

Topnostni produkt – K_{sp}

Konstanta ravnotežja:

$$K_{eq} = \frac{[Ag^+]_{(aq)} [Cl^-]_{(aq)}}{[AgCl]_{(s)}}$$

V ravnotežju je raztopina nasičena s srebrovimi in kloridnimi ioni.

Pri teh pogojih je v raztopini tudi nekaj trdnega AgCl.

V enačbah kemijskih ravnotežij zapišemo za aktivnost trdne faze (AgCl) 1.

Topnostni produkt- Primer (1)

Izračunajte topnost AgCl v vodi pri 20°C in jo izrazite v g/100ml ($K_{sp} = [Ag^+].[Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-10}$)

Iz ravnotežja (kemijska reakcija) sledi:

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

$$1,0 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

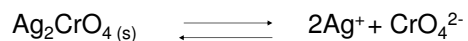
$$[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{topnost AgCl: } 1 \cdot 10^{-5} \times 0,1 \text{ L} \times 143,32 \text{ g/mol} = 1,43 \times 10^{-4} \text{ g/100ml}$$

Topnostni produkt- Primer (2)

Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov, v 0,01 M natrijevem kromatu!

$$(K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-12})$$



Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

$$K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{CrO}_4^-] \text{ (iz Ag}_2\text{CrO}_4) + [\text{CrO}_4^-] \text{ (iz Na}_2\text{CrO}_4)$$

Glede na majhno topnost, lahko smatramo, da je $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (iz Ag_2CrO_4) zanemarljiva

Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

Sledi:

$$K_{sp} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^-] = 0,01 \text{ M}$$

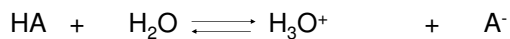
$$[\text{Ag}^+] = (K_{sp}/[\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$$

predpostavka je bila upravičena

Disociacija šibkih kislin in baz

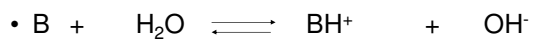
Šibke kisline:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Disociacija šibkih kislin in baz

- Šibke baze



$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Disociacija šibkih kislin (primer)

Izračunajte pH 0,1M raztopine šibke kisline s konstanto disociacije $2,24 \cdot 10^{-5}$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 2,24 \cdot 10^{-5}$$

Lahko zapišemo $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

$[\text{HA}] = 0,1 \text{ M} - [\text{H}_3\text{O}^+]$

iščemo $[\text{H}_3\text{O}^+] = X$

Disociacija šibkih kislin (primer), nadalj.

$$K_A = 2,24 \cdot 10^{-5} = X^2 / (0,1 - X)$$

Po preureditvi:

$$X^2 + 2,24 \cdot 10^{-5} X - 2,24 \cdot 10^{-5} = 0$$

Lahko rešimo kvadratno enačbo ali predpostavimo, da je množina disociirane kisline glede na nedisociirano zanemarljiva.

Disociacija šibkih kislin (primer), nadalj.

V tem primeru je

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = X = (2,24 \cdot 10^{-5} \times 0,1)^{1/2} \\ = 0,0015\text{M}; \quad \text{pH} = 2,82$$

Pri rešitvi kvadratne enačbe dobimo:

$$X = 0,00149 \text{ M}; \quad \text{pH} = 2,82$$

(V tem primeru ni bistvene razlike med obema postopkoma)

Disociacija šibkih kislin in baz

Pomni:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

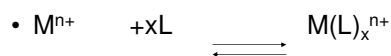
$$\text{pK}_A + \text{pK}_b = \text{pK}_w = 14$$

K_A uporabimo, če izračune pričenjamo s kislino (konjugirano kislino)

K_b pa v primeru baze (konjugirane baze)

Z zgornjimi zvezami lahko prevedemo pH v pOH ali K_A v K_b

Nastanek kompleksov

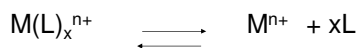


• Tvorbena konstanta

$$K_f = \frac{[\text{M}(\text{L})_x^{n+}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{L}]^x}$$

Nastanek kompleksov

Če študiramo razpad kompleksa, lahko zapišemo tudi konstanto razpada (nestabilnosti)

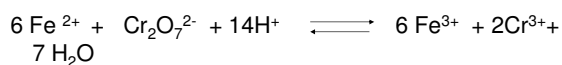


$$K_D = \frac{[M^{n+}][L]^x}{[M(L)_x^{n+}]}$$

Zveza med K_f in K_d : $K_D = 1/K_f$

Oksidacijsko redukcijska ravnotežja

REDOX sistemi



Podrobnosti teh ravnotežij bomo obravnavali kasneje

Ravnotežja

Do sedaj smo obravnavali kemijska ravnotežja, ki so pomembna v analizni kemiji.

Primeri so obravnavali preproste sisteme, pri katerih smo upoštevali le eno ravnotežje.

V raztopinah pa je navadno prisotnih več vrst hkrati, zato med njimi nastopajo različna ravnotežja, ki jih moramo obravnavati kompleksno.

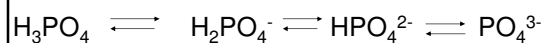
Postopna ravnotežja

Mnoga ravnotežja lahko obravnavamo v korakih.
Za vsak korak lahko zapišemo samostojen izraz
za ravnotežje z ustrežno konstanto

Primeri disociacija poliprotičnih kislin,
nastanek kompleksov, ki vsebujejo več ligandov...

Postopna ravnotežja

Primer:



Postopna ravnotežja

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{A3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Postopna ravnotežja (primer)

pH 1,0 M fosforne kisline uravnamo na 7,0.

Izračunajte koncentracije posameznih zvrsti v raztopini!

$$K_{A1} = 7,5 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{A3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

$$[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

Prvi korak:

$$\frac{K_{A1}}{[H_3O^+]} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad \frac{K_{A2}}{[H_3O^+]} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \frac{K_{A3}}{[H_3O^+]} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Nato izračunamo relativne množine posameznih zvrsti

Postopna ravnotežja (primer), nadalj.

$$\frac{7,5 \cdot 10^{-2}}{10^{-7}} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 750000$$

$$\frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0,62$$

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-13}}{10^{-7}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-6}$$

Postopna ravnotežja (primer),
nadalj.

Izrazi kažejo, da sta pri teh pogojih
(pH=7) pomembni obliki H_2PO_4^- in HPO_4^{2-}

Celotna koncentracija fosfata: 1,0 M torej sledi:
 $1,0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$
(Masna bilanca)

Če upoštevamo poenostavitev:
 $1,0 = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Postopna ravnotežja (primer),
nadalj.

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,62$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$1,0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 0,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,62 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,0/1,62 = 0,617\text{M}$$

TOPNOST OBORIN

- *kvalitativna analiza*
- *ločevanje komponent (separiranja)*
- *gravimetrična analiza*
- *titrimetrične določitve (obarjalne titracije)*

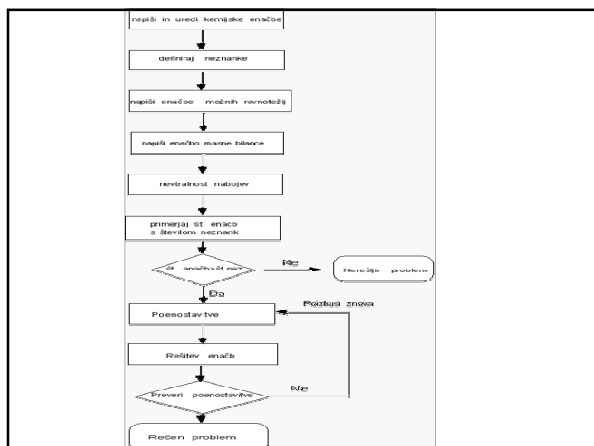
Ravnotežja

Stopnje pri reševanju kompleksnih ravnotežnih sistemov:

- Definirajmo količine, ki jih za nek sistem poznamo
- Definirajmo problem
- S kemijskimi reakcijami opišemo vsa možna ravnotežja

Ravnotežja sistematični pristop

- Zapišemo vse možne ravnotežne enačbe in upoštevamo značilne konstante
- Zapišemo masno bilanco
- Zapišemo enačbo nevtralnosti (bilanca nabojev)
- Določimo neznanke
- Rešimo sistem



Ravnotežja

Stopnje pri reševanju problema

- Masna bilanca in bilanca nabojev sta navadno najtežji del postopka
- Masna bilanca povezuje koncentracije različnih kemijskih zvrsti v raztopini

Ravnotežja

- Primer masne bilance:

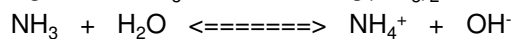
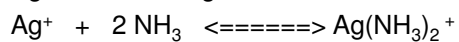
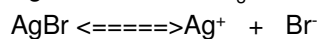
1M H₃PO₄

Masna bilanca:

$$1,0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Ravnotežja

AgBr v 0,010 M NH₃



- MASNA BILANCA:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-]$$

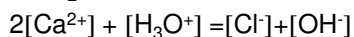
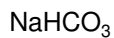
$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01$$

Ravnotežja

Bilanca nabojev- enačba elektronevtralnosti:

- Število molov (vsota) pozitivnih nabojev mora biti enaka številu molov negativnih nabojev:

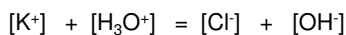
Primeri:



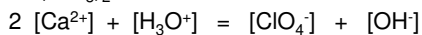
Ravnotežja

- ELEKTRONEVTRALNOST

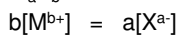
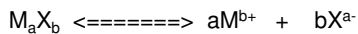
KCl:



$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$:



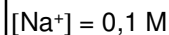
Splošno:



Primeri izračuna ravnotežij: (Prvi primer)

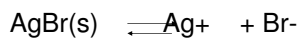
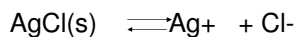
Izračunajte koncentracijo Ag^+ ionov, če nekaj trdnega AgCl dodamo v raztopino 0,1 M NaBr (Slabo topna substanca v stiku z anionom, ki tvori s srebrovimi ioni oborino)

Poznamo:



Želimo izračunati $[\text{Ag}^+]$!

- Ravnotežja:



- Konstante

$$K_{\text{sp AgBr}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{\text{sp AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

V raztopini imamo 4 zvrsti:

Na⁺, Ag⁺, Cl⁻ in Br⁻

Koncentracija Na⁺ se ne spreminja zaradi morebitnih reakcij, torej ostane 0,1M.

Imamo 3 neznanke in 2 algebrski enačbi:

Upoštevati moramo še masni bilanci in bilanco nabojev:

Vsak srebrov ion v raztopino daje kloridni ion.

Nekaj srebra se obarja kot AgBr!

Elektronevtralnost:

Naboj sistema mora biti enak 0!

$$[\text{Na}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

Imamo torej 3 enačbe s tremi neznanakami.
Sistem je matematično rešljiv!

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

Br- in Cl- izrazimo s pomočjo K_{sp} :

$$[\text{Br}^-] = K_{sp\text{AgBr}}/[\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{sp\text{AgCl}}/[\text{Ag}^+]$$

sledi:

$$0,1 + [\text{Ag}^+] = K_{sp\text{AgCl}}/[\text{Ag}^+] + K_{sp\text{AgBr}}/[\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = -0,1 [\text{Ag}^+] + K_{sp\text{AgCl}} + K_{sp\text{AgBr}}$$

Kvadratna enačba:

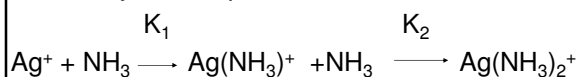
$$X^2 + 0,1 X - 1,805 \times 10^{-10} = 0$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,81 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Primeri izračuna ravnotežij: (Drugi primer)

- Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov v 1,000 M NH_3 , če je v raztopini 0,1 molov srebrovega nitrata! (Predpostavimo, da je koncentracija NH_4^+ ionov glede na NH_3 zanemarljiva!)

Ravnotežja v raztopini:



- Konstante ravnotežja:

$$K_1 = 2,23 \times 10^3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = 6,90 \times 10^3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

2 enačbi, 4 neznanke!

$[\text{Ag}^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, $[\text{NH}_3]$

Masna bilanca, Elektronevtralnost!

Masna bilanca:

Celotna koncentracija srebrovih zvrsti mora biti 0,1 M torej sledi:

$$0,1 = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Masno bilanco lahko izrazimo tudi z amoniakom:

$$[\text{NH}_3] = 1 - [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] - 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

(Vsaka kompleksna zvrst zmanjša prvotno koncentracijo amoniaka!)

Na osnovi ravnotežnih konstant K_1 in K_2 lahko sklepamo, da bomo imeli za vsak mol $[\text{Ag}^+]$ 2340 molov $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ in 6900 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ za vsak $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$

Torej je praktično vse srebro prisotno v raztopini v obliki $[Ag(NH_3)_2^+]$

Masna bilanca:

$$0,1 = [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[NH_3] = 1 - 2 [Ag(NH_3)_2^+] = 0,8$$

Tako poznamo koncentraciji dveh zvrsti. Ostali lahko izračunamo iz enačb ustreznih ravnotežij.

• Rešitev:

$$[Ag(NH_3)^+] = [Ag(NH_3)_2^+] / 6,90 \cdot 10^3 [NH_3] =$$

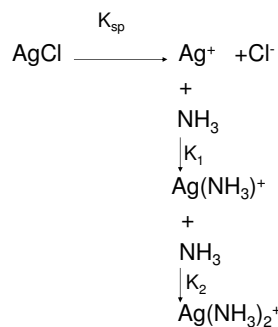
$$= 0,1 / (6,90 \times 10^3 \times 0,8) = 1,84 \times 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = [Ag(NH_3)^+] / 2,34 \times 10^3 [NH_3] =$$

$$= 1,84 \times 10^{-5} / (2,34 \times 10^3 \times 0,8) = 9,82 \times 10^{-9}$$

Primeri izračuna ravnotežij: (Tretji primer)

• Izračunajte topnost AgCl v 1 M amoniaku!



Ravnotežne konstante:

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl]^- = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_1 = 2,23 \cdot 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \quad K_2 = 6,90 \cdot 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

Iz prejšnjega primera lahko vidimo, da bo srebro v raztopini pretežno v obliki diamino kompleksa!

Enačbi za nastanek kompleksa lahko množimo

Bilanca mas ali elektronevtralnost:

$$[Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

ali

$$[NH_3] = 1 - 2 [Ag(NH_3)_2^+]$$

Ker je srebro pretežno v obliki $[Ag(NH_3)_2^+]$, lahko zapišemo:

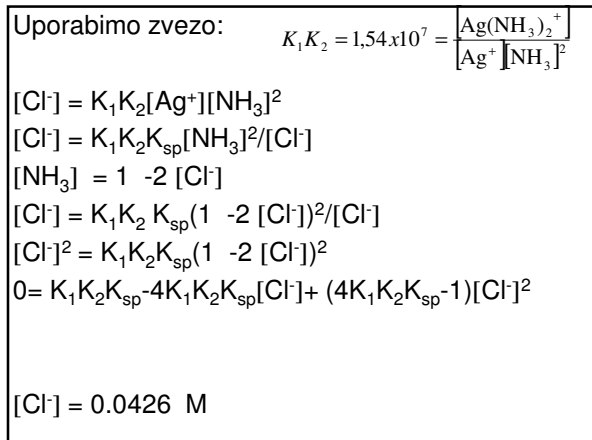
$$[NH_3] = 1 - 2 [Cl^-]$$

Topnost AgCl lahko izrazimo s $[Cl^-]$!

$$[Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Spet upoštevamo, da je vso srebro v obliki amino kompleks

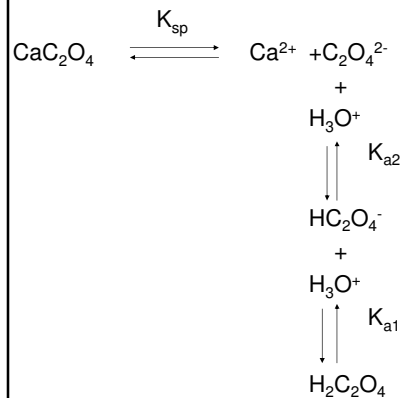
$$[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$$



Primeri izračuna ravnotežij: (Četrti primer)

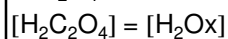
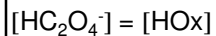
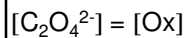
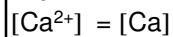
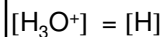
Izračunajte topnost kalcijevega oksalata pri pH 4!

Ravnotežja:



Topnost določimo s koncentracija $[\text{Ca}^{2+}]$!

Zaradi poenostavitve uporabimo simbole:



Ravnotežne konstante:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}][\text{Ox}] = 1,6 \times 10^{-8}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}][\text{HOx}]}{[\text{H}_2\text{Ox}]} = 8,8 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}][\text{Ox}]}{[\text{HOx}]} = 5,1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}] = 1,0 \times 10^{-4}$$

Koncentracija kalcija mora biti enaka vsoti koncentracij vseh oksalatnih oblik:

$$[\text{Ca}] = [\text{Ox}] + [\text{HOx}] + [\text{H}_2\text{Ox}]$$

Upoštevamo nekatere poenostavitve:

Oksalatne zvrsti:

$$\frac{K_{a1}}{[\text{H}]} = \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}_2\text{Ox}]} = 880 \quad \frac{K_{a2}}{[\text{H}]} = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{HOx}]} = 0,51$$

Pri pH 4 lahko predpostanimo, da je koncentracija $[\text{H}_2\text{Ox}]$ zanemarljiva.

HOx in Ox sta praktično v razmerju 2:1

Masna bilanca:

$$[\text{Ca}] = [\text{HOx}] + [\text{Ox}]$$

Rešitev:

Kot parameter rešitve izberemo Ca, ki bo tudi merilo topnosti kalcijevega oksalata!

$$[\text{Ca}] = [\text{HOx}] + [\text{Ox}]$$

$$[\text{Ox}] = K_{\text{sp}}/[\text{Ca}]$$

$$[\text{HOx}] = [\text{Ox}][\text{H}]/K_{\text{a2}} = 1,96 [\text{Ox}]$$

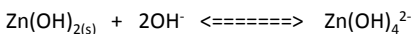
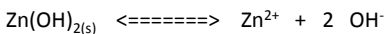
$$[\text{Ca}] = 1,96 [\text{Ox}] + [\text{Ox}] = 2,96 [\text{Ox}] = 2,96 K_{\text{sp}}/[\text{Ca}]$$

$$[\text{Ca}]^2 = 2,96 \times K_{\text{sp}} \quad [\text{Ca}] = 2,18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Primer št. 5: Vpliv nastanka kompleksov na topnost oborin

Zn(OH)₂: Pri kakšni koncentraciji OH⁻ je topnost najmanjša?

1) RAVNOTEŽJA



2) TOPNOST (s): $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$

3) Ravnotežne konstante:

$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-17}$$

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 0,13$$

4) REŠITEV

$$s = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} + K_f [\text{OH}^-]^2$$

$$0 = \frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = -\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K_f [\text{OH}^-] \quad \frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} = 2K_f [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[4]{\frac{2K_{sp}}{2K_f}} = \sqrt[4]{\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{0,13}} = 9,8 \cdot 10^{-5}$$
