

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

**Seminar 09**

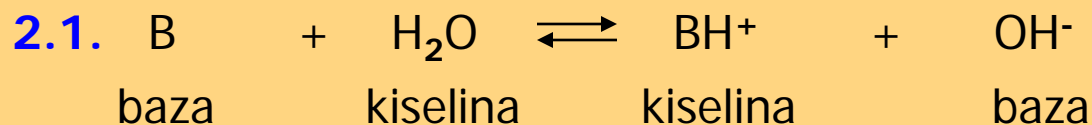
# **KEMIJSKA RAVNOTEŽA II**

**Ravnoteže u otopinama elektrolita 2**

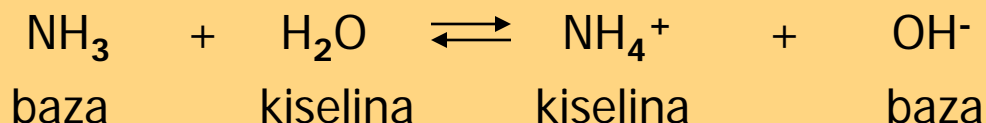
**dr. sc. Biserka Tkalčec  
dr. sc. Lidija Furač**

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II

## KONJUGIRANE KISELINE I BAZE U VODENOJ OTOPINI



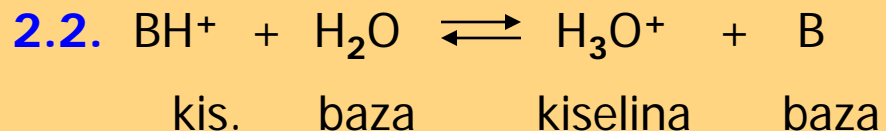
← općenito



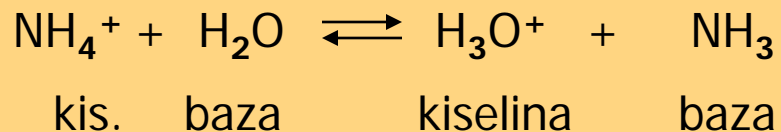
← primjer

**BH<sup>+</sup> = konjugirana kiselina baze B**

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = konjugirana kiselina baze NH<sub>3</sub>**



← općenito



← primjer

**B = konjugirana baza kiseline BH<sup>+</sup>**

**NH<sub>3</sub> = konjugirana baza kiseline NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II

a) konstanta ravnoteže 2.1. = konstanta ionizacije konjugirane baze B

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

b) konstanta ravnoteže 2.2 = konstanta ionizacije konjugirane kiseline BH<sup>+</sup>

$$K_K = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{BH}^+]}$$

$$K_B = \frac{K_w}{K_K}$$

Konstanta konjugirane baze

$$K_K = \frac{K_w}{K_B}$$

Konstanta konjugirane kiseline

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

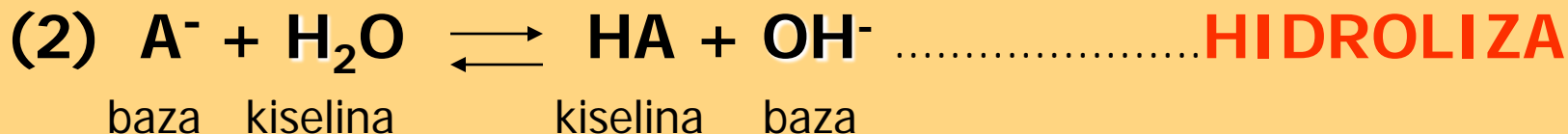
## 1. Vodene otopine soli, dobivene neutralizacijom jakih baza i slabih kiselina

(1)  $\text{MeA} \rightarrow \text{Me}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$  .....potpuna disocijacija, jer je sol (ionski spoj)

-  $\text{A}^-$  = konjugirana baza slabe kiseline i **jača** baza od vode



voda se ponaša kao kiselina, tj. protondonor



Iz (1)..... $c(\text{A}^-) = c(\text{MeA})$

Iz (2).....  $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$ .....jer je omjer stehiometrijskih koeficijenata = 1 : 1

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

- konstanta hidrolize,  $K_h$  (ravnoteža (2)):

$$K_h = K_B = \frac{K_w}{K_{HA}} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c(A^-) - [OH^-]}$$



1.) bez aproksimacije:  $[OH^-]^2 + K_h \cdot [OH^-] - K_h \cdot c(A^-) = 0 \Rightarrow [OH^-] \Rightarrow pOH \Rightarrow pH$

2.) aproksimativno:

$[OH^-] = [HA] \ll [A^-]$   
 $[A^-] \approx c(A^-) = c(\text{MeA}) \Rightarrow K_h = \frac{[OH^-]^2}{c(A^-)} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_h \cdot c(\text{MeA})} \Rightarrow pOH \Rightarrow pH$

## Kriterij procjene:

1. stupanj hidrolize,  $a_h > 3\%$

račun bez aproksimacije

2. stupanj hidrolize,  $a_h \leq 3\%$

aproksimativni račun

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

- stupanj hidrolize,  $\alpha$ :

$$\alpha_h = \frac{c(A^-)_{\text{hidrolizirano}}}{c(A^-)} = \frac{[OH^-]}{c(\text{MeA})}$$

- napomena: Pri računu obratiti pažnju na dvovalentne soli,  $\text{MeA}_2$ , u kojima je  $c(A^-) = 2 c(\text{MeA}_2)$ , npr.  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  !!

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

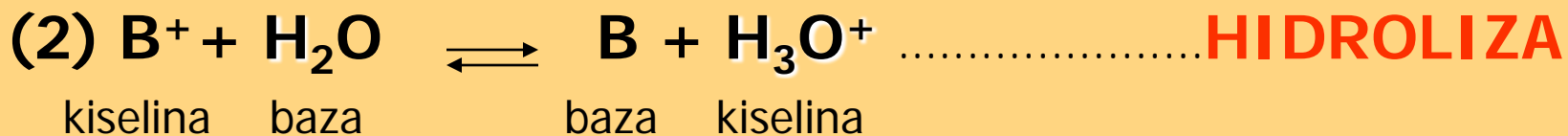
## 2. Vodene otopine soli, dobivene neutralizacijom jakih kiselina i slabih baza

(1)  $BA \rightarrow B^+(aq) + A^-(aq)$  .....potpuna disocijacija, jer je sol (ionski spoj)

$B^+$  = konjugirana kiselina slabe baze i **jača** kiselina od vode



voda se ponaša kao baza, tj. protonakceptor



Iz (1)..... $c(B^+) = c(BA)$

Iz (2).....  $[H_3O^+] = [H^+] = [B]$ ...jer je omjer stehiometrijskih koeficijenata = 1 : 1

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

- konstanta hidrolize,  $K_h$  (ravnoteža (2)):

$$K_h = K_K = \frac{K_w}{K_B} = \frac{[B][H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{c(B^+) - [H^+]}$$



1.) bez aproksimacije:  $[H^+]^2 + K_h \cdot [H^+] - K_h \cdot c(B^+) = 0 \longrightarrow [H^+] \longrightarrow \text{pH}$

2.) aproksimativno:

$[H^+] = [B] \ll [B^+]$   
 $[B^+] \approx c(B^+) = c(BA) \longrightarrow K_h = \frac{[H^+]^2}{c(B^+)} \longrightarrow [H^+] = \sqrt{K_h \cdot c(BA)} \longrightarrow \text{pH}$

## Kriterij procjene:

1. stupanj hidrolize,  $a_h > 3\%$

račun bez aproksimacije

2. stupanj hidrolize,  $a_h \leq 3\%$

aproksimativni račun



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – hidroliza soli

- stupanj hidrolize,  $\alpha$ :

$$\alpha_h = \frac{c(\text{B}^+)_{\text{hidrolizirano}}}{c(\text{B}^+)} = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{BA})}$$

- napomena: Pri računu obratiti pažnju na dvovalentne soli,  $\text{B}_2\text{A}$ , u kojima je  $c(\text{B}^+) = 2 c(\text{B}_2\text{A})$ , npr.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  !!

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

## OTOPINE PUFERA:

- 1.) Smjesa slabe kiseline i njezine soli s jakim bazom, npr. smjesa HAc i NaAc
- 2.) Smjesa slabe baze i njezine soli s jakim kiselinom, npr. smjesa  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$

**TEMELJNO SVOJSTVO:** Dodatkom jake kiseline ili baze (najveća moguća količina ovisi o kapacitetu pufera) u otopinu pufera, pH otopine se značajno ne mijenja.

## PRIPREMA:

*a) izravno miješanje komponenata smjese*

*b) djelomična neutralizacija:*

- slabe kiseline jakim bazom  $\Rightarrow$  jaka baza je mjerodavni reaktant

ili

- slabe baze jakim kiselinom  $\Rightarrow$  jaka kiselina je mjerodavni reaktant


*c) izravno miješanje* dviju soli poliprotone kiseline (npr.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) i različite druge kombinacije  $\Rightarrow$  **nije sadržaj kolegija**

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

## 1.) primjer: smjesa HAc i NaAc

reakcije u otopini:

1)  $\text{HAc} \xrightleftharpoons[\text{Le Chatélier}]{\text{Le Chatélier}} \text{H}^+ + \text{Ac}^- \dots\dots$  **djelomična** ionizacija slabe kiseline  $\rightarrow$  **RAVNOTEŽNA REAKCIJA**

2)  $\text{NaAc} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^- \dots\dots$  sol, ionski spoj  $\rightarrow$  **potpuna** disocijacija   
 $c(\text{Ac}^-)_2) = c(\text{NaAc})$

$$K_K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$- [\text{Ac}^-] = [\text{Ac}^-]_1) + c(\text{Ac}^-)_2)$$

$$[\text{Ac}^-]_1) \ll c(\text{Ac}^-)_2) \quad \rightarrow \quad [\text{Ac}^-] \approx c(\text{Ac}^-)_2) = c(\text{NaAc})$$

$$- [\text{HAc}] = c(\text{HAc}) - [\text{H}^+] \approx c(\text{HAc})$$



Za razliku od otopine čiste kiseline,  **$[\text{H}^+] \neq [\text{Ac}^-]$**  

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

$$K_K = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \approx \frac{[H^+]c(Ac^-)}{c(HAc)} = \frac{[H^+]c(NaAc)}{c(HAc)} = \frac{[H^+]n(NaAc)}{n(HAc)}$$

$$[H^+] = K_K \cdot \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)} \approx \frac{c(HAc)}{c(NaAc)} = \frac{n(HAc)}{n(NaAc)}$$

**Omjer koncentracija slabe kiseline i njezine soli određuje pH puferske otopine.**

**- povećanje koncentracije soli u kiselj puferskoj otopini:**

$c(Ac^-) \nearrow \Rightarrow \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)} \searrow \Rightarrow [H^+] \searrow \Rightarrow pH \nearrow \Rightarrow$  kiselost otopine se proporcionalno smanji

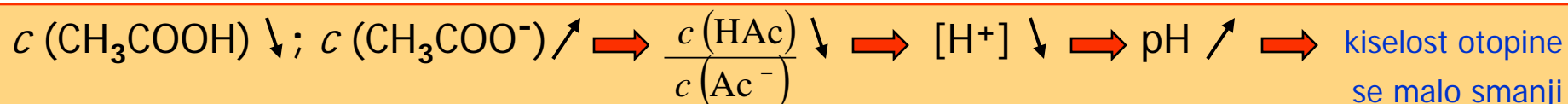
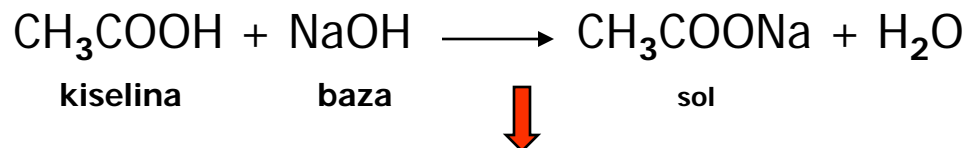
**- povećanje koncentracije slabe kiseline u kiselj puferskoj otopini:**

$c(HAc) \nearrow \Rightarrow \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)} \nearrow \Rightarrow [H^+] \nearrow \Rightarrow pH \searrow \Rightarrow$  kiselost otopine se proporcionalno povećava

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

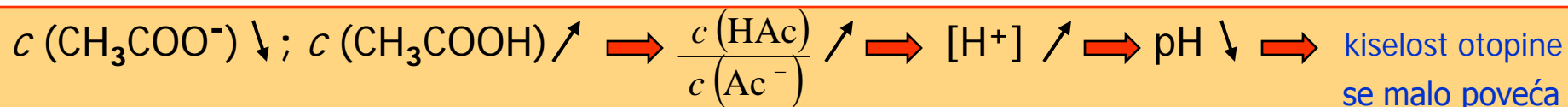
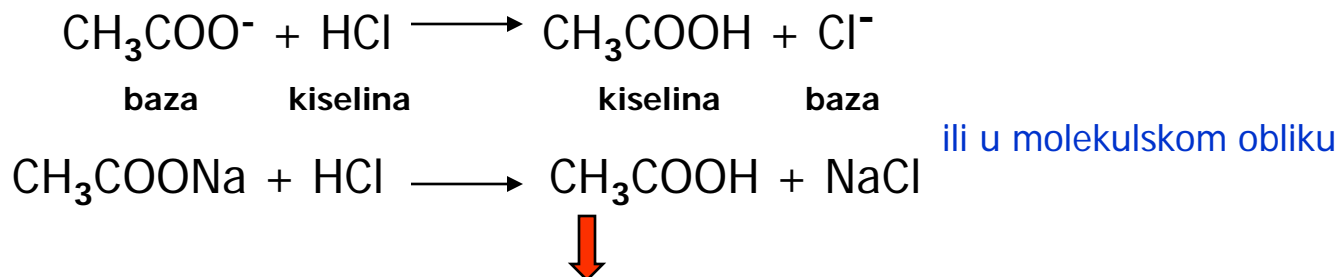
## a) Dodatak jake baze u kiselu puferску otopinu:

jaku bazu neutralizira slaba kiselina u puferскоj otopini:



## b) Dodatak jake kiseline u kiselu puferскую otopinu:

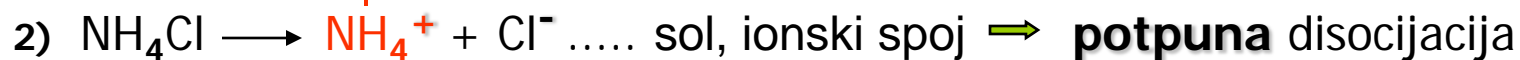
jaku kiselinu neutralizira konjugirana baza slabe kiseline (anion slabe kiseline) u otopini, prisutna u značajnoj količini zbog potpuno disocirane soli (jedn.2):



# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

## 2.) primjer: smjesa $\text{NH}_3$ i $\text{NH}_4\text{Cl}$

reakcije u otopini:



$$c(\text{NH}_4^+)_{2)} = c(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$- [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_{1)} + c(\text{NH}_4^+)_{2)}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{1)} \ll c(\text{NH}_4^+)_{2)} \rightarrow [\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4^+)_{2)} = c(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$- [\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) - [\text{OH}^-] \approx c(\text{NH}_3)$$

Za razliku od otopine čiste baze,  **$[\text{OH}^-] \neq [\text{NH}_4^+]$**

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{c(\text{NH}_4^+)[\text{OH}^-]}{c(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{OH}^-]c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{OH}^-]n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{NH}_3)}$$



$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} \approx \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4\text{Cl})}$$



**Omjer koncentracija slabe baze i njezine soli određuje pH puferske otopine.**



**- povećanje koncentracije soli u lužnatoj puferskoj otopini:**

$c(\text{NH}_4^+) \nearrow \Rightarrow \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} \searrow \Rightarrow [\text{OH}^-] \searrow \Rightarrow [\text{H}^+] \nearrow \Rightarrow \text{pH} \searrow \Rightarrow$  kiselost otopine se proporcionalno povećava

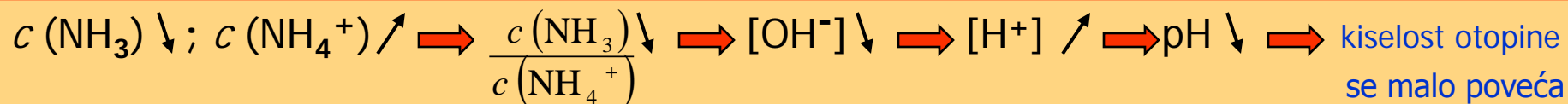
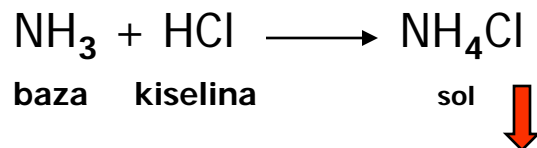
**- povećanje koncentracije slabe baze u lužnatoj puferskoj otopini:**

$c(\text{NH}_3) \nearrow \Rightarrow \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} \nearrow \Rightarrow [\text{OH}^-] \nearrow \Rightarrow [\text{H}^+] \searrow \Rightarrow \text{pH} \nearrow \Rightarrow$  kiselost otopine se proporcionalno smanji

# KEMIJSKA RAVNOTEŽA II – otopine pufera

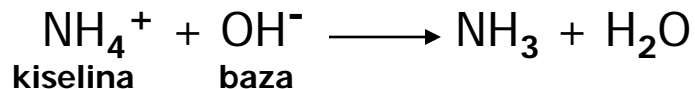
## a) Dodatak jake kiseline u lužnatu puferску otopinu:

jaku kiselinu neutralizira slaba baza u puferскоj otopini:

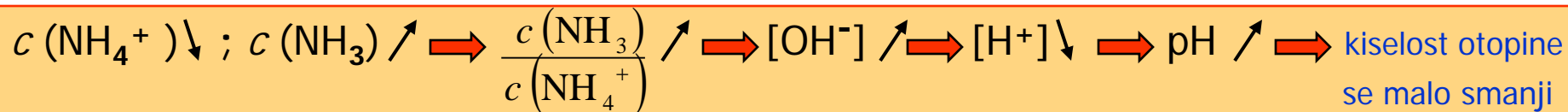
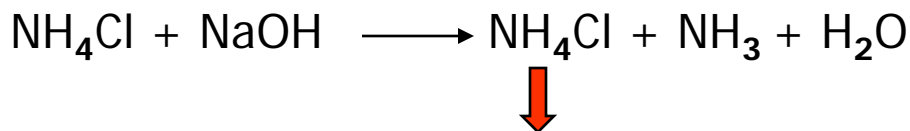


## b) Dodatak jake baze u lužnatu puferскую otopinu:

jaku bazu neutralizira konjugirana kiselina slabe baze (kation slabe baze) u otopini, prisutna u značajnoj količini zbog potpuno disocirane soli (jedn.2):



ili u molekulskom obliku





# Domaća zadaća

## 1. M. Sikirica, Stehiometrija:

zadatci: 10.22.; 10.22.; 10.35.; 10.36.; 10.41.; 10.43.; 10.44.; 10.45.

**Napomena** za 10.35. i 10.36.: Kiseline (baze) su monoprotanske (jednovalentne), a u točki ekvivalencija je kiselina (baza) potpuno neutralizirana.

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

zadatci: 9.3.17.; 9.3.19.; 9.3.20.

- Izračunajte pH otopine natrijeva hipoklorita ( $\text{NaClO}$ ), ako je maseni udio  $\text{NaClO}$  u otopini,  $w = 10\%$ , a gustoća otopine je  $1,2 \text{ kg/L}$ . Konstanta hipokloritne kiseline je,  $K(\text{HClO}) = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . **R:**  $\text{pH} = 10,85$ .
- Izračunajte masu amonijevog perklorata u  $250 \text{ mL}$  otopine, ako je pH te otopine,  $\text{pH} = 5,11$ . Konstanta ionizacije amonijaka je,  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; **R:**  $m = 3 \text{ g}$ .
- U otopini kalijevog cijanida koncentracije  $c = 0,2 \text{ M}$  izmjeren je  $\text{pH} = 11,2$ . Izračunajte konstantu ionizacije slabe cijanovodične kiseline  $\text{HCN}$ .  
**R:**  $K(\text{HCN}) = 7,96 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ .
- Izračunajte: **a)** volumen sumporne kiseline,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ M}$ , potreban za potpunu neutralizaciju  $1,0 \text{ L}$  otopine amonijaka,  $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ M}$  i **b)** pH otopine nakon neutralizacije.  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  
**R:** **a)**  $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ L}$ ; **b)**  $\text{pH} = 4,85$ .

# Domaća zadaća - nastavak

7. Izračunajte pH otopine koja se dobije miješanjem 400 cm<sup>3</sup> octene kiseline,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ M}$  i 200 cm<sup>3</sup> otopine natrijeva acetata,  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ M}$ .  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R: pH = 4,76.**
8. Izračunajte masu amonijeva klorida koju treba dodati u 250 cm<sup>3</sup> otopine amonijaka,  $w(\text{NH}_3) = 5 \%$ ,  $\rho(\text{NH}_3)_{\text{otopina}} = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$ , da bi se dobila puferska otopina čiji pH = 9,8.  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R:  $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10,36 \text{ g}$ .**
9. Izračunajte pH otopine koja je pripravljena otapanjem 17,28 g čvrstog kalijeva hidroksida u 3 litre otopine octene kiseline,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,25 \text{ M}$ .  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R: pH = 4,6.**
10. Izračunajte za koliko će se promijeniti pH otopine koja sadrži amonijak,  $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ M}$  i amonijev sulfat  $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ M}$ , ako se u 100 cm<sup>3</sup> te otopine doda **a)** 10 cm<sup>3</sup> otopine NaOH,  $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ M}$ , **b)** 10 cm<sup>3</sup> otopine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ M}$ .  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R: a)  $\Delta\text{pH} = 0,18$ ; b)  $\Delta\text{pH} = 0,18$ .**
11. Izračunajte volumen otopine klorovodične kiseline,  $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ M}$ , koji treba dodati u 200 mL otopine koja sadrži octenu kiselinu i natrijev acetat jednakih koncentracija,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ M}$ , da bi se pH otopine promijenio za 0,02 pH jedinice.  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R:  $V(\text{HCl}) = 10 \text{ cm}^3$ .**

# Zadatci za vježbu - nastavak

1. Izračunajte pH otopine amonijevog sulfata, ako je maseni udio te soli u otopini,  $w = 0,04$ , a gustoća otopine je  $1,02 \text{ g/mL}$ . Konstanta baze amonijaka je,  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R: pH = 4,71.**
2. U otopini amonijevog nitrata izmjeren je pH = 5,1. Izračunajte masenu koncentraciju soli u otopini.  $K(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R:  $\gamma = 8,56 \text{ g/L}$ .**
3. Izračunajte pH otopine koja sadrži barijev acetat masene koncentracije  $120 \text{ g/L}$ . Konstanta ionizacija octene kiseline je,  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  
**R: pH = 9,4.**
4. Izračunajte pH otopine koja sadrži  $10 \text{ g}$  natrijevog nitrita u  $150 \text{ mL}$  otopine. Konstanta ionizacije dušikaste kiseline je,  $K(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  
**R: pH = 8,7.**
5. Izračunajte pH otopine anilin hidrogenklorida ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ ) množinske koncentracije,  $c = 0,5 \text{ M}$ . Anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , je slaba baza, a anilin hidroklorid je sol te baze.  $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ . **R: pH = 2,44.**

**Uputa:** anilin se ponaša u vodi kao amonijak:



**Sol disocira prema sljedećoj jednadžbi:**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$

# Zadatci za vježbu - nastavak

6. Izračunajte konstantu ionizacije anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), ako pH otopine anilin hidrogenklorida množinske koncentracije,  $c(C_6H_5NH_3Cl) = 0,5$ , iznosi  $pH = 2,44$ . (Uputa kao za zadatak 5.). **R:**  $K(C_6H_5NH_2) = 3,8 \cdot 10^{-10} M$ .
7. Izračunajte: **a)** volumen otopine natrijeva hidroksida množinske koncentracije,  $c(NaOH) = 0,2 M$ , potreban za potpunu neutralizaciju 20 mL otopine octene kiseline,  $c(CH_3COOH) = 0,05 M$  i **b)** pH otopine nakon neutralizacije.  $K(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5} M$ . **R:** **a)**  $V(NaOH) = 5,0 mL$ ; **b)**  $pH = 8,68$ .
8. Izračunajte za koliko se promijeni pH otopine amonijaka,  $c(NH_3) = 1,5 M$ , ako se u 200 mL otopine doda 5 g amonijeva klorida.  $K(NH_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} M$ . **R:**  $\Delta pH = 1,96$ .
9. Izračunajte množinu klorovodične kiseline koju je potrebno dodati u otopinu koja sadrži 1,2 mol amonijaka, da bi se dobila puferska otopina čiji  $pH = 9,7$ .  $K(NH_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} M$ . **R:**  $n(HCl) = 0,304 mol$ .
10. Izračunajte masu natrijeva hidroksida koju je potrebno dodati u 250 cm<sup>3</sup> otopine koja sadrži amonijak,  $c(NH_3) = 0,5 M$  i amonijev klorid,  $c(NH_4Cl) = 1,0 M$ , da bi se pH otopine promijenio za 0,6 pH jedinice.  $K(NH_3) = 1,7 \cdot 10^{-5} M$ . **R:**  $m(NaOH) = 5 g$ .

# Zadatci za vježbu - nastavak

11. Izračunajte za koliko će se promijeniti pH otopine koja sadrži octenu kiselinu,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,020 \text{ M}$  i natrijev acetat  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,015 \text{ M}$ , ako se u  $10 \text{ cm}^3$  te otopine doda **a)**  $10 \mu\text{mol HCl}$ , **b)**  $10 \mu\text{mol NaOH}$ .  
 $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . **R: a)  $\Delta\text{pH} = 0,05$ ; b)  $\Delta\text{pH} = 0,05$ .**