

Raztopine

Mnoge analizne metode temeljijo na opazovanju ravnotežnih sistemov, ki se vzpostavijo v vodnih raztopinah

- topljenec
 - topilo (voda)
- (Enote za koncentracije!)

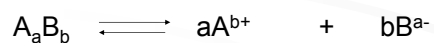
Raztopine

Poznati moramo:

- Splošne karakteristike vodnih raztopin
- Ravnotežne reakcije v raztopinah
- Izračune ravnotežnih sistemov
- Odstopanja od idealnih lastnosti raztopin

Elektroliti

Elektrolit je substanca, ki pri raztapljanju (v vodi) daje ione



Prisotnost ionov omogoča električno prevodnost raztopin

Elektroliti

Močni elektroliti

Snovi, ki v vodi popolnoma disociirajo

Primeri:

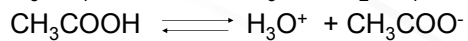
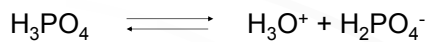
- HNO_3
- HCl
- NaOH
- soli (produkti nevtralizacije kislin in baz)

Elektroliti

Šibki elektroliti

Substance, ki pri raztapljanju v vodi nepopolno ionizirajo. (v manjši meri povečajo električno prevodnost raztopin.)

Primeri:



Neelektroliti

- Snovi, ki so v vodi topne, vendar ne disociirajo
- Ne povzročajo električne prevodnosti

Primeri:

etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

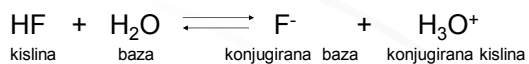
sladkor $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Kislina in baze

Brönsted Lowry , 1923

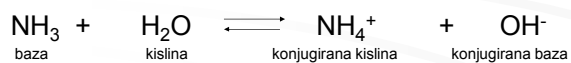
Kislina: Substanca, ki daje bazi proton

Primer:



Kislina in baze

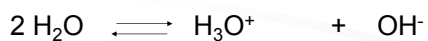
Baza: Substanca, ki od kisline sprejme proton



Kislina in baze

V navedenih primerih je voda delovala kot kislina ali baza (Amfiprotično topilo)

Disociacija:

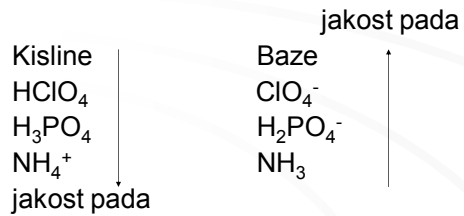


Delež disociacije čiste vode je zelo majhen. Samo 1 molekula od 10^7 disociira

Kislina in baze

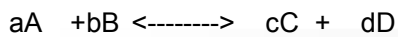
- Moč kislina/baz

Moč zavisi od stopnje disociacije
(odvisna je od topila!)



Kemijsko ravnotežje

Splošna kemijska reakcija:

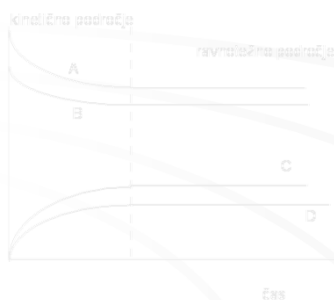


A in B sta reaktanta, C in D sta produkta
reakcije

Med reakcijo padata koncentraciji A in B
in naraščata koncentraciji C in D.

*V določeni točki se koncentracije reaktantov in
produktov več ne spreminjajo. Vzpostavi se*
kemijsko ravnotežje

Kemijsko ravnotežje



Kemijsko ravnotežje

Kemijsko ravnotežje je dinamično ravnotežje.

Spremembe v sistemu spremenijo pogoje za kemijske reakcije. Ob zunanji spremembi (temperatura, tlak) se vzpostavi novo ravnotežje.

Kemijsko ravnotežje

Na ravnotežne koncentracije vplivajo:

- Specifičnost reakcije
- Začetne koncentracije reaktantov

Ostali parametri:

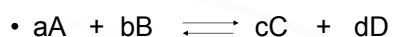
- temperatura
- tlak
- specifični pogoji

Sprememba teh parametrov vpliv na sistem in povzroči premik ravnotežja (v smer produktov ali reaktantov)

Kemijsko ravnotežje

- Kvantitativni opis ravnotežja:

- Splošna reakcija



Kemijsko ravnotežje

Ravnotežni izraz:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[A], [B], [C], [D]

aktivnosti reaktantov in produktov

Kemijsko ravnotežje

Aktivnost:

“Efektivna koncentracija zvrsti v raztopini”.

Aktivnost je proporcionalna koncentraciji
(izraženi v mol/L).

Kemijsko ravnotežje

K_{eq}

- Če spremenimo pogoje, moramo upoštevati, da se vrednost konstante ne spremeni!
- Sistem se spreminja tako, da se konstanta ne spreminja!

Kemijsko ravnotežje

Omejitve:

- Temperaturna odvisnost
- Velja za razredčene raztopine
- Velja pri določeni koncentraciji ionov (ionski moči) raztopine

Aktivnost, ionska moč, molarne koncentracije

• Pri obravnavi kemijskih ravnotežij bomo uporabljali molarne koncentracije, pri čemer se moramo zavedati morebitnih napak. Pravilneje bi bilo uporabljati aktivnosti.

- Kaj je aktivnost - podrobnejša obravnava pri fizikalni kemiji!

Kemijsko ravnotežje

Vpliv elektrolitov

- Idealne raztopine:
Ravnotežne konstante so neodvisne od koncentracije elektrolitov
- Realne raztopine:
Konstante se v prisotnosti elektrolitov spreminjajo. To povzroča odstopanja od idealnosti

Vpliv elektrolitov na ravnotežje:

Ionska moč

$$\mu = 0,5(c_1Z_1^2 + c_2Z_2^2 + c_3Z_3^2 + \dots)$$

Primer:

Izračunajte ionsko moč 0,1M raztopine

KCl in 0,1M Na₂SO₄!

Pomembna ravnotežja

DISOCIACIJA VODE

PROTOLISTKA RAVNOTEŽJA ŠIBKIH KISLIN IN BAZ

NASTANEK KOORDINACIJSKIH SPOJIN

(KOMPLEKSOV, KELATOV)

HETEROGENA RAVNOTEŽJA

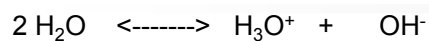
OKSIDACIJSKO REDUKCIJSKA RAVNOTEŽJA

PORAZDELITEV MED DVEMA TEKOČIMA FAZAMA

Pomembna ravnotežja- konstante

K_w	ionski produkt vode
K_a	disociacijska konstanta kislin
K_b	disociacijska konstanta baz
K_{sp}	topnostni produkt
K_f	tvorbena konstanta (kompleksi, kelati)
K_d	porazdelitveno (distribucijsko) ravnotežje

Disociacija vode



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

Koncentracija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in $[\text{OH}^-]$ je mnogo manjša od $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ je praktično konstantna $\cong 55,5 \text{ M}$, zato lahko zapišemo:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1.10^{-14}$$

Disociacija vode- primer (1)

0,1 mola NaOH dodamo v 1 l čiste vode
Izračunajte pH!

$[\text{OH}^-]$ iz NaOH = 0,1 M, $[\text{OH}^-]$ iz vode = 10^{-7} M
($[\text{OH}^-]$ iz vode je zanemarljiva)

K_w je konstantna, zato sledi:
 $K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$

Disociacija vode- primer (1)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/0,1 = 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(10^{-13}) = 13$$

V praksi lahko predpostavimo, da je koncentracija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in $[\text{OH}^-]$ zaradi disociacije vode zanemarljiva.

Disociacija vode- primer (2)

Izračunajte pH 10^{-8} M HCl.

Če predpostavimo, da prihajajo ioni $[H_3O^+]$ iz HCl, bo izračunani pH 8.

Torej bo dodatek kisline v vodo povzročil bazičnost raztopine
Napačen sklep!

Disociacija vode- primer (2)

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+].[OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{iz\ vode} + [H_3O^+]_{kisl}$$

$$[OH^-] = [H_3O^+]_{iz\ vode}$$

Če napišemo $x = [H_3O^+]_{iz\ vode}$

sledi:

Disociacija vode- primer (2)

$$[H_3O^+] = x + 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$[OH^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1,0 \cdot 10^{-8}) \cdot (x)$$

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

Rešitev:

$$x = -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}]^{1/2} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,98$$

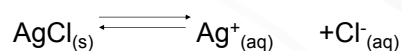
Torej povzroči dodatek majhne množine kisline v vodo KISLOST raztopine!

Topnostni produkt – K_{sp}

Topnostni produkt ima pomen za snovi, ki so v vodi slabo topne.

Njihova topnost je povezana z disociacijo

Primer:



Topnostni produkt – K_{sp}

Konstanta ravnotežja:

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

V ravnotežju je raztopina nasičena (nasičena raztopina!) 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 ($K_{sp} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-10}$)

Iz ravnotežja (kemijska reakcija) sledi:

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

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

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

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

Topnostni produkt- Primer (2)

Izračunajte koncentracijo srebrovih ionov, v nasičeni raztopini srebrovega kromata v prisotnosti 0,01 M natrijevega kromata!

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



Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

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

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

Glede na majhno topnost, lahko smatramo, da je $[\text{CrO}_4^{2-}]_{(\text{iz Ag}_2\text{CrO}_4)}$ zanemarljiva

Topnostni produkt- Primer (2) nadalj.

Sledi:

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

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$$

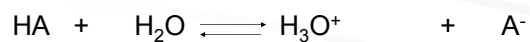
$$[\text{Ag}^+] = (K_{sp}/[\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

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

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.

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

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

$$[H_3O^+] = X = (2,24 \cdot 10^{-5} \times 0,1)^{1/2} = 0,0015M; \text{ pH} = 2,82$$

Pri rešitvi kvadratne enačbe dobimo:

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

(V tem primeru ni bistvene razlike med obema postopkoma)

Disociacija šibkih kislin in baz

Pomni:

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

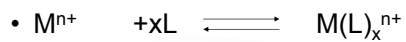
$$\text{pK}_A + \text{pK}_b = \text{pK}_w = 14$$

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

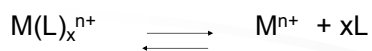


- Tvorbena konstanta

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

Nastanek kompleksov

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

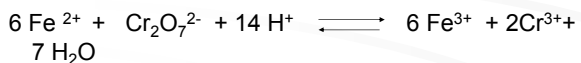


$$K_D = \frac{[M^{n+}][L]^x}{[M(L)_x^{n+}]}$$

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

Oksidacijsko redukcijska ravnotežja

REDOX sistemi



Podrobnosti teh ravnotežij bomo obravnavali kasneje
