

# Analizna kemija I

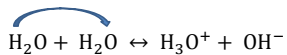
## 2. Kemija raztopin

### Kaj je raztopina?

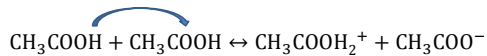
- Raztopina je zmes ionov ali molekul topljenca v topilu:
  - **Prave raztopine** so **homogene**, raztopljeni (dispergirani) delci pa zelo majhni (ioni, molekule); raztopine so zato **stabilne**.
  - **Heterogeni** disperzni sistemi (delci večji od 1nm) so sestavljeni iz različnih delov (faz); med te uvrščamo **koloide** (premer delcev od 1 do 100 nm) in **disperzije**.

### Ionizacija topila

- Ionizacijo vode podaja reakcija intermolekularnega prehoda protona iz ene molekule na drugo - **avtoprotoliza**:



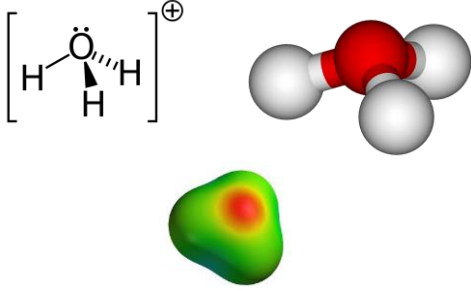
- Podobno tudi pri drugih topilih:



- Polarnost topila ( $\epsilon$ ):



Oksonijev ion (hidronijev ion)




---

---

---

---

---

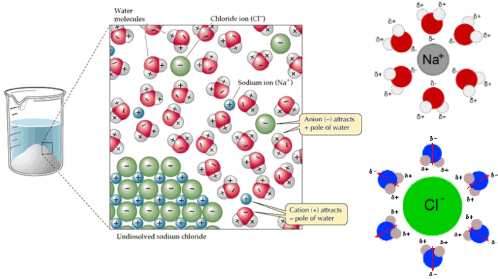
---

---

---

Hidratacija (solvatacija)

- Delci so v raztopini obdani s topilom




---

---

---

---

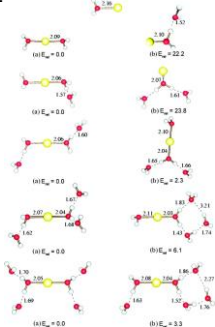
---

---

---

---

H<sub>2</sub>O Nucleation around Au<sup>+</sup>



Published in: J. Ulises Reyes; Patricia Catamini; Marcela R. Bellón; Andres M. Klotz; Shiv N. Khanna; J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15565-15571.  
 DOI: 10.1021/ja074934g  
 Copyright © 2007 American Chemical Society

---

---

---

---

---

---

---

---

## Raztopine elektrolitov

- Raztopine, v katerih so molekule topjenca ionizirane, so raztopine elektrolitov.

– **Močni elektroliti** – snovi, ki v topilu popolnoma ionizirajo:

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ , alkalije (hidroksidi I. In II. skupine), večina anorg. soli,..

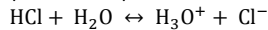
– **Šibki elektroliti** – so le deloma ionizirani:

$\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ , večina organskih kislin, amoniak, večina organskih baz ter nekatere anorganske soli:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ,...

Značilnosti močnih in šibkih elektrolitov!

## Močni elektroliti

- Močni elektroliti so popolnoma ionizirani. V raztopini se nahajajo praktično le produkti disociacije – ioni.



$$\Delta H^0 = -74,85 \text{ kJ/mol}, \Delta S^0 = -130,4 \text{ kJ/mol}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -35,97 \text{ kJ/mol}$$

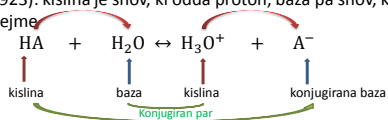
1,0 M vodna raztopina HCl vsebuje:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,0 \text{ M (0,999999 M)};$$

$$[\text{HCl}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M} \approx 0; [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M} \approx 0$$

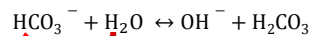
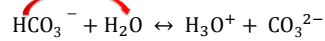
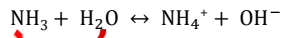
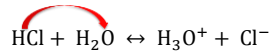
## Kislina in baze

- Kislina**: so jedke, imajo oster (kisel) okus in vonj, organska barvila, kot sta lakmus in metiloranž obarvajo rdeče.
- Baze**: imajo grenak okus, na otip so spolzke, lakmus obarvajo modro, metiloranž pa rumeno.
- Arrhenius** (1887): kisline disociirajo vodikove ione, baze pa hidroksidne ione.
- Brønsted** (1923): kislina je snov, ki odda proton, baza pa snov, ki ga lahko sprejme



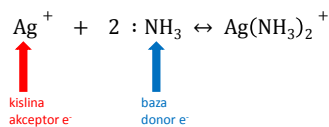
## Amfiprotične snovi

- Snov, ki lahko protone **sprejema** ali **oddaja**, ima **amfiprotične** lastnosti (iz gr. ἀμφότεροι (amfoteroi), ki pomeni »oba«)



## Lewisova teorija (1923)

- Kisline so **akceptorji**, baze pa **dodajci** elektronskega para.
- Definicija ni vezana na reakcije izmenjave protonov in je primerna recimo tudi za koordinacijske spojine:



## Kemijsko ravnotežje

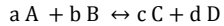
- **Dinamično** stanje, v katerem je razmerje med koncentracijami reakcijskih produktov in koncentracijami reaktantov **konstantno**, imenujemo kemijsko **ravnotežje**

Reaktanti ↔ Produkti

$$\frac{C(\text{produkti})}{C(\text{reaktanti})} = Q = \text{konst.}$$

## Konstanta ravnotežja

- **C. M. Guldberg, P. Waage** (1867): zakon o vplivu koncentracij (mas).



- Koncentracijo produktov kemijske reakcije navajamo vedno v števcu, koncentracijo reaktantov pa v imenovalcu ulomka

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

---

---

---

---

---

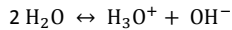
---

---

---

## Le Chatelierov princip

- Za reakcije v ravnotežju je značilno, da se **upirajo spremembam**, ki bi vodile do odmika od ravnotežja.
- H. L. Le Chatelier (1888): vsaka sprememba parametrov, ki vplivajo na ravnotežje ( $C, T, P$ ) pomakne ravnotežje v smeri, ki najbolj ublaži vpliv teh sprememb.
- Ionizacija vode: endotermni proces,  $\Delta H^0 = 56,1 \text{ kJ/mol}$



Višja T  $\longrightarrow$

---

---

---

---

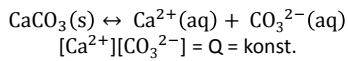
---

---

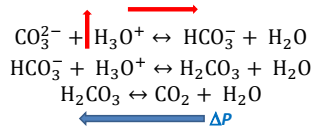
---

---

## Vplivi na ravnotežje



- Če raztopino **nakisamo**, pomaknemo ravnotežje v **desno**




---

---

---

---

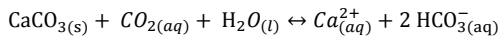
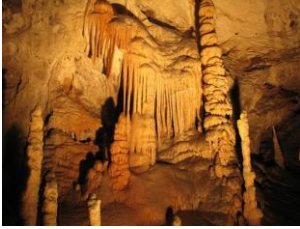
---

---

---

---

## Vplivi na ravnotežje




---

---

---

---

---

---

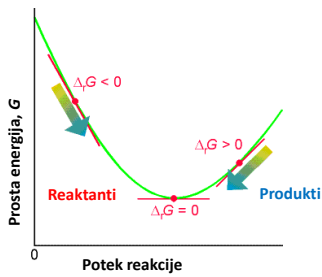
---

---

---

---

## Kemijsko ravnotežje in prosta energija




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Termodinamska ravnotežna konstanta

- S stanjem kemijskega ravnotežja se ukvarja termodinamika
- Sprememba Gibbsove proste energije  $\Delta G$  je sorazmerna konstanti ravnotežja  $Q$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\text{V ravnotežju: } Q = K_r \text{ in } \Delta G = 0$$

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln K_r \rightarrow K_r = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

$$\text{HCl: } K_r = e^{-(-35970 / 8,314 \times 298,15)} = 2 \times 10^6$$

$$\text{H}_2\text{O: } K_r = e^{-(79890 / 8,314 \times 298,15)} = 1,0 \times 10^{-14}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Ravnotežna konstanta

- Idealen sistem  $2 SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2 SO_3(g)$

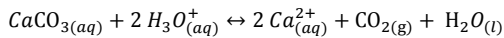
$$K_r = \frac{(P_{SO_3}/1,00 \text{ atm})^2}{(P_{SO_2}/1,00 \text{ atm})^2 (P_{O_2}/1,00 \text{ atm})}$$

- Plin se nahaja v standardnem stanju, kadar je njegov parcialni tlak pri 25 °C enak 1,00 atm (SI: 101,3 kPa)

$$K_r = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}}$$

## Termodinamska ravnotežna konstanta

- Termodinamska ravnotežna konstanta je definirana z razmerjem **aktivnosti** posameznih komponent glede na **standardno** stanje  $a/a^0$
- Standardno stanje je izbrano tako, da so aktivnosti vseh komponent, udeleženih v reakciji, enake **ena**;  $a^0 = 1,00$
- Primer:



$$K_r = \frac{a(Ca^{2+})P(CO_2)a(H_2O)}{a(CaCO_3)a^2(H_3O^+)}$$

## Aktivnost

- Plini**: v izrazu za  $K_r$  uporabljamo za koncentracijo plina njegov parcialni tlak  $P_i$  (v atm)
- Neionizirane molekule**: aktivnost je enaka njihovi molski koncentraciji: v izrazu za  $K_r$  tako navajamo njihovo koncentracijo  $C_i$  (v mol/L)
- Čiste trdne snovi in tekočine**: izrazimo z molskim deležem, ki je za čiste trdne snovi in čiste tekočine enak 1,00. Zato je tudi njihova aktivnost enaka 1,00 in jih v izrazu za  $K_r$  ne navajamo
- Ionske zvrsti**: aktivnost ionov je definirana kot  $a_i = \gamma_i c_i$  in je funkcija sestave raztopine; za razredčene raztopine v izrazu za  $K_r$  navedemo molsko koncentracijo dane ionske zvrsti (v mol/L).

### Aktivnost

- Aktivnost  $a$  je sorazmerna koncentraciji:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad \text{ali} \quad a_i = \gamma_i [X_i]$$

- $\gamma_i$ : **koeficient** aktivnosti (aktivnostni koeficient),  
 $0 < \gamma \leq 1; \gamma = f(z_i, d_i, I, T, \dots)$

- $I$  je **ionska jakost** (moč) raztopine

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Aktivnostni koeficient

- Debye in Hückel (1923) izpeljeta enačbo:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd_i \sqrt{I}}$$

- $A, B$  – konstanti, v vodi pri 25 °C znašata  $A = 0,5085$  in  $B = 0,3281$ ,  $d_i$  – efektivni premer iona v Å
- V razredčenih (idealnih) raztopinah z ionsko jakostjo  $I < 0,001$   $M$  je koeficient aktivnosti za večino ionov enak 1,00:

$$I \rightarrow 0, \gamma_i \rightarrow 1; \quad a_i \approx c_i$$

---

---

---

---

---

---

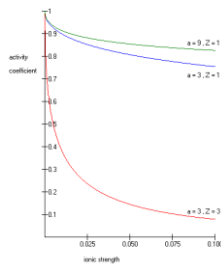
---

---

---

---

### Aktivnostni koeficient




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



Aktivnost in  $K_r$ 

- Idealna raztopina: termodinamska konstanta  $K_r$  je enaka koncentracijski ravnotežni konstanti  $K_c$ :

$$K_r = \frac{a(\text{Ca}^{2+})P(\text{CO}_2)}{a^2(\text{H}_3\text{O}^+)} \approx \frac{[\text{Ca}^{2+}]P(\text{CO}_2)}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

- $K_c$  v resnici ni prava konstanta, ker je funkcija koeficientov aktivnosti in s tem sestave raztopine

## Vpliv temperature na ravnotežno konstanto

- Termodinamska ravnotežna konstanta  $K_r$  je funkcija temperature (in tlaka);

$$K_r = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-\Delta H^0/RT} e^{\Delta S^0/R}$$

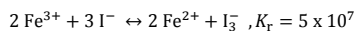
- $\Delta H^0$  in  $\Delta S^0$  sta neodvisna od temperature:

$$K_r = \text{konst.} \cdot x e^{-\Delta H^0/RT}$$

- **Endotermna** reakcija ( $\Delta H^0 > 0$ ):  $K_c$  z višanjem  $T$  **narašča**
- **Eksotermna** reakcija ( $\Delta H^0 < 0$ ):  $K_c$  se z višanjem  $T$  **manjša**

## Hitrost kemijske reakcije

- S hitrostjo kemijskih pretvorb se ukvarja **kemijska kinetika**.



$$v = \frac{dc}{dt} = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{2dt} = -\frac{d[\text{I}^-]}{3dt} = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{2dt} = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt}$$

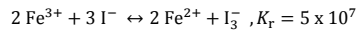
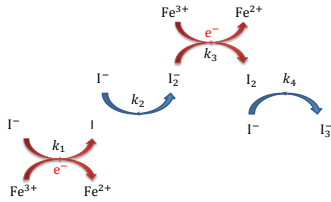
- Hitrost kemijske reakcije je sorazmerna koncentraciji komponent

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{I}^-]^3$$

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{I}_3^-]$$

$k$  – **konstanta hitrosti** v dani smeri,

koeficienti – **red** reakcije (odvisno od mehanizma)

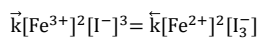
Mehanizem oksidacije I<sup>-</sup> z Fe(III)

## Kinetika reakcij

- $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 \leftrightarrow 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G \ll 0$   
 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$
- $\text{Glukoza} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G \ll 0$   
 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$
- ${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{234}\text{Th} + \alpha + E$

## Ravnotežje in hitrost

- Kemijsko ravnotežje nastopi takrat, kadar sta hitrosti kemijske reakcije v obe smeri enaki:  
 $\vec{v} = \vec{v}$
- V ravnotežju sta na molekularni ravni hitrosti pretvarjanja reaktantov v produkte in obratno enaki – dinamično ravnotežje.



$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{I}^-]^3} = K_r$$

## Značilnosti ravnotežja

- Na makroskopskem nivoju ni vidnih sprememb,
- Na mikroskopski ravni sta hitrosti  $R \rightarrow P$  in  $P \rightarrow R$  izenačeni,
- Sistem ima minimalno možno energijo,
- Koncentracija zvrsti je v skladu z numerično vrednostjo ravnotežne konstante.

---

---

---

---

---

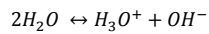
---

---

---

## Pomembnejša ravnotežja v analizni kemiji

- **Disociacija vode**



$$[H_3O^+], [OH^-] \ll [H_2O]$$

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cong \text{konst.}$$

$$K[H_2O]^2 = K_w = a(H_3O^+)a(OH^-) \cong [H_3O^+][OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## Ionski produkt vode

- V čisti vodi sta koncentraciji oksonijevih in hidroksidnih ionov enaki, zato velja:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

- Odvisnost  $K_w$  od temperature

T / °C	0	10	20	25	25
$K_w \times 10^{-14}$	0,14	0,292	0,681	1,00	1,01
	1,47	30	40	50	60
$K_w \times 10^{-14}$	1,47	2,92	5,47	9,61	49

---

---

---

---

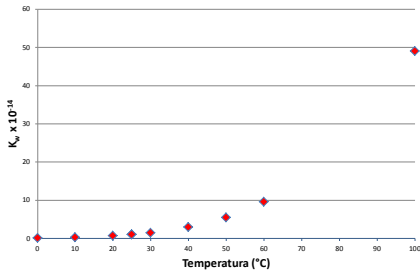
---

---

---

---

Odvisnost  $K_w$  od  $T$




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

pH

- S.P.I. Sorensen (1909) definira pH kot negativni dekadični logaritem koncentracije vodikovih ionov.
- Danes uporabljamo definicijo, po kateri je pH **negativni dekadični logaritem aktivnosti** oksonijskih ionov:

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

- Matematični operator p pomeni negativni dekadični logaritem spremenljivke

$$pOH = -\log a_{OH^-}; pCl = -\log a_{Cl^-}; pK = -\log K$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

pH vodnih raztopin

Concentration of hydrogen ions compared to distilled water	pH	Examples of solutions and their respective pH
1/10,000,000	14	Liquid drain cleaner, Caustic soda
1/1,000,000	13	Strong oven cleaner
1/100,000	12	Simple water
1/10,000	11	Household Ammonia (1.0)
1/1,000	10	10% of ammonia (10.0)
1/100	9	Toilet paper (9.0)
1/10	8	Baking soda (8.0), Borax (8.0)
1	7	"Pure" water (7.0)
10	6	Urine (6.0-8.0)
100	5	Acid rain (5.0), Black coffee (5.0)
1,000	4	Tomato juice (4.0)
10,000	3	Orange juice, Soft drink
100,000	2	Letter paper (2.0), Vinegar (3.0)
1,000,000	1	Hydrochloric acid (varies from 0.0 to 1.0)
10,000,000	0	Battery Acid

---

---

---

---

---

---

---

---

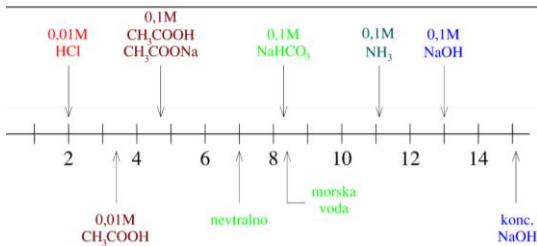
---

---

---

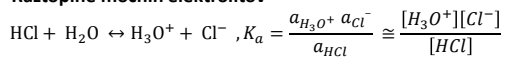
---

## pH vodnih raztopin



## Protolitska ravnotežja kislin in baz

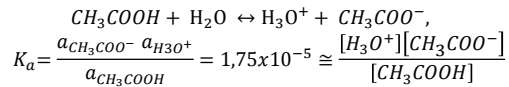
## • Raztopine močnih elektrolitov



Močan elektrolit, zato velja:

$$c_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]; [\text{HCl}] = \frac{c_{\text{HCl}}^2}{K_a} = c_{\text{HCl}}^2 \times 1 \times 10^{-6} \approx 0$$

## • Disociacija šibkih kislin in baz

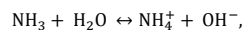


## Šibke kisline in baze

- Pri šibkih kislinah in bazah je konstanta disociacije majhna ( $K \ll 1$ ).

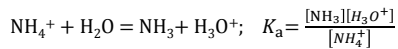
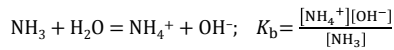


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$



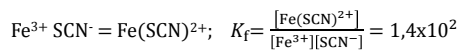
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \times 10^{-5}$$

## Konjugiran par

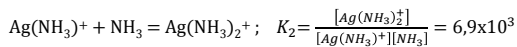
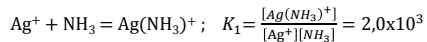


$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

## Tvorba koordinacijskih spojin



- Postopno nastajanje kompleksov

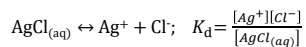
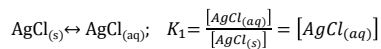


$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,4 \times 10^7; \quad \beta_i = \prod_{n=1}^i K_n$$

## Ravnotežja v heterogenih ravnotežjih

- Heterogeni sistemi – v neposrednem stiku sta vsaj dve fazi: tekoče – tekoče, tekoče – trdno, tekoče – plin,...

- Topnost oborin



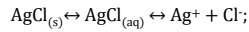
$$K_1 K_d = K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \cong [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

**$K_{sp}$  – topnostni produkt**

### Topnost

- Topnost (solubility) je vsota koncentracij vseh raztopljenih zvrsti v vodni fazi, ki izhajajo iz iste spojine.

$$s = \sum_{i=1}^n C_i$$



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

---

---

---

---

---

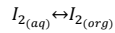
---

---

---

### Porazdelitev med dvema tekočima fazama

- Vodna raztopina neke snovi je v stiku s topilom, ki se z vodo ne meša (benzen, kloroform, heksan,...)



$$K_d = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

**$K_d$  – ravnotežna konstanta porazdelitve (porazdelitvena k.)**

---

---

---

---

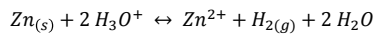
---

---

---

---

### Oksidacijsko – redukcijsko ravnotežje



$$K_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]p_{\text{H}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

**$K_r$  – ravnotežna konstanta oksidacijsko - redukcijskega (redoks) sistema**

---

---

---

---

---

---

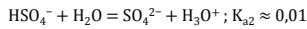
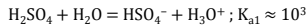
---

---

## Sistematična obravnava ravnotežij

- Pogoj za matematično rešljivost sistema je enako število enačb kot je neznank
- **Masna bilanca:** v ravnotežju mora biti vsota množin (koncentracij) vseh zvrsti neke molekule (topljenca) enaka celokupni množini (koncentraciji) te snovi v raztopini.

➤ Primer: raztopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s koncentracijo 0,10 mol/L

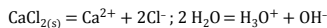


$$\text{MB: } 0,10 \text{ M} = C(\text{H}_2\text{SO}_4) = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

## Sistematična obravnava ravnotežij

- **Elektronevtralnost raztopine:** raztopina elektrolitov je električno nevtralna: vsota pozitivnih delcev (kationov) je enaka vsoti negativnih delcev (anionov).

➤ Primer: raztopina  $\text{CaCl}_2$



$$\text{EN: } 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{Splošno: } \sum_{i=1}^n z_i C_i = 0$$

## Postopek sistematične obravnave ravnotežij

1. Zapišemo vse kemijske reakcije
2. Zapišemo reakcijam pripadajoče izraze za konstante ravnotežja
3. Napišemo enačbo za masno bilanco
4. Napišemo pogoj za električno nevtralnost
5. Preverimo, če je število enačb  $\geq$  število neznank
6. Sistem smiselno poenostavimo in poiščemo ustrezne rešitve
7. Preverimo pravilnost predpostavk (korak 6); če so napačne, jih korigiramo ali poiščemo eksaktno rešitev sistema enačb



