

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu**

Seminar 08

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II

Ravnoteže u otopinama elektrolita 1

**dr. sc. Biserka Tkalčec
dr. sc. Lidija Furač**

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - uvod

ELEKTROLITI: tvari koje u otopinama disociraju na ione



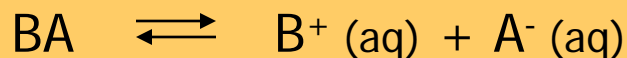
OTOPINE KISELINA, BAZA I SOLI



OTOPINE ELEKTROLITA

JAKI ELEKTROLITI : **potpuno disociraju na ione**, dobri vodiči el. struje (npr. HCl, HNO₃, KCl, Na₂SO₄)

SLABI ELEKTROLITI : **djelomočno disociraju na ione**, nedisocirane molekule BA su u ravnoteži s hidratiziranim ionima B⁺ i A⁻



KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - uvod

Ravnoteže u vodenim otopinama elektrolita:

- 1) ravnoteže u otopinama jakih i slabih kiselina i baza
- 2) ravnoteže u otopinama soli - hidroliza
- 3) ravnoteže u otopinama kompleksa
- 4) ravnoteža između otopine i neotopljenog kristala
- 5) redoks ravnoteže

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - uvod

Općeniti prikaz ravnotežne reakcije disocijacije: $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$



Konstanta ravnoteže prikazane reakcije:



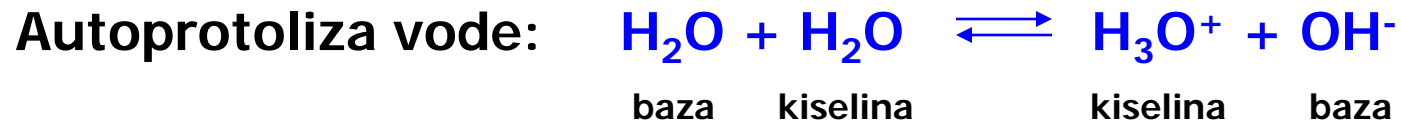
$$K_c = \frac{[B^+][A^-]}{[AB]}$$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - K_w

VODENE OTOPINE

1) Ionski produkt vode

Amfoterni karakter vode



Konstanta autoprotolize vode:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – K_w

Voda vrlo slabo disocira – vrlo slabi elektrolit



[] = oznaka za ravnotežnu koncentraciju tvari
 $c()$ = oznaka za ukupnu koncentraciju tvari

U razrijeđenim vodenim otopinama je voda u velikom suvišku s obzirom na otopljenu tvar (tvari)



KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - K_w

Pri 25 °C:

$$\left. \begin{array}{l} \rho(\text{H}_2\text{O})_{25^\circ\text{C}} = 997,0479 \text{ g/L} \\ V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ L} \end{array} \right\} m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \times V$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \times V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{997,0479 \text{ g/L} \times 1 \text{ L}}{18,0153 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}} = 55,3445 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,265 \times 10^{-18}$$

$$K_c \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 3,265 \times 10^{-18} \cdot 55,3445^2 \text{ M}^2 = 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II- pH

Pri 25 °C:

potpuno čista voda : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$

U svim vodenim otopinama:

$[H^+] > 10^{-7} \text{ M}$  KISELA OTOPINA

$[H^+] < 10^{-7} \text{ M}$  LUŽNATA OTOPINA

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - pH

SÖRENSEN :

$$[\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = -\log (\sum \text{H}^+) / \text{mol dm}^{-3}$$

analogno:

$$\text{pOH} = -\log (\sum \text{OH}^-) / \text{mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

Pri 25 °C:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

Za $c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ \Rightarrow $2 < \text{pH} < 12$ je mjerljiv

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – aktivitet iona

AKTIVITET IONA

N. Lewis : \longrightarrow

$$a_c(\text{B}) = y_{\text{B}} \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c^0} = y_{\text{B}} \cdot \frac{c_{\text{B}}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

a_c \longrightarrow relativni aktivitet tvari (jedinke) **B**

y_{B} \longrightarrow koeficijent aktiviteta tvari (jedinke) **B**

c_{B} \longrightarrow koncentracija tvari (jedinke) **B**

c^0 \longrightarrow standardna koncentracija referentne otopine = 1 mol dm⁻³

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - aktivitet iona

Vrijednosti koeficijenta aktiviteta za **monovalentne i divalentne ione u otopinama jakih** (pravih) **elektrolita** (npr. KCl, KNO₃, HCl; ZnSO₄) :

c (ion)	γ (ion)	
	monovalentni	divalentni
0,1 M	0,80	0,15
0.01 M	0.90	0,39
0,001 M	0,96	0,73
<0,001 M	1,00	

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - aktivitet iona

Jaki elektroliti \longrightarrow P. Debye, E. Hückel (**25 °C**), ako je **c (ion) < 0.01 M**:

$$\log y_i = -0,5 \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{\frac{I_c}{\text{mol dm}^{-3}}}$$

$$I_c = \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$z_+, z_- \dots z_i$ \longrightarrow naboj kationa i aniona

I_c \longrightarrow ionska jakost otopine (na temelju koncentracija)

c_i \longrightarrow koncentracija pojedinog kationa, odn. aniona u otopini

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - aktivitet iona

Ravnotežna reakcija : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

Termodinamička konstanta ravnoteže :

$$K = f(T) = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}}$$

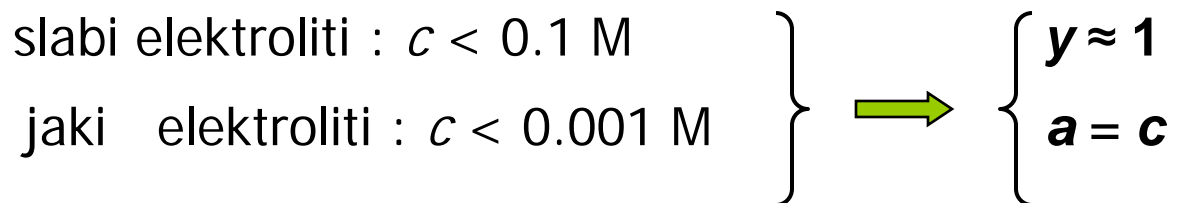
Koncentracijska konstanta ravnoteže :

$$K_c = f(T, c) = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$K_c \neq K$, jer aktivitet iona ovisi o koncentraciji

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - aktivitet iona

$K_c = f(T) \approx K$... **samo za vrlo, vrlo razrijeđene otopine:**



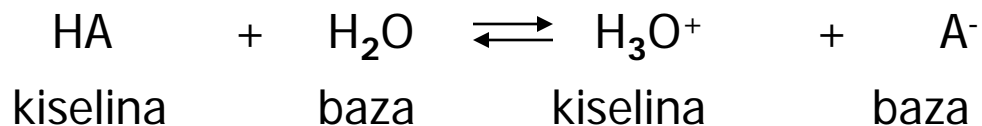
ILI

uz stalnu veliku ionsku jakost otopine, što se postiže dodatkom u otopinu "indiferentnog elektrolita" (ne učestvuje u ravnotežnoj reakciji) u koncentraciji puno većoj od koncentracije sudionika promatrane ravnotežne reakcije, npr. $c(\text{NaClO}_4) = 2 \text{ M}$. Tada ionsku jakost određuje taj elektrolit, pa se aktiviteti iona u promatranoj ravnotežnoj reakciji mogu smatrati konstantnima, bez obzira na promjenu njihove koncentracije (ali u dozvoljenim granicama).

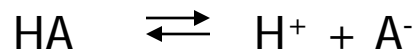
Samo tada se smije u izraz za konstantu ravnoteže uvrstiti koncentracija vrsta, umjesto njihova aktiviteta.

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - kiseline

1) VODENE OTOPINE MONOPROTONSKIH KISELINA



ili skraćeno,



$$K'_K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$



$$K'_K[\text{H}_2\text{O}] = K_K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Jer je koncentracije vode konstantna

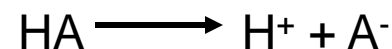


Konstanta ionizacije kiseline

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - jake kiseline

a) jake kiseline:

potpuno disocirane



$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

$$c(\text{kis.}) = c(\text{H}^+)$$

1.) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log c(\text{kis.})$ \longrightarrow ako je $y = 1$ ($c < 0.001$)

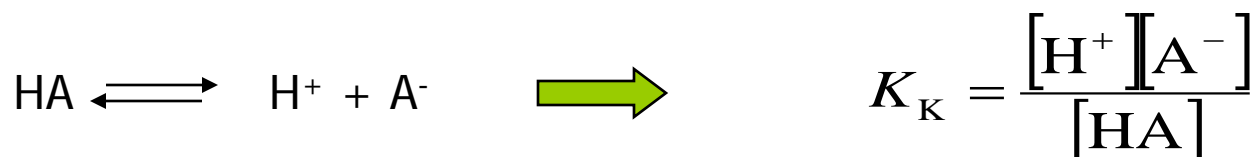
2.) $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log y \cdot c(\text{kis.})$ \longrightarrow ako je $y < 1$ ($c < 0.1 \text{ M}$ i $c > 0.001 \text{ M}$)

• Primjer računa za vrlo, vrlo razrijeđenu otopinu HCl, $c(\text{HCl}) = 10^{-8} \text{ M}$, kada se disocijacija vode ne smije zanemariti (seminarski zadatak).

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - slabe kiseline

b) slabe kiseline:

djelomično disocirane



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c \text{ (ionizirane kiseline)}$$

$[\text{HA}]$ = ravnotežna koncentracija neionizirane kiseline

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &= c \text{ (kiseline)}_{\text{ukupna}} - c \text{ (kiseline)}_{\text{ionizirana}} \\ &= c \text{ (kiseline)}_{\text{ukupna}} - [\text{A}^-] \quad \text{tj. } [\text{H}^+] \end{aligned}$$



$$K_{\text{K}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{kiseline})_{\text{ukupna}} - [\text{H}^+]}$$



pH



KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – slabe kiseline

Računanje pH slabe kiseline

1.) bez aproksimacije:

$$[\text{H}^+]^2 + K_K \cdot [\text{H}^+] - K_K \cdot c(\text{HA}) = 0 \quad \longrightarrow \quad [\text{H}^+] \quad \longrightarrow \quad \text{pH}$$

2.) aproksimativno:

HA je slabo disocirana, pa se uz približni uvjet, $c(\text{HA}) > 10^{-2} \text{ M}$, $K(\text{HA}) < 10^{-3} \text{ M}$ može smatrati:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$$

$$[\text{HA}] \approx c(\text{HA})$$

$$\longrightarrow K_K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{HA})} \longrightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_K \cdot c(\text{HA})}$$

Kriterij procjene:

1. stupanj ionizacije, $a > 3 \%$ \longrightarrow račun bez aproksimacije

2. stupanj ionizacije, $a \leq 3 \%$ \longrightarrow aproksimativni račun

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - stupanj ionizacije

Stupanj ionizacije, α :

$$\alpha = \frac{c(\text{HA})_{\text{ionizirano}}}{c(\text{HA})_{\text{ukupno}}} = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{HA})_{\text{ukupno}}} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}^+] = \alpha \cdot c(\text{HA})_{\text{ukupno}}$$

1.) bez aproksimacije:

$$K_{\text{K}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{HA})_{\text{ukupna}} - [\text{H}^+]} = \frac{\alpha^2 c^2(\text{HA})_{\text{ukupna}}}{c(\text{HA})_{\text{ukupna}} - \alpha c(\text{HA})_{\text{ukupna}}} = \frac{\alpha^2 c(\text{HA})_{\text{ukupna}}}{1 - \alpha}$$

2.) aproksimativno:

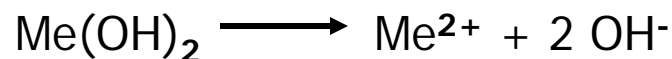
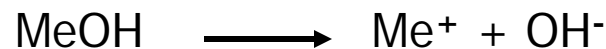
$$K_{\text{K}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{HA})_{\text{ukupna}}} = \frac{\alpha^2 c^2(\text{HA})_{\text{ukupna}}}{c(\text{HA})_{\text{ukupna}}} = \alpha^2 c(\text{HA})_{\text{ukupna}}$$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – jake baze

a) jake baze:

Hidroksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, osim $\text{Be}(\text{OH})_2$

potpuno disocirane



$$c(\text{OH}^-) = c(\text{baza})$$
$$c(\text{OH}^-) = 2 c(\text{baza})$$

1.) $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log c(\text{baza}); -\log 2c(\text{baza}) \longrightarrow y = 1 (c < 0.001)$

2.) $\text{pOH} = -\log a(\text{OH}^-) = -\log y \cdot c(\text{baza}); -\log 2y \cdot c(\text{baza}) \longrightarrow y < 1 (c < 0.1 \text{ M i } c > 0.001 \text{ M})$

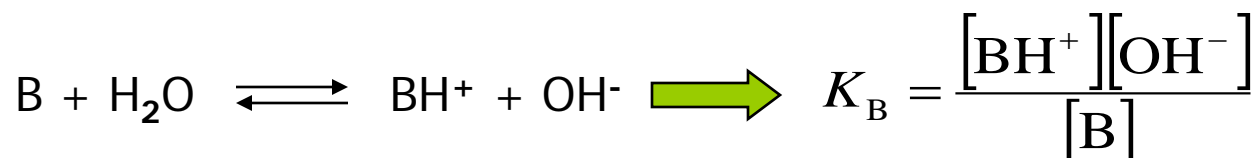
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - slabe baze

b) slabe baze:

djelomično disocirane



$$[BH^+] = [OH^-] = c \text{ (ionizirana baza)}$$

[B] = ravnotežna koncentracija neionizirane baze

$$\begin{aligned} [B] &= c(\text{baza})_{\text{ukupna}} - c(\text{baza})_{\text{ionizirana}} \\ &= c(\text{baza})_{\text{ukupna}} - [BH^+] \quad \text{tj. } [OH^-] \end{aligned}$$



$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{c(\text{baze})_{\text{ukupna}} - [OH^-]}$$



pOH



KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – slabe baze

Računanje pH slabe baze

1.) bez aproksimacije: $[\text{OH}^-]^2 + K_B \cdot [\text{OH}^-] - K_B \cdot c(\text{B}) = 0 \Rightarrow [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} \Rightarrow \text{pH}$

2.) aproksimativno: B je slabo disocirana, pa se uz približni uvjet, $c(\text{B}) > 10^{-2} \text{ M}$, $K(\text{B}) < 10^{-3} \text{ M}$ može smatrati:

$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$
 $[\text{B}] \approx c(\text{B})$ $\Rightarrow K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{B})} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c(\text{B})} \Rightarrow \text{pH}$

Kriterij procjene:

1. stupanj ionizacije, $a > 3 \%$ \Rightarrow račun bez aproksimacije
2. stupanj ionizacija, $a \leq 3 \%$ \Rightarrow aproksimativni račun

KEMIJSKA RAVNOTEŽA II - stupanj ionizacije

Stupanj ionizacije, α :

$$\alpha = \frac{c(\text{B})_{\text{ionizirana}}}{c(\text{B})_{\text{ukupna}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{c(\text{B})_{\text{ukupna}}} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c(\text{B})_{\text{ukupna}}$$

1.) bez aproksimacije:

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{B})_{\text{ukupna}} - [\text{OH}^-]} = \frac{\alpha^2 c^2(\text{B})_{\text{ukupna}}}{c(\text{B})_{\text{ukupna}} - \alpha c(\text{B})_{\text{ukupna}}} = \frac{\alpha^2 c(\text{B})_{\text{ukupna}}}{1 - \alpha}$$

2.) aproksimativno:

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{B})_{\text{ukupna}}} = \frac{\alpha^2 c^2(\text{B})_{\text{ukupna}}}{c(\text{B})_{\text{ukupna}}} = \alpha^2 c(\text{B})_{\text{ukupna}}$$

Domaća zadaća

1. M. Sikirica, Stehiometrija:

zadatci: 10.15.; 10.16.; 10.9.; 10.51.; 10.52.

2. I. Filipović, Opća i anorganska kemija I:

zadatak: 9.3.18.

3. Izračunajte pH vodene otopine klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 10^{-7} \text{ M}$.

R: $\text{pH} = 6,79$

4. **a)** U vodenoj otopini natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ M}$ izmjerena vrijednost pH otopine je, $\text{pH} = 11,66$. Izračunajte koeficijent aktiviteta otopine.

b) Volumen od 5 mL te otopine otpipetiran je u odmjernu tikvicu od 250 mL te je tikvica nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Izračunajte pH tako pripremljene otopine natrijeva hidroksida. **c)** Koliki je koeficijent aktiviteta hidroksidnog aniona u pripremljenoj otopini? **Obrazložite!**

R: **a)** $y = 0,92$; **b)** $\text{pH} = 10$. **c)** zaključite sami

5. U vodenoj otopini klorovodične kiseline izračunati pH otopine iznosi, $\text{pH} = 1,80$, a izmjereni pH otopine je, $\text{pH} = 1,85$. Izračunajte **a)** koncentraciju klorovodične kiseline u otopini; **b)** koeficijent aktiviteta vodikovog iona u otopini.

R: **a)** $c(\text{HCl}) = 0,0158 \text{ M}$; **b)** $y = 0,89$

Domaća zadaća - nastavak

6. U tikvici volumena 1 L je u nešto destilirane vode otopljena točno izvagana masa barijeva hidroksida oktahidrata, nakon čega je tikvica nadopunjena destiliranom vodom do oznake. U dobivenoj otopini je izmjeren $\text{pH} = 12,07$.
a) Izračunajte koncentraciju otopine barijeva hidroksida, ako je koeficijent aktivitet hidroksidnog iona u otopini, $\gamma = 0,58$. **b)** Izračunajte masu barijeva hidroksida oktahidrata koju ste otopili za pripremu zadane otopine.

R: **a)** $c((\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,01 \text{ M}$; **b)** $m((\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}) = 3,153 \text{ g}$

7. U otopini octene kiseline izmjeren je $\text{pH} = 3,5$. Konstanta ionizacije octene kiseline je, $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Izračunajte **a)** ravnotežnu koncentraciju OH^- i CH_3COO^- iona, **b)** ravnotežnu koncentraciju neionizirane kiseline i ukupnu množinsku koncentraciju kiseline u otopini, **c)** stupanj ionizacije kiseline u otopini.

R: **a)** $[\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ M}$; **b)** $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; **c)** $\alpha = 5,4 \%$

8. Stupanj ionizacije kloroctene kiseline u vodenoj otopini, $c(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0,0521 \text{ M}$, iznosi, $\alpha = 15 \%$. Izračunajte **a)** pH otopine, **b)** koncentraciju neionizirane kiseline i **c)** konstantu ionizacije kiseline.

R: **a)** $\text{pH} = 2,1$; **b)** $0,0443 \text{ M}$; **c)** $K_K = 1,379 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Domaća zadaća - nastavak

9. Izračunajte volumen vode koju treba dodati u $0,5 \text{ dm}^3$ vodene otopine amonijaka, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ M}$, da bi se stupanj ionizacije kiseline u otopini udvostručio. $K(\text{NH}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

R: $V(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ L}$

10. Izračunajte množinsku koncentraciju mravlje kiseline u vodenoj otopini, ako je stupanj ionizacije mravlje kiseline u otopini jednak stupnju ionizacije dušikaste kiseline u otopini u kojoj je masena koncentracija dušikaste kiseline, $\gamma(\text{HNO}_2) = 0,5076 \text{ g dm}^{-3}$. $K(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $K(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

R: $c(\text{HCOOH}) = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

11. **A)** U nekoj vodenoj otopini u kojoj je koncentracija amonijaka, $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ M}$, izmjeren je $\text{pH} = 14$. Izračunajte **a)** ravnotežnu koncentraciju amonijeva iona u otopini **b)** stupanj ionizacije amonijaka u otopini. $K(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

B) Koliki će biti **a)** pH otopine **b)** ravnotežna koncentracija amonijeva iona i **c)** stupanj ionizacije amonijaka, ako otopina sadrži samo amonijak jednake koncentracije od 2 M ?

R: A) a) $[\text{NH}_4^+] = 36 \text{ } \mu\text{mol/L}$; **b)** $\alpha = 0,0018 \%$; **B) a)** $\text{pH} = 11,74$; **b)** $[\text{NH}_4^+] = 6 \text{ mmol/L}$; **c)** $\alpha = 0,3 \%$