

Raztopine

Mnoge analizne metode temeljijo na opazovanju ravnotežnih sistemov, ki se vzpostavijo v raztopinah. Najpogosteje uporabljeno topilo je voda!

RAZTOPINE:

- topljenec
- topilo (voda)

(Enote za koncentracije!)

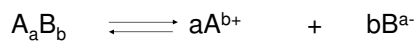
Raztopine

Poznati moramo:

- Splošne karakteristike vodnih raztopin
- Ravnotežne reakcije v raztopinah
- Izračune ravnotežnih sistemov (koncentracije posameznih kemijskih zvrsti)
- Upoštevati moramo odstopanja od idealnih lastnosti raztopin

Elektroliti

Elektroliti so substance, ki se pri raztapljanju (v vodi) vsaj delno ionizirajo



Ioni v raztopini predstavljajo nosilce električnega toka (prevajanje raztopin).

Elektroliti

Močni elektroliti

Snovi, ki v vodi popolnoma disociirajo

Primeri:

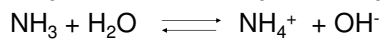
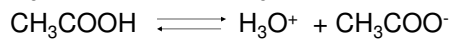
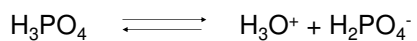
- HNO_3
- HCl
- NaOH
- soli (produkti nevtralizacije kislin in baz)

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

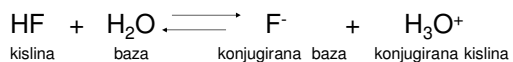
sladkor $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Kislina in baze

Brönsted Lowry , 1923

Kislina: Substanca, ki daje bazi proton

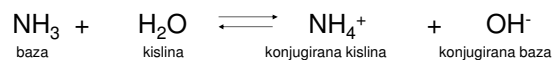
Primer:



Ko kislina odda proton pri kislinsko bazni reakciji, se spremeni v konjugirano bazo.

Kislina in baze

Baza: Substanca, ki od kisline sprejme proton

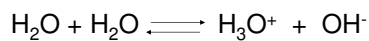


Enako se baza s sprejemom protona spremeni v konjugirano kislino.

Kislina in baze

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

Disociacija: (Autoprotoliza)



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

Kislina in baze

Jakost kislin/baz

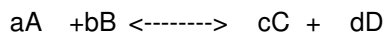
Jakost zavisi od stopnje disociacije
(odvisna je od topila!)

<p>Kislina</p> <p>HClO₄</p> <p>H₃PO₄</p> <p>NH₄⁺</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">jakost pada</p>	<p>↑</p> <p style="text-align: center;">jakost pada</p> <p>Baze</p> <p>ClO₄⁻</p> <p>H₂PO₄⁻</p> <p>NH₃</p>
---	---

Za določevanje jakosti kislin baz lahko uporabljamo različna topila.

Kemijsko ravnotežje

Splošna kemijska reakcija:

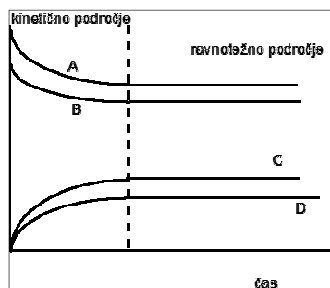


A in B sta reaktanta, C in D sta produkta
reakcije

Med reakcijo se zmanjšujeta 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 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
- $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

Kemijsko ravnotežje

Aktivnost:

“Efektivna koncentracija zvrsti v raztopini”.

Podrobnosti pri fizikalni kemiji!!

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

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

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 zaradi enostavnosti uporabljali molarne koncentracije, pri čemer se moramo zavedati morebitnih napak zaradi poenostavitve. Pravilneje bi bilo uporabljati aktivnosti.

- Povezava aktivnost-koncentracija (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:

Prisotnost ionov v raztopini povzroča elektrostatske interakcije med ioni. Ta vpliv je odvisen od števila ionov in njihovega naboja
ionska moč!

Vpliv elektrolitov na ravnotežje:

ionska moč

$$\mu = 0,5(c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + \dots)$$

Primer:

Izračunajte ionsko moč 0,1M raztopine KCl in 0,1M Na₂SO₄!

ionska moč

KCl

$$\begin{aligned} \bullet \mu &= 0,5([K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2) = \\ &0,5(0,1+0,1)=0,1 \end{aligned}$$

Na₂SO₄

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5([Na^+] \times 1^2 + [SO_4^{2-}] \times 2^2) = \\ &0,5(0,2+0,1 \times 4)=0,3 \end{aligned}$$

Aktivnost vs. koncentracija

Razen v zelo razredčenih raztopinah je efektivna koncentracija ionov manjša, kot je njihova dejanska koncentracija.

Aktivnost izraža »efektivno« koncentracijo

Aktivnost:

$$a_i = f_i [i]$$

f_i aktivnostni koeficient za zvrst i
 $[i]$ molarna koncentracija

Aktivnostni koeficient

Vzpostavlja zvezo med aktivnostjo in koncentracijo

Odvisen je od:

- Ionske moči raztopine
- Velikosti ionov
- Naboja ionov
- Gibljivosti ionov

Aktivnostni koeficient

Debye-Hückel:

Vodne raztopine pri 25°C

$$-\log f_i = \frac{0,5Z_i^2\sqrt{\mu}}{1+0,33\alpha_i\sqrt{\mu}}$$

Z_i naboj iona

μ ionska moč raztopine

α_i efektivni premer hidratiziranega iona

Aktivnost vs koncentracija

Zelo razredčene raztopine:

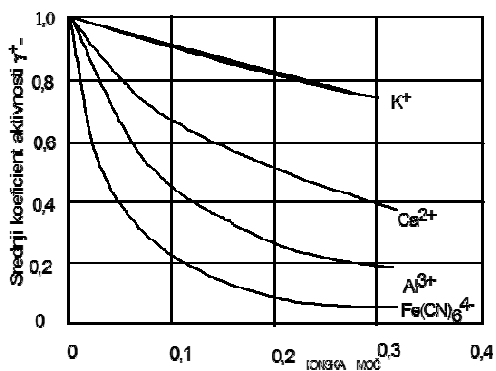
$f_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow c_i$

Za μ do 0,1 $f_i < 1$ in $a_i < c_i$

$\mu > 0,1$ zapleteno obnašanje

$\mu < 0,01$ brez posebnih pridržkov lahko uporabljamo molarne koncentracije

Vpliv ionske moči na koficiente aktivnosti



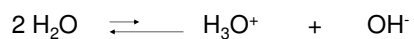
Pomembna ravnotežja v analizni kemiji

DISOCIACIJA VODE
PROTOLISTKA RAVNOTEŽJA ŠIBKIH KISLIN IN BAZ
NASTANEK KOORDINACIJSKIH SPOJIN
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 tvorben konstanta (kompleksi,
 kelati)
 K_d porazdelitveno (distribucijsko)
 ravnotežje

Disociacija vode



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

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:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Disociacija vode- primer (1)

0,1 mola NaOH dodamo v 1 l čiste vode
Določite 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:
 $K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$

Disociacija vode- primer (1)

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/0,1 = 10^{-13}$ 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ iz HCl, bo izračunani pH 8.

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

Disociacija vode- primer (2)

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{kisl}}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}}$$

Če napišemo $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iz vode}}$

sledi:

Disociacija vode- primer (2)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + 1,0 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

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

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

Rešitev:

$$x = -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}]^{1/2} = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

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

Torej povzročí dodatek majhne množine kisline v vodo KISLOST raztopine!
