

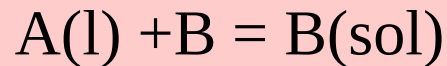
Ravnotežja v raztopini

TOPILO: komponenta, ki jo je več v raztopini. V analizni kemiji uporabljamo organska in anorganska topila.

Topila z veliko dielektrično konstanto ($\epsilon > 10$) so polarna in ionizirajo (tvorijo ione v raztopini npr. amoniak, voda,...).

Topila z nizko dielektrično konstanto npr. dietileter $\epsilon = 2$, tetraklorometan in heksan so nepolarna in ne ionizirajo.

Raztapljanje topljenca B v topilu A:



V raztopini imata topljenec in topilo drugačne lastnosti.

Topljenec je bolj mobil in solvatiran s topilom. Struktura topila se tudi spremeni zaradi prisotnosti topljenca (velikosti, oblike, polarnosti,)

Obnašanje je odvisno od koncentracije topljenca (molalnost, molski delež,...).

Topilo, kot je voda z veliko ϵ , zmanjša sile med nabitimi delci, z_1e in z_2e , na razdalji r , v raztopini:

$$F = z_1 z_2 e^2 / (\epsilon_0 \epsilon r^2)$$

Topnost:

Količina ali množina topljenca, ki ga lahko raztopimo v znani količini topila pri konstantni T in P.

Topnost podajamo kot mol/m³, molalnost, ppm, molski delež, masa na volumen.

Pri raztapljanju upoštevamo pravilo: podobno se topi v podobnem

Raztapljanje TRDNIH SNOVI v topilih:

Sledijo pravilu “podobno se topi v podobnem”. Nepolarne kovalentne spojine se topijo v nepolarnih topilih. Trdni triacilgliceroli so skoraj netopni v vodi, dobro so topni v nepolarnih topilih (npr. dietiletru).

NaCl je dobro topen v vodi, slabo pa v etru.

IONI V RAZTOPINAH:

Obnašanje ionov v raztopinah lahko opišemo kot:

- Trdne snovi, kot je na primer NaCl (ionska vez) se v raztopini ločijo na ione, ki jih topilo solvatizira. To so močni elektroliti.
- Nekatero kovalentno molekulo, kot je npr. etanojska kislina, lahko tvorijo ione s cepitvijo kovalentne vezi, ki ji sledi stabilizacija s topilom – solva(ta)cija. To so šibki elektroliti.
- V nekaterih primerih se ioni ne ločijo popolnoma. V koncentriranih raztopinah, nasprotno nabiti ioni obstajajo kot IONSKI PARI. Veliki ioni surfaktantov lahko agregirajo v MICELE. Disociacija kovalentnih molekul je le delna.
- Pri neskončnem razredčenju, so ioni popolnoma ločeni. Celotno pri majhnih koncentracijah je privlak med nasprotno nabitimi ioni močan, kar povzroči, da je vsak ion obdan z IONSKO ATMOSFERO.

Kemijskih ravnotežja v raztopinah

Reakcije v raztopini so ravnotežne reakcije.

Ko je reakcija potekla do konca so koncentracije reaktantov in produktov v ravnotežju:

Primer : $D + F \rightleftharpoons U + V$

Ravnotežna konstanta je:

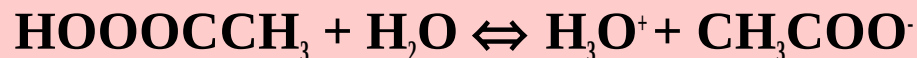
$$K = \frac{a_U a_V}{a_D a_F}$$

a so aktivnosti

1. Disociacija kislin in baz:

Močni elektroliti: NaCl, HNO₃, NaOH – v ionski obliki

Šibki elektroliti: očetna kislina, amoniak – delno disocirani



$$K = \frac{a_H a_A}{a_{HA} a_W}$$

$$K = 1,75 \times 10^{-5}$$

4. Redoks ravnotežje:

Prenosi elektronov med spojinami ali ioni:



Redukcija:

Oksidacija:

Splošen zapis:



Ravnotežna konstanta redoks reakcij se običajno izrazi z ustreznimi elektrodnimi potenciali.

Lahko pa jo zapišemo kot:

$$K = \frac{a_{\text{Ce}^{3+}} a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}} a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$K = 2.2 \times 10^{12}$$

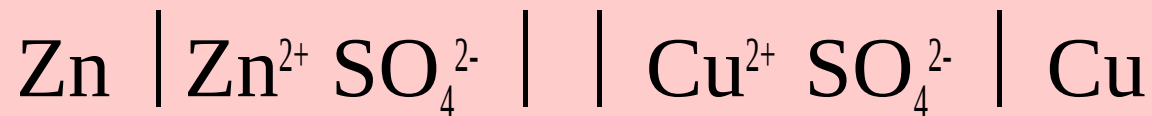
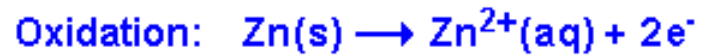
Povzetek:

- Ionska ravnotežja se pogosto uporabljajo v analizni kemiji.
- Velika ravnotežna konstanta pomeni, da reakcija poteče do konca. Pri $K = 10^{10}$ je razmerje med P : R $\gg 1000 : 1$.
Uporaba v kvantitativne namene.
- Pri kvantitativnih izračunih moramo paziti na:
Elektronevtralnost (koncentracija pozitivnega in negativnega naboja mora biti enaka)
Stehiometrija (zakon o ohranitvi mase)
Ravnotežja (upoštevati moramo vsa možna ravnotežja).

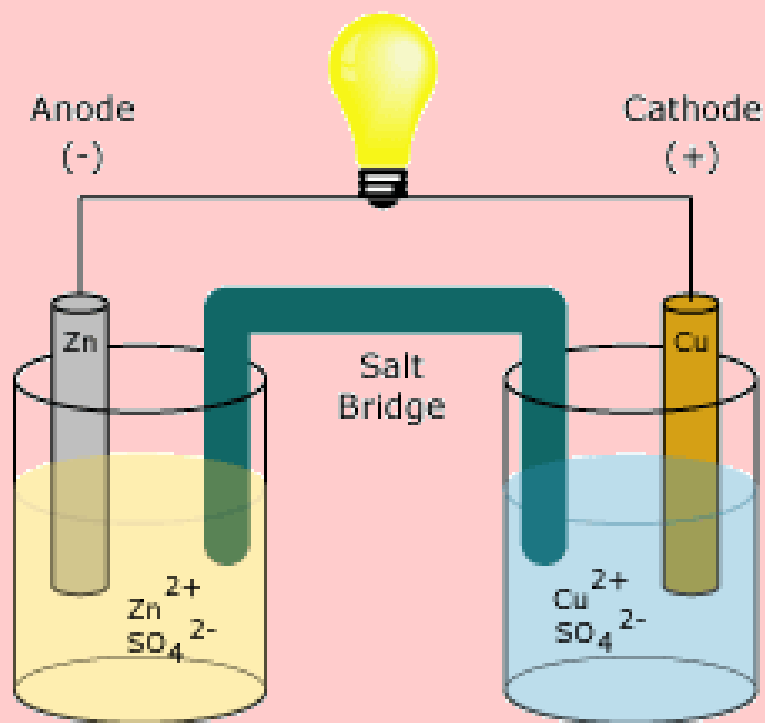
- Kislinsko-bazne reakcije
- Obarjalne
- Oksidacijsko-redukcijske

V teh reakcijah nastopajo nabiti delci, zato jih lahko študiramo z elektrokemijskimi metodami.

Primer:



Galvanski členi



Daniell Cell

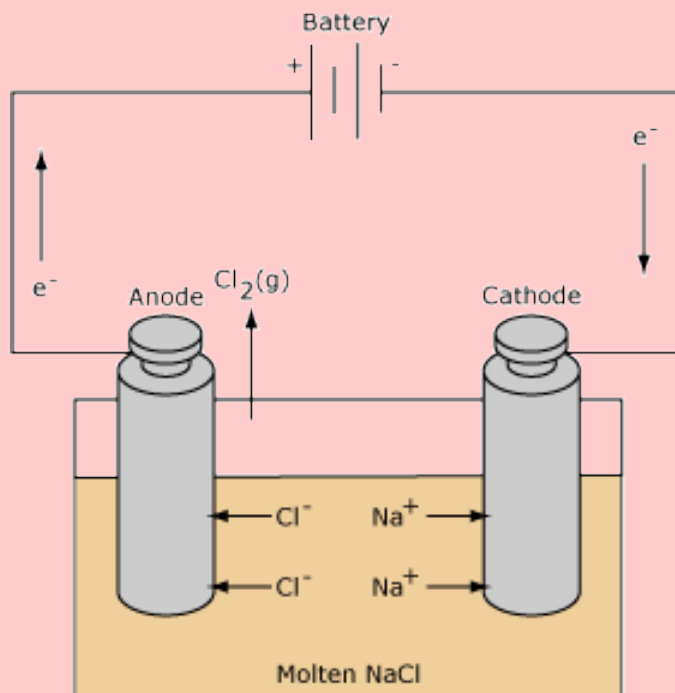


Electrochemical Series

Reduction half-reactions		
oxidant	reductant	E^0 (V)
stronger oxidant		
$F_2(g) + 2e^-$	$\Leftrightarrow 2F^-$	2.890
$Ce^{4+} + e^-$	$\Leftrightarrow Ce^{3+}$	1.720
$Ag^+ + e^-$	$\Leftrightarrow Ag(s)$	0.799
$Fe^{3+} + e^-$	$\Leftrightarrow Fe^{2+}$	0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\Leftrightarrow H_2O_2$	0.695
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\Leftrightarrow Cu(s)$	0.339
$2H^+ + 2e^-$	$\Leftrightarrow H_2(g)$	0.000
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\Leftrightarrow Cd(s)$	-0.402
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\Leftrightarrow Zn(s)$	-0.762
$K^+ + e^-$	$\Leftrightarrow K(s)$	-2.936
$Li^+ + e^-$	$\Leftrightarrow Li(s)$	-3.040
stronger reducer		

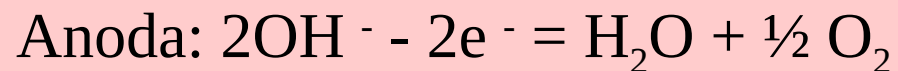
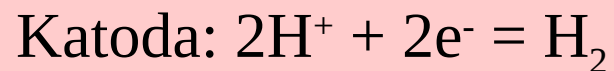
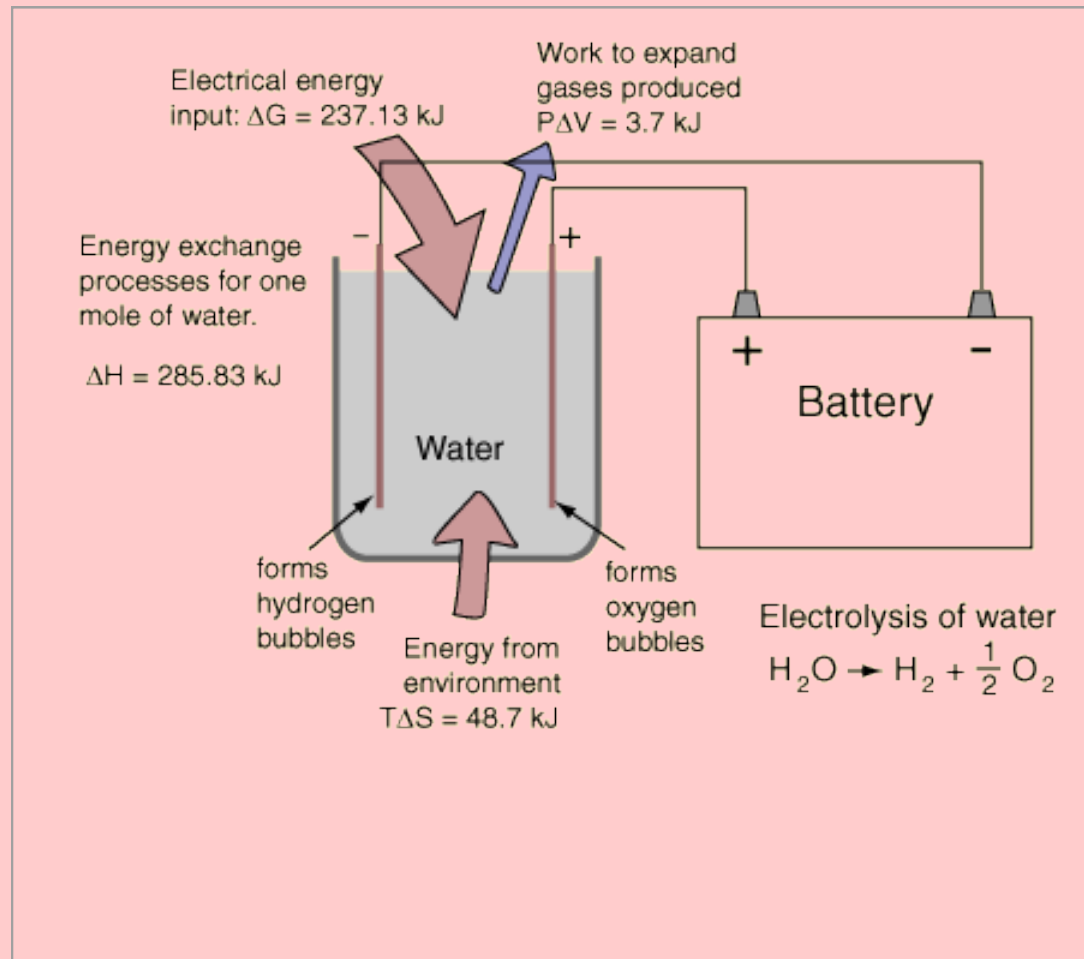
Elektroliza

Če električni tok teče skozi celico, ki je sestavljena iz dveh elektrod in v kateri imamo raztopino elektrolita. Tok povzroči, da ioni v raztopini migrirajo k elektrodi z nasprotnim nabojem.



Electrolytic Cell

Elektroliza vode

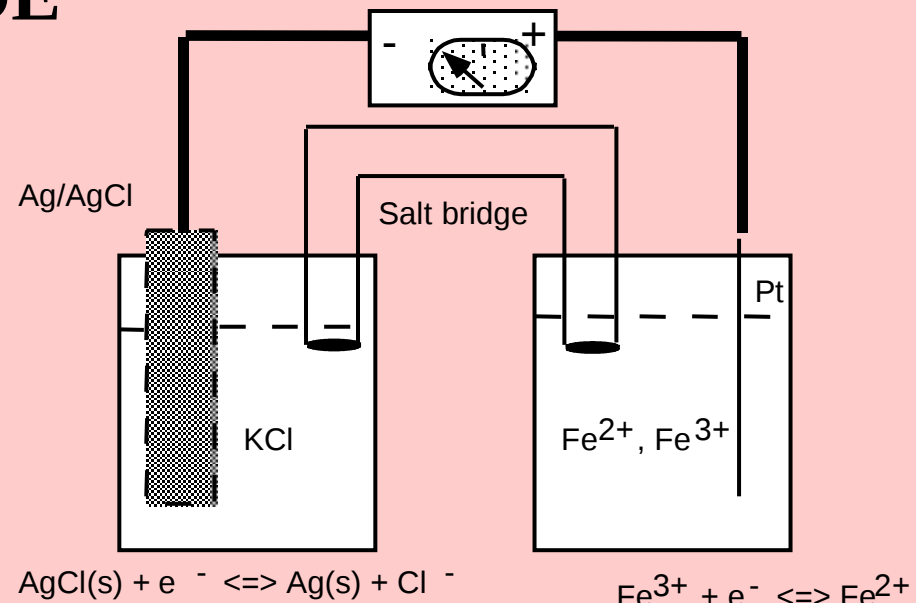


ELEKTRODE

- REFERENČNE
- INDIKATORSKE

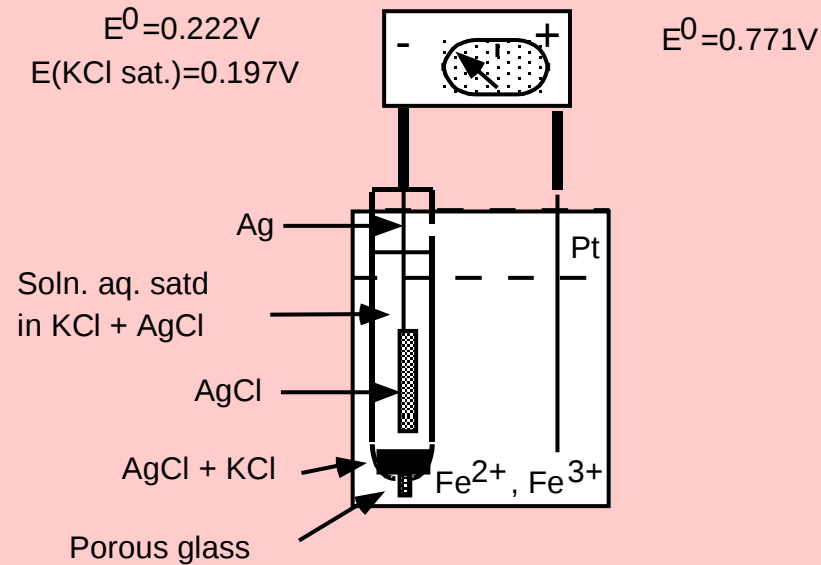
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}}$$

REFERENČNE ELEKTRODE



Ag/AgCl:

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(\text{aq}) \parallel \dots$

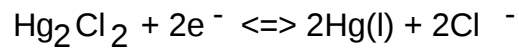
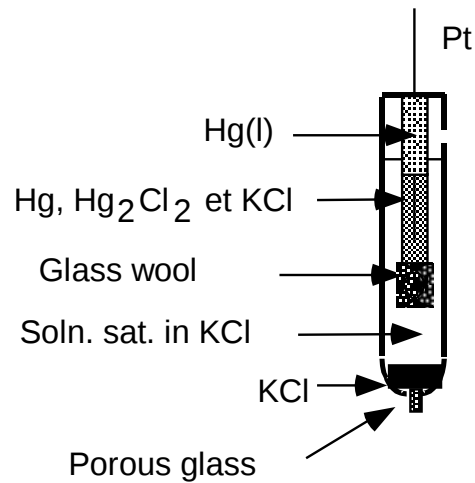


Kalomelska elektroda:

Reference Electrodes

SCE:

$\text{Pt(s)} \mid \text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (l)} \mid \text{KCl(aq., sat.)} \parallel \dots$



$$E^0 = 0.268\text{V}$$

$$E(\text{KCl sat.}) = 0.241\text{V}$$

Ime	Reakcija
Vodikova	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
Srebro/Srebrov klorid	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$
Calomel	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$
Živosrebrov sulfat	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$
Živosrebro	$\text{HgO} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
Bakrov sulfat	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$ (sulfate solution)

Indikatorske elektrode

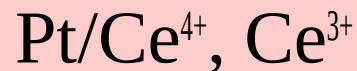
- 1. razred: kovina/kovinski ion



- 2. razred: kovina/nasičena sol/anion



- Redoks elektrode: inertna kovina/redoks par



- Membranske: inertna elektroda/raztopina/ionoselktivna membrana
steklena elektroda, fluoridna
- Plinske elektrode: pH-elektroda + membrana
 CO_2, NH_3

Indikatorске elektrode

- Inertne:
Pt, Au, Carbon. Ne sodelujejo v reakcijah.

primer: SCE || Fe³⁺, Fe²⁺(aq) | Pt(s)

- Kovinske elektrode: detektirajo ione
(Hg, Cu, Zn, Cd, Ag)

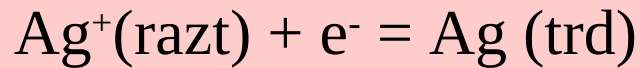
primer SCE || Ag⁺(aq) | Ag(s)



$$E = 0.799 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+] - 0.241 \text{ V}$$

1. razred elektrod

Ag/Ag⁺

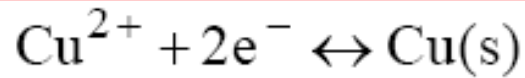


$$E = E_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + RT/zF \ln (a_{\text{Ag}^+}/\text{Ag})$$

Elektroda občutljiva na Ag⁺ ione v raztopini

$E_0 = 0.800 \text{ V}$ pri 25°C standardni elektrodni potencial

Bakrova ionoselektivna elektroda



$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Cu(s)}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E_{\text{ind}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \log K_{\text{eq}}$$

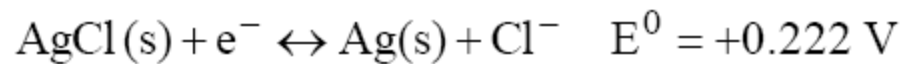
$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= 0.337 \text{ V} - 0.296 \text{pCu} \end{aligned}$$

Na bakrovi elektrodi se reducirajo tudi: Ag, Hg, Pd

2. razred elektrod

Kovina/nasičena sol/anion

Selektivne za določen anion:



$$E_{\text{ind}} = +0.222 - \frac{0.0592}{n} \log a_{\text{Cl}^-}$$
$$= +0.222 + 0.0592 \text{pCl}$$

pH elektrode



Trdne ionoselektivne elektrode:

Fluoridna elektroda



$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= L + 0.0592 \log \frac{1}{a_{\text{F}^-}} \\ &= L - 0.0592 \log a_{\text{F}^-} \\ &= L + 0.0592 \text{ pF} \end{aligned}$$

Membranske elektrode kot biosenzorji

Imobilizirani encimi so vezani na membrane permeabilne za pline
Pri katalitičnih encimskih reakcijah nastajajo H^+ , CO_2 , NH_3

Merimo spremembe v koncentraciji plinov v internih raztopinah.

Te elektrode so:

hitre, selektivne, uporabljajo se in vivo,

vendar so drage, le nekaj encimov je imobiliziranih

Delujejo le v ozkem območju pH, temperature, ionske jakosti