



FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO



Darinka Brodnjak Vončina

## **ANALIZNA KEMIJA I**

Zbrano gradivo

Maribor, maj 2006

## KAZALO



## Instrumentalna kemijska analiza:

Fizikalno kemijske metode (signal: optična gostota, potencial, tok...). Ker potrebujemo za meritve instrumente, je to Instrumentalna kemijska analiza:

**1. Elektrokemijske analizne metode** – zasledujemo spremembe elektrokemičnih lastnosti

**2. Optične metode**

Spektrometrične analizne metode – proučevanje spektrov vzorčnih raztopin, kvali- in kvantitativni rezultati. Podatki o zgradbi, strukturi spojin in o lastnostih spojin:

Natančnejša identifikacija: IR ,  
UV/VIS spektrofotometrija,  
plamenska emisijska spektroskopija  
atomska absorpcijska spektroskopija,  
NMR, masna spektroskopija (MS) itd.

**3. Separacijske metode**

Komponente v vzorcu je potrebno predhodno ločiti, da lahko nato vsako posebej kvantitativno določimo.

– **KLASIČNA ANALIZA:**

Klasične ali mokre kemijske analize kot n.pr. titrimetrija in gravimetrija se še vedno precej uporabljajo. Te metode uporabljamo pri analizi referenčnih standardnih materialov, kadar je zahtevana velika natančnost in točnost ali pa kadar imamo na razpolago malo vzorca.

Klasična analiza je dolgotrajna, potrebno veliko spretnosti, koncentracije do  $10^{-3}$  mol/L,

**Absolutna metoda-**

rezultat izhaja iz stehiometrijskega razmerja, dobimo ga direktno iz ml porabe-volumetrija ali iz iztehte ob uporabi gravimetričnega faktorja-gravimetrija.

**Instrumentalna analiza**

- široko koncentracijsko območje od  $10^{-1}$  mol/L do  $10^{-10}$  mol/L.

**Relativna metoda**

Kalibracija je eden najvažnejših postopkov v kemijski analizi. Razen v nekaj primerih (n.pr. elektrogravimetrija) koncentracije vzorca ne merimo direktno, ampak jo določimo z merjenjem neke druge fizikalne količine,  $y$ . Pogoji za to je, da obstaja empiričen ali teoretičen odnos med to količino in koncentracijo. Kalibracijsko krivuljo lahko dobimo, da postavimo matematični model, ki se prilega k eksperimentalnim podatkom. Najbolj običajna in uporabna kalibracijska krivulja je linearna, ki gre skozi središče in je uporabna v širokem dinamičnem območju. V praksi pa so seveda odstopanja od te idealne kalibracijske premice. Dobro znana je n. pr. ukrivljenost kalibracijske premice proti  $x$  osi v zgornjem koncentracijskem območju pri spektroskopskih metodah. Ni dvoma, da se danes večina analiz opravi z instrumentalnimi metodami. Tehnike kot absorpcijska in emisijska spektroskopija, različne elektrokemijske metode, masna spektrometrija, plinska in tekočinska kromatografija, termične in radiokemijske metode zavzemajo več kot 90% analitskega dela. Za to je več vzrokov: Instrumentalne metode so mnogo bolj občutljive kot klasične. Z ICP spektrometrijo lahko določimo več elementov istočasno v zelo nizkih koncentracijah, s kombinacijo kromatografije in masne spektrometrije pa lahko v nekaj minutah določimo veliko komponent v kompleksni organski mešanici. Območje je pri klasični analizi 2 do 3 rede velikosti, pri instrumentalnih metodah pa 6 ali več. Instrumentalne metode so v splošnem hitrejše in cenejše kot klasične metode. Tako je potrebno n.pr. v ekologiji večkrat analizirati na stotine vzorcev dnevno, zato je večina instrumentalnih

metod tudi avtomatizirana. Takšno delo zahteva tudi računalniško obdelavo podatkov, zato je večina instrumentov povezana z računalniki.

### Postopek kalibracije

temelji na merjenju signala standardnih raztopin, katerih koncentracijo poznamo, nato pa izmerimo na instrumentu pri enakih pogojih še signal za vzorec. Koncentracija vzorca mora biti med najnižjo in najvišjo koncentracijo standardnih raztopin, tako da lahko določimo vrednost koncentracije z interpolacijo.

### REGRESIJSKA ANALIZA:

Pri regresijski analizi proučujemo odnos med spremenljivko  $x$  in  $y$ .  $X$  je kontrolirana ali neodvisna spremenljivka, koncentracija standarda,  $y$  pa odvisna spremenljivka ali odgovorna spremenljivka, ki predstavlja merjeni signal. Sprejeli smo prvo predpostavko in sicer, da  $x$  vrednosti nimajo napake. Napake pri pripravi standardov so v resnici mnogo manjše od napak, ki jih naredimo pri merjenju signala. Vrednosti neznanih parametrov odseka in naklona regresijske krivulje  $b_0$  in  $b_1$  moramo ugotoviti na tak način, da se model prilega k eksperimentalnim točkam kot je najbolj mogoče.

Signal je sestavljen iz determinirane komponente, predstavljene z linearnim modelom in slučajne komponente  $e_i$ . Treba je izračunati vrednosti  $b_0$  in  $b_1$  za  $\beta_0$  in  $\beta_1$  tako, da je  $\sum e_i^2$  minimalna. To metodo imenujemo : **metoda najmanjših kvadratov**.

Če je odnos med  $x$  in  $y$  linearen, velja:

$$y_i = \eta_i + \varepsilon_i$$

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$$

$\beta_0$  in  $\beta_1$  sta neznanani  $\rightarrow$  določimo jih z  $b_0$  in  $b_1$

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x$$

Komponente  $e_i$  predstavljajo razlike med opazovanimi  $y_i$  vrednostmi in  $y$  vrednostmi, predpostavljenimi z modelom;  $e_i$  imenujemo ostanke.

$$e_i = y_i - \hat{y} = (y_i - b_0 - b_1 x_i)$$

$$e_i^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2$$

$$b_1 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$s_{y,x}^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} = s_e^2 = \frac{\sum e_i^2}{n - 2}$$

# STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV

## 1. NATANČNOST IN TOČNOST

Namen:

Če želimo izmeriti pravo vrednost, je pri izbiri analizne metode važna natančnost in točnost.

## 2. NAPAKE v kvantitativni analizi

Rezultati nimajo nobene vrednosti, če ne podajajo tudi velikosti napake.

Natančnost je povezana s slučajno napako, ki je tudi znana kot nedoločljiva napaka (ne glede ali je srednja vrednost pravilna).

Primer slučajne napake:

srednja vrednost 100

set meritev 98, 101, 99 in 100

Natančnost opisuje sipanje posameznih ponovitev meritev okrog srednje vrednosti.

SLIKA 1

Normalna porazdelitev slučajne napake

DEFINICIJA NATANČNOSTI

$\bar{X}$  : povprečje  $x_i$

$$e_i = x_i - \mu$$

$$e_i = x_i - \bar{X}$$

$\bar{X} = \mu$  za končno število meritev

DEFINICIJA TOČNOSTI

Točnost je povezana s sistematično napako, ki je tudi znana kot določljiva napaka.

Primer sistematične napake:

prava vrednost 100

set meritev 110, 108, 109 in 111

$$e_i = \mu - \mu_0$$

$$e_i = \bar{X} - \mu_0$$

Totalna napaka je vsota sistematičnih in slučajnih napak.

$$e_i = x_i - \mu_0$$

$$e_i = x_i - \mu + \mu - \mu_0$$

~~slučajna napaka~~   ~~sistematična napaka~~

~~$\bar{X} = \mu$  za končno število meritev~~

Primer:

5 meritev daje vrednosti:

Metoda A

2.8, 2.7, 3.0, 3.2 in 3.3

$$\bar{X}_1 = 3.0$$

$$e_{11} = 2.8 - 3.0 + 3.0 - 3.0$$

~~slučajna napaka~~ ~~sistematična napaka~~ = 0

Metoda B

4.8, 4.7, 5.0, 5.2, in 5.3

$$\bar{X}_2 = 5.0$$

$$e_{12} = 4.8 - 5.0 + 5.0 - 3.0$$

~~slučajna napaka~~ ~~sistematična napaka~~ = 2

Navadno najprej proučujemo natančnost, ker lahko sistematične napake določimo šele, ko so slučajne napake dovolj majhne in je njihova velikost znana.

Če analitik izvaja večje število ponovitev določitev istega vzorca ob uporabi istega postopka, reagentov itd, dobimo rezultate, ki so podvrženi slučajju in imajo normalno porazdelitev napake.

### 3. Tipi napak

3.1 Velika napaka

3.2 .Sistematične napake

3.3 Slučajne napake

Primer:

Analitik	Rezultat	Vrsta napake
A	10.08 10.11 10.09 10.10 10.12	Natančno, toda netočno
B	9.88 10.14 10.02 9.80 10.21	Točno, toda nenatančno
C	10.19 9.79 9.69 10.05 9.78	Netočno in nenatančno
D	10.04 9.98 10.02 9.97 10.04	Točno in natančno

## SLIKA 2

Grafični prikaz natančnosti in točnosti

### SLUČAJNA NAPAKA - NATANČNOST

Kvantitativno ovrednotenje natančnosti:

#### OBMOČJE

je razlika med največjo in najmanjšo vrednostjo

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

#### MEDIANA

Kadar imamo le nekaj meritev in kadar je prisotna asimetrija, uporabljamo mediano. Mediana je vrednost, ki razpolavlja set n po vrstnem redu urejenih meritev

- če je n liho število, imamo  $(n-1)/2$  meritev manjših od mediane, naslednja meritev je mediana.

Primer:  $n = 9$ ;  $x_i = 4,5,5,6,7,8,8,9,9$ ;  $x_m = 7$

- če je n sodo število, vzamemo povprečno vrednost srednjih dveh meritev

Primer:  $n = 8$ ;  $x_i = 4,5,5,6,7,8,8,9$ ;  $x_m = 6.5$

Mediana ima majhen vpliv na vrednosti, ki so ekstremne, je torej robustne narave.

#### SREDNJA VREDNOST

$$\bar{x} = \sum_i x_i / n$$

Primer: set meritev urejen po vrstnem redu:

$x_i = 4, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 9, 17$

prvih 14 vrednosti:  $x_m = 6$   $\bar{x} = 6.143$

vseh 15 vrednosti:  $x_m = 6$   $\bar{x} = 6.867$

#### STANDARDNI ODMIK

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

#### VARIANCA

$$V = s^2$$

Relativni standardni odmik  $RSD = s/\bar{x}$



Koeficient variabilnosti  $C_v = RSD \times 100\%$   
ODMIK srednje vrednosti

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

### VRSTE NATANČNOSTI

#### **Ponovljivost je natančnost dobljena pri optimalnih pogojih**

Ista metoda, isti analitik, isti dan, isti set vzorcev, isti laboratorij  
- mejni pogoji kontrolirani

Kvantitativno ovrednotenje: standardni odmik dobljen ob uporabi SOP.

Ponovitve naj bodo prave ponovitve, lahko pa testiramo tudi ponovljivost dela analiznega postopka (n.pr. ponovljivost injiciranja)

(Lahko se izboljša le s spremembo metode - druga kolona, drugo topilo...)

#### **OBNOVLJIVOST (reproducibilnost) je natančnost, dobljena pri najbolj različnih možnih pogojih**

Ista metoda, različni analitiki, različni dnevi analize, različni laboratorij, različne kemikalije, druga oprema, različna temperatura, vlažnost... Možne so vmesne situacije (intralaboratorijske primerjave in interlaboratorijske primerjave).

Velikost napake pri ponovljivosti je manjša kot pri obnovljivosti.

$$V_{\text{reprod}} = V_{\text{ponov.}} + V_{\text{temp.}} + V_{\text{op.}} + V_{\text{lab.}} \dots$$

SLIKA 3

Primerjava velikosti standardnih odklikov za ponovljivost in obnovljivost

ODPRAVLJANJE slučajnih napak

Poiskati je potrebno tisti del analitskega postopka, kjer je slučajna napaka največja in posvetiti posebno pazljivost temu delu.

SLIKA 4

RSD v odvisnosti od koncentracije

## SISTEMATIČNE NAPAKE - TOČNOST

### a) Konstantne (absolutne):

Neodvisne od koncentracije (enota ista kot merjena komponenta - konc.)

Vzroki:

1. Slaba selektivnost (interferenca), reagira tudi druga komponenta - dobimo napačno previsoke rezultate.
2. Efekti matrične raztopine - opazimo povečanje ali zmanjšanje signala.
3. Slaba, nepravilna korekcija slepega vzorca.

### b) Proporcionalne (relativne):

Napaka je proporcionalna koncentraciji analita, izraža se v relativnih enotah (%).

- vzrok napake pri kalibraciji

1. Različni nakloni kalibracijskih krivulj za vzorec in standard.
2. Nepravilno upoštevanje linearnosti v preširokem koncentracijskem območju.

Drugi vzroki: pri avtomatski kontinuirni analizi kontaminacija s prejšnjimi vzorci (napaka ni konstantna niti proporcionalna).

## ODPRAVLJANJE sistematičnih napak:

Ne moremo jih zmanjšati s povečanjem števila meritev in ker ne poznamo prave vrednosti, so večkrat skrite.

1. Glavni način je uporaba standardnih referenčnih materialov
2. Preverjanje kontaminacije vzorca
3. Preverjanje točnosti analitskega aparata - (n.pr. točnost valovne dolžine)
4. Človeška napaka (barvna slepota, neobčutljivost za barve, astigmatizem in ostale napake očesa, tendenca k zapisovanju določenih številke)

**Pred** izvedbo analize preveriti vsako stopnjo eksperimenta (vzorčenje, aparat, steklovina, tehtanje...)

Predpisati eksperiment v vsaki stopnji - planiranje

(diferenčno tehtanje, namesto določitve  $\epsilon$  - umeritvena krivulja)

Kompleksno optimiranje procedure- proučevanje medsebojnih vplivov spremenljivk

## PODAJANJE REZULTATOV

Število decimalnih mest označuje natančnost eksperimenta

Primer:

0.102563 M raztopina - potrebna natančnost je 0.001% - ni dosegljivo.

Primer: Vrednosti: 10.09, 10.11, 10.09, 10.10, in 10.12

$\bar{X} = 10.102$  - nezanesljivost na drugem decimalnem mestu

$s = 0.0130$

$\bar{X} = 10.10 \pm 0.01$  ( $n = 5$ )

Pravilo: obdržimo eno decimalno mesto več, kot lahko natančno izmerimo, zaokrožimo pa le končni rezultat.

Zaokroževanje zadnje številke

## Primer :

Določitev sistematične in slučajne napake v titrimetriji:

Postopek vsebuje:

1. Gravimetrija:

tehtanje primarnega standarda

2. Volumetrija:

raztapljanje primarnega standarda in razredčevanje v bučki

pipetiranje (odčitavanje pipete, polnjenje, praznjenje)

titracija (polnjenje birete, določanje meniska na bireti, določitev ekvivalentne točke)

	Toleranca
Teža (razred 1)	
100 g	$\pm 0.25$ mg
1 g	0.034 mg
10 mg	0.010 mg
Teža (razred 3)	
100 g	$\pm 1.0$ mg
1 g	0.10 mg
10 mg	0.030 mg
Steklovina (razred A)	
50 ml valj	0.25 ml
250 ml merilna bučka	0.12 ml
25 ml pipeta	0.03 ml
50 ml bireta	0.05 ml

Sistematične napake pri tehtanju:

nepopolno ohlajanje, absorbcija vlage na tehtiču, korodirane, prašne uteži, različna teža v zraku in vakuumu

Slučajne napake pri tehtanju:

- majhne  $\pm 0.0001$  g/1g

Gravimetrična napaka je zanemarljivo majhna v primerjavi z volumetrično napako.

Odprava: diferenčno tehtanje, velika M primarnega standarda.

Sistematične napake pri volumetričnih postopkih:

praznjenje pipet, baret, vpliv temperature

Slučajne napake pri volumetričnih postopkih:

odčitavanje meniska (bučka  $\pm 0.03$  cm  $\sim$  0.012 ml, pipeta  $\pm 0.03$  cm  $\sim$  0.006 ml,)

Indikatorske napake, napaka zadnje kapljice

**NATANČNOST IN TOČNOST kot kriterij**

Kako natančno in točno analizo potrebujemo?

Če je vzorčenje del analize, je treba upoštevati napako pri vzorčevanju.

(Primer: Določitev kalija v rastlinskih vzorcih - 87% napake pri jemanju vzorcev, vzorčevanju, 9.4% medlaboratorijska napaka, 1.4% priprava vzorcev, 1.4% natančnost meritve)

### **Diskretne in zvezne slučajne spremenljivke:**

Primer:

zvezna spremenljivka - temperatura, dolžina, koncentracija

diskretna spremenljivka - število vrhov na kromatogramu

## **Disperzni sistemi**

### **1. Grobi disperzni sistem**

### **2. Koloidne raztopine**

### **3. Prave raztopine**

Disperzni sistemi

Disperzno sredstvo

dispergirana faza

Dispergirana faza

Groba faza  $>1000 \text{ nm}$

koloidna faza  $1 \text{ nm} < d < 1000 \text{ nm}$

Prava raztopina  $d < 1 \text{ nm}$

SO homogeni sistem

## **RAZTOPINE IN KONCENTRACIJE**

Veličine, s katerimi prikazujemo sestavo, razvrščamo v štiri skupine:

Razmerja so veličine, ki prikazujejo količino ene komponente v primejavi z drugo

### **Masno razmerje:**

$$\zeta = \frac{m(B)}{m(A)}$$

### **Množinsko razmerje:**

$$r = \frac{n(B)}{n(A)}$$

### **Prostorninsko razmerje:**

$$\psi = \frac{V(B)}{V(A)}$$

### **Številsko razmerje:**

$$R = \frac{N(B)}{N(A)}$$

## **DELEŽI:**

### **Masni delež**

$$w = \frac{m(B)}{\sum m_i}$$

### **Množinski delež**

$$\chi = \frac{n(B)}{\sum n_i}$$

### **Prostorninski delež**

$$\psi = \frac{V(B)}{\sum V_i}$$

Koncentracije so veličine, ki prikazujejo količino ene komponente v razmerju z volumnom zmesi oziroma raztopine

### **Masna koncentracija: $\gamma$**

$$\gamma = \frac{m(B)}{V}$$

### **Množinska koncentracija:**

$$c = \frac{n(B)}{V}$$

### **Številska koncentracija (molarost):**

$$C = \frac{N(B)}{V}$$

### **Prostorninska (volumska) koncentracija:**

$$\sigma = \frac{V(B)}{V}$$

### **Molalnost**

$$b = \frac{n(B)}{m(A)}$$

## ELEKTROLITI

Raztopine močnih elektrolitov

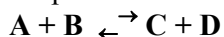
### KEMIJSKO RAVNOTEŽJE ZAKON O DELOVANJU MAS

(zakon o vplivu koncentracij)

**Goldberg in Waage**

Vsaka kemijska reakcija teče tako dolgo, dokler ne doseže kemijskega ravnotežja (najnižjo notranjo energijo).

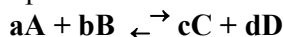
Vzpostavi se **dinamično ravnotežje**



$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Velja za določeno temperaturo. Kemijska reakcija teče do ravnotežnega stanja.

Splošno:

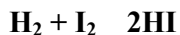


$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**Velika vrednost K**                      ravnotežje pomaknjeno desno

**Majhna vrednost K**                     ravnotežje pomaknjeno levo

### ZAKON O DELOVANJU MAS



$$w_1 \propto [H_2]$$

$$w_2 \propto [I_2]$$

$$w_{12} = w_1 \times w_2 = \propto [H_2][I_2]$$

$$v_1 = w_{12} = \propto [H_2][I_2]$$

$$v_1 = k_1[H_2][I_2]$$

$$w_3 = \propto [HI]$$

$$w_4 = \propto [HI]$$

$$w_{34} = w_3 \times w_4 \propto [HI]^2$$

$$v_2 = k_2[HI]^2$$

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

**Bodensstein zasledoval hitrost reakcije**

8.10 mola  $H_2$

2.94 mola  $I_2$

5.64 mola HI

Po 2 urah:

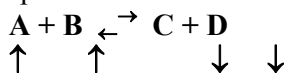
porabilo se je 2.82 mola  $H_2$  in 2.82 mola  $I_2$

Ostalo je nekaj nezreagirane joda in vodika (78% HI, 11% H<sub>2</sub> in 11% I<sub>2</sub>)

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 5.64^2 / (8.10 - 2.82)(2.94 - 2.82) = 502$$

### Le Chatelier (1819)

Sistemi v dinamičnem ravnotežju se obnašajo tako, da se izognejo vplivu zunanje sile ali spremembe

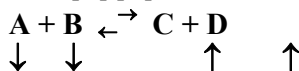


če se A poveča → reakcija v desno

ali:

če se C zmanjša → reakcija v desno

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

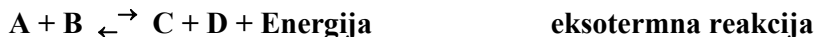


če se C ali D poveča → reakcija v levo

ali

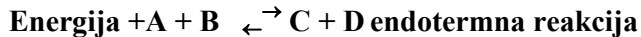
če se A ali B zmanjša → reakcija v levo

## VPLIV TEMPERATURE PRI KEMIJSKI REAKCIJI NA RAVNOTEŽJE



Če hladimo → reakcija v desno

Če segrevamo → reakcija v levo, jo zaustavimo



Če segrevamo → reakcija v desno

Če hladimo → reakcija v levo, jo zaustavimo

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

### ŠIBKI ELEKTROLITI

Koligativne lastnosti:

- Ozmotski tlak
- Zvišanje vrelišča
- Znižanje zmrzišča

AHRRENIUS teorija elektrolitske disociacije 1887 leta

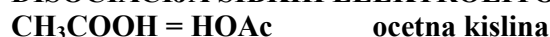
Definicija kislin in baz:

Bronsted

Lewis

Šibki elektroliti koligativnih lastnosti ne kažejo tako močno: (le v manjšem delu razpadejo na ione)

### DISOCIACIJA ŠIBKIH ELEKTROLITOV



$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$\alpha$  = stopnja disociacije

$\alpha$  = število disociiranih molekul/ celotno število molekul

$$[\text{H}^+] = [\text{OAc}^-] = c\alpha$$

$c$  = stehiometrična koncentracija kisline

$$[\text{HOAc}] + [\text{H}^+] = c\alpha$$

$$[\text{HOAc}] = c - c\alpha$$

v raztopini ostane še nekaj nedisociirane kisline

### Ostwaldov zakon razredčenja

$$K_k = \frac{(c\alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Približna oblika:

$$K_k = c\alpha^2$$

$$[\text{HOAc}] = c - c\alpha = c - [\text{H}^+]$$

$$K_k = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c}$$

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_k}{2} + \sqrt{\frac{K_k^2}{4} + K_k c}$$

Primer:

Izračunaj koncentracijo  $\text{H}^+$  ionov v 0.1 M raztopini HOAc

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1.34 \times 10^{-3}$$

Izračunaj koncentracijo  $\text{H}^+$  ionov v  $10^{-4}$  M raztopini HOAc

$$K_k = c\alpha^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-4}} = 4.25 \times 10^{-5}$$

po drugi formuli:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_k}{2} + \sqrt{\frac{K_k^2}{4} + K_k c} = 1.8 \times 10^{-5} / 2 +$$

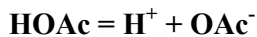
$$\sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 / 4 + 1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-4}} = 3.44 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$e\% = (4.25 \times 10^{-5} - 3.44 \times 10^{-5} / 3.44 \times 10^{-5}) \times 100 = 23.6\%$$

I



## DELOVANJE SKUPNEGA IONA



Istoimenski ioni vplivajo na ravnotežje.

Imamo skupni ion  $\text{Ac}^-$ , ravnotežje gre v levo, dobimo še več nedisociirane kisline

$$[\text{HOAc}] = c_k - [\text{H}^+] = c_k$$

$$[\text{OAc}^-] = c_s + [\text{OAc}^-]_{\text{kisl.}} = c_s$$

zarad vpliva skupnega iona se je konc.zmanjšala

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{[\text{H}^+]c_s}{c_k}$$

$$[\text{H}^+] = K_k \times c_k / c_s$$

Primer:

Izračunaj koncentracijo  $[\text{H}^+]$  ionov v 0.1M HOAc in nato še po dodatku 0.1M NaOAc

$$K_k = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c_k = 0.1\text{M}$$

$$c_s = 0.1\text{M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 / 0.1 = 1.8 \times 10^{-5}$$

## DISOCIACIJA ŠIBKE BAZE

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

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_B - [\text{OH}^-]}$$

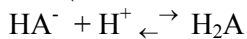
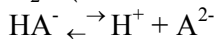
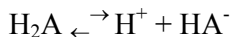
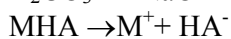
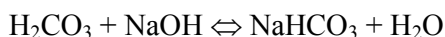
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B c_B}$$

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B c}$$

## RAZTOPINE KISLIH SOLI

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$

MHA znak za te soli



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A]$$

$$[H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1}$$

$$[H^+] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \quad / [H^+] K_1$$

$$[H^+]^2 K_1 = K_1 K_2 [HA^-] - [H^+]^2 [HA^-]$$

$$[H^+]^2 (K_1 + [HA^-]) = K_1 K_2 [HA^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}} = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_s}{K_1 + c_s}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_s}{K_1 + c_s}}$$

$$c_s \gg K_1 \quad [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Primer:

Izračunaj koncentracijo  $H^+$  ionov v  $10^{-1}$  M raztopini  $NaHCO_3$ , če je  $K_1$   $4.31 \times 10^{-7}$  in  $K_2$   $5.61 \times 10^{-11}$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{4.31 \times 10^{-7} \times 5.61 \times 10^{-11}} \\ = 4.92 \times 10^{-9}$$

Izračunaj koncentracijo  $H^+$  ionov v  $10^{-3}$  M raztopini  $NaH_2PO_4$ , če je  $K_1$   $7.51 \times 10^{-3}$  in  $K_2$   $6.23 \times 10^{-8}$

$c_s \approx K_1$  zato moramo računati po drugi formuli

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}} = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_s}{K_1 + c_s}}$$

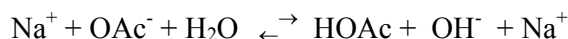
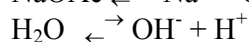
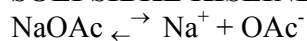
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_s}{K_1 + c_s}}$$

$$[H^+] = \sqrt{7.51 \times 10^{-3} \times 6.23 \times 10^{-8} \times 10^{-3} / (7.51 \times 10^{-3} + 10^{-3})} =$$

## HIDROLIZA SOLI ŠIBKE KISLINE IN MOČNE BAZE

**Hidroliza** je reakcija kationa šibke baze in aniona šibke kisline z vodo, pri čemer dobimo v prvem primeru šibko bazo, v drugem primeru pa šibko kislino. Hidrolizirajo soli šibkih kislin in močnih baz ( $NaAc$ ), šibkih baz in močnih kislin ( $NH_4Cl$ ) in soli šibkih baz in šibkih kislin ( $NH_4Ac$ )

## SOLI ŠIBKE KISLINE IN MOČNE BAZE

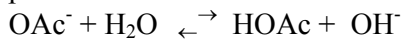


### Močna baza + šibka kislina = bazična hidroliza

$H^+$  se veže,  $OH^-$  ostane v prebitku, zato reagira ta raztopina bazično. Ima alkalno reakcijo.

$$H^+ < OH^-$$

$$pH > 7$$



$$K = \frac{[HOAc][OH^-][Na^+]}{[OAc^-][Na^+][H_2O]}$$

$$K_k < K_B$$

$$K_k = K [H_2O] = K \times K_w$$

$$K_{hidrolize} = \frac{[HOAc][OH^-][H^+]}{[OAc^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_k}$$

$K_h = K_w/K_k$  čim šibkejša je kislina, bolj bazična je raztopina

$$[HOAc] = [OH^-]$$

$[OAc^-] = c_s$  ker je tako malo reagira

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{[OH^-]^2}{c_s}$$

### BAZIČNA HIDROLIZA

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

$$pH = -\log [H^+] \quad pOH = -\log [OH^-]$$

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$[OH^-] = K_w / [H^+]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_k}{c_s}}$$

$$-\log [H^+] = -1/2 \log K_w - 1/2 \log K_k + 1/2 \log c_s$$

$$pK_k = -\log K_k$$

$$pH = 7 + 1/2 p K_k + 1/2 \log c_s$$

### Primer:

Izračunaj pH 0.1M raztopine NaOAc, če je

$$K = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pK_k = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.75$$

$$pH = 7 + 1/2 p K_k + 1/2 \log c_s$$

$$\text{pH} = 7 + 4.75/2 + 1/2 \log 10^{-1}$$

$$= 7 + 2.38 - 0.5 = 8.88$$

### STOPNJA HIDROLIZE

Je del soli, ki je hidroliziral:

$$\beta = \text{konc. hidrolizirane soli} / c_s$$

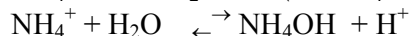
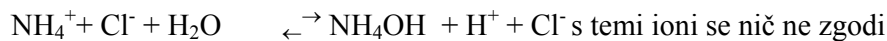
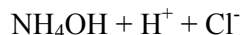
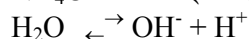
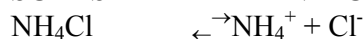
$$= [\text{OH}^-] / c_s$$

$$\beta = \frac{1}{c_s} \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_k}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_k c_s}} \cdot 100 = \%$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_k c_s}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}}} = 7.5 \times 10^{-5}$$

To pomeni, da 7.5 od 100 000  $\text{OAc}^-$  ionov hidrolizira

### SOLI ŠIBKIH BAZ IN MOČNIH KISLIN



V pribitku so  $\text{H}^+$  ioni, zato raztopina reagira kislo ( $\text{pH} < 7$ )

$$K_{\text{ravn}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{hidrolize}} = K_{\text{ravn}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \text{ števec in imenovalc pomnožimo z } = [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{hidrolize}} = K_{\text{ravn}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{K_w}{K_B} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$$

$$= [\text{NH}_4^+] = c_s$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_B}} \quad \text{KISLINSKA HIDROLIZA}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -1/2 \log K_w + 1/2 \log K_B - 1/2 \log c_s$$

$$pK_B = -\log K_B$$

$$pH = 7 - 1/2 p K_B - 1/2 \log c_s$$

Primer:

Izračunaj pH 0.1M raztopine NH<sub>4</sub>Cl, če je K=1.8x10<sup>-5</sup>.

$$pK_B = 4.75$$

$$pH = 7 - 4.75/2 - 1/2 \log 10^{-1}$$

$$= 7 - 2.38 + 0.5 = 5.12$$

### Stopnja hidrolize

Je del hidrolizirane snovi v celotni koncentraciji

$\beta$  = konc.hidrolizirane soli/  $c_s$

$$\beta = \frac{1}{c_s} \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_B}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B c_s}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_B c_s}} \cdot 100 = \%$$

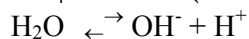
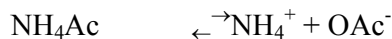
Primer:

Izračunaj  $\beta$  0.1M raztopine NH<sub>4</sub>Cl, če je

$$K = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\beta = \frac{1}{c_s} \sqrt{\frac{K_w c_s}{K_B}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}}} = 7.5 \times 10^{-5} = 0.007\%$$

### SOLI ŠIBKE BAZE IN ŠIBKE KISLINE

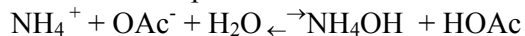


$K_k = K_B$  hidroliza kationa je enaka hidrolizi aniona

pH = 7 – NEVTRALNA RAZTOPINA

$K_k > K_B$       pH < 7

$K_k < K_B$       pH > 7



$$K_{ravna} = \frac{[NH_4OH][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-][H_2O]}$$

$$K_{hidrolize} = K_{ravna} \cdot [H_2O] = \frac{[NH_4OH][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-]} \cdot \frac{[H^+][OH^-]}{[H^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_B K_k}$$

$$K_{hidrolize} = \frac{K_w}{K_k K_B} = \frac{[NH_4OH][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-]}$$

$$[NH_4OH] = [HOAc]$$

$$[NH_4^+] = [OAc^-] = c_s$$

$$K_{hidrolize} = \frac{K_w}{K_k K_B} = \frac{[NH_4OH][HOAc]}{[NH_4^+][OAc^-]} = \frac{[HOAc]^2}{c_s^2} = \frac{[H^+]^2}{K_k^2} \frac{c_s^2}{c_s^2}$$

$$K_k = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

$$[HOAc] = \frac{[H^+][OAc^-]}{K_k} = \frac{[H^+] c_s}{K_k}$$

$$-\log [H^+] = -1/2 \log K_w - 1/2 \log K_k + 1/2 \log K_B$$

$$pH = 7 + 1/2 p K_k - 1/2 p K_B$$

Primer:

Izračunaj pH 0.1M raztopine  $NH_4OAc$ , če je  $K_k = 1.8 \times 10^{-5}$  in  $K_B = 1.8 \times 10^{-5}$

$$pH = 7 + 1/2 p K_k - 1/2 p K_B$$

$$pH = 7 + 4.75/2 - 4.75/2$$

$$= 7 + 7 - 7 = 7$$

**STOPNJA hidrolize:**

$\beta$  = konc.hidrolizirane soli /  $c_s$

$$\beta = \frac{c_s}{c_s} \sqrt{\frac{K_w}{K_B K_k}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B K_k}} =$$

Če pomnožimo s 100, dobimo%. Soli močnih kislin in močnih baz ne hidrolizirajo.

Primer:

Izračunaj  $\beta$  0.1M raztopine  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , če je  $K_k=1.8 \times 10^{-5}$  in  $K_B=1.8 \times 10^{-5}$

$$\beta = \frac{c_s}{c_s} \sqrt{\frac{K_w}{K_B K_k}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B K_k}} =$$

$$\beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{(1.8 \times 10^{-5})^2}} = 0.0056 = 0.56\%$$

**Soli močnih kislin in močnih baz ne hidrolizirajo (NaCl)**

### HIDROLIZA NEKATERIH SOLI V 0.1M raztopinah

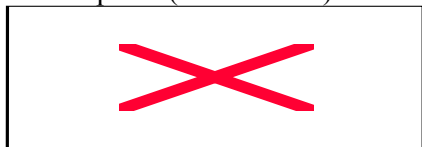
SOL	Snov, ki slabo disociira	$\beta$ (v %)	pH raztopine
NaOAc	HAc	0.007	8.9
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	0.007	5.1
KCN	HCN	1.2	11.1
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	4.2	11.6
$\text{NH}_4\text{OAc}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ in HOAc	0.6	7.0

### PUFERNE RAZTOPINE

So takšne raztopine, ki se upirajo spremembi pH vrednosti, če jim dodamo močno bazo ali močno kislino.

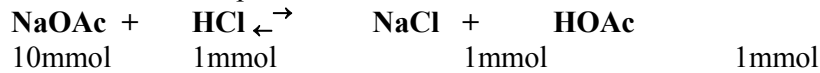
Puferne zmesi so sestavljene iz šibke baze ali šibke kisline in njene soli. V prvem primeru imamo **BAZIČNI**, v drugem primeru pa **KISLI** pufer.

**KISLI** pufer (HAc- NaAc).



Zmes, ki je 0.1 M HOAc in 0.1M NaOAc.

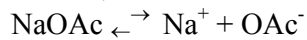
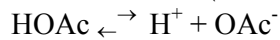
Dodamo k 100 ml pufra 1 ml 1 M HCl



Močnejša kislina izpodrine šibkejšo iz njene soli.

100 ml x 0.1 M = 10 mmol NaOAc

Dodali smo H<sup>+</sup> ione in pričakovali, da se bo pH povečal, vendar nam je NaAc v zameno za močno kislino vrnil šibko kislino. PH se ni bistveno spremenil.



$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{[\text{H}^+]c_s}{c_k}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_k c_k}{c_s}$$

$$c_k = [\text{HOAc}]$$

$$c_s = [\text{OAc}^-]$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_k - \log c_k/c_s$$

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \log c_k/c_s$$

Puferna kapaciteta: možnost, da se neki puffer upira spremembi pH. Odvisno od razmerja med koncentracijo KISLINE in SOLI

$$c_k/c_s = 10/10 \quad \text{dodamo 1 ml 1M HCl}$$



dobimo razmerje  $c_k/c_s = 11/9$

$$+1 \text{ ml 1M HCl } c_k/c_s = 12/8 + 13/7 + \dots 16/4 \dots$$

$$= 1, 1.22, 1.5, \dots 4.0$$

Puferne lastnosti raztopine so vedno slabše, več HCl dodajamo.

$$1/10 \leq c_k/c_s \leq 10/1$$

$c_k/c_s \geq 10/1$  ni puferna zmes

$c_k/c_s \leq 10/1$  ni puferna zmes

Najmočnejši puffer  $c_k/c_s = 1$ , to pa je ko je  $\text{pH} = \text{p}K_k = 4.75$

**Zgornja meja pufra  $c_k/c_s = 10/1$ ,**

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \log c_k/c_s = 4.75 - \log 10 = 3.75$$

**Spodnja meja pufra  $c_k/c_s = 1/10$ ,**

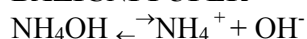
$$\text{pH} = \text{p}K_k - \log c_k/c_s = 4.75 - \log 1/10 = 5.75$$

Puferno območje je torej  **$\text{pH} = \text{p}K_k \pm 1$**

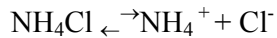
od 3.75 do 5.75

Najmočnejši puffer je **4.75**

**BAZIČNI PUFER**







$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c_B$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_s$$

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

$$c_B = [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_s$$

$$[\text{OH}^-] = K_B c_B / c_s$$

$$-\log [\text{OH}^-] = \log K_B - \log c_B / c_s$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \log c_B / c_s =$$

$$14 - 4.75 = 9.25$$

**Spodnja meja pufru  $c_B/c_s = 1/10$ ,**

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \log c_B / c_s =$$

$$14 - 4.75 + \log 1/10 = 8.25$$

**Zgornja meja pufru  $c_B/c_s = 10/1$ ,**

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \log c_B / c_s =$$

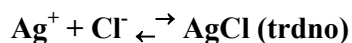
$$14 - 4.75 + \log 10/1 = 10.25$$

Puferno območje je torej **pH = 14 - pK<sub>B</sub> ± 1**  
od 10.25 do 8.25

Najmočnejši pufer je **9.25**

**Topnostni produkt-težko topna snov ( $s \leq 10^{-2}$  M)**

**Topnostni produkt je produkt ionov težko topne soli, ki so v ravnotežju z netopno oborino.**



$$v_1 = k_1 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ hitrost obarjanja}$$

$$v_2 = \text{hitrost raztapljanja}$$

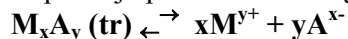
$$v_2 = k_2$$

$$k_1 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = k_2$$

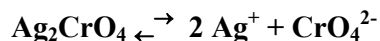
ko se hitrosti izenačita, se vzpostavi dinamično ravnotežje.

$$L_p (\text{AgCl}) = k_2 / k_1 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Topnost je primer za heterogeno ravnotežje.



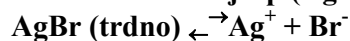
$$L_p (\text{M}_x\text{A}_y) = k_2 / k_1 = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$$



**Molarne topnosti nekaterih težko topnih elektrolitov**

Elektrolit	Topnost (mol/L)	Topnostni produkt
AgBr	$8.8 \times 10^{-7}$	$7.7 \times 10^{-13}$
AgCl	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-10}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-12}$
AgI	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-16}$
AgOH	$1.4 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-8}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-18}$
BaCO <sub>3</sub>	$8.9 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-9}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.05 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-10}$
CaCO <sub>3</sub>	$6.9 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-9}$
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	$7.8 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^{-5}$
CdS	$6.0 \times 10^{-15}$	$3.6 \times 10^{-29}$
CuS	$9.2 \times 10^{-23}$	$8.5 \times 10^{-45}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.9 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1.9 \times 10^{-10}$	$3.8 \times 10^{-38}$

**Primer: Izračunaj Lp (AgBr), če je topnost  $8.8 \times 10^{-7}$  mol/L.**



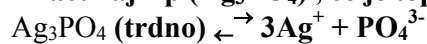
$$L_p(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

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

$$L_p = s \cdot s = s^2 = (8.8 \times 10^{-7})^2 = 7.7 \times 10^{-13}$$

**Primer:**

**Izračunaj Lp (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), če je topnost 6.5 mg/L.**



$$M \text{ Ag}_3\text{PO}_4 = 419 \text{ g/mol}$$

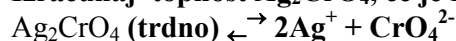
$$s = 6.5 \times 10^{-3} \text{ g} / 419 \text{ g/mol} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$L_p(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3s)^3 \cdot s = 27s^4 =$$

$$27(1.6 \times 10^{-5})^4 = 1.8 \times 10^{-18}$$

**Primer:**

**Izračunaj topnost Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, če je Lp =  $9 \times 10^{-12}$**

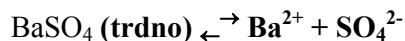


$$L_p(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 =$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{L_p}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9 \times 10^{-12}}{4}} = 1.32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

## DELOVANJE SKUPNEGA IONA

Izračunaj topnost BaSO<sub>4</sub>, v vodi in v  $10^{-2}$  M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, če je Lp =  $1.1 \times 10^{-10}$



$$L_p(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{L_p} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ v vodi}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = s$$

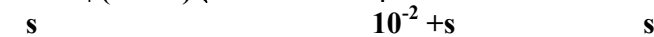
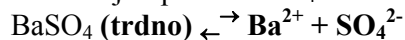
$$[\text{SO}_4^{2-}] = s$$

$$L_p(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times 10^{-2}$$

$$s = L_p(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-8}$$

Z delovanjem skupnega iona se je topnost zmanjšala za faktor 1000.

Izračunaj topnost  $\text{BaSO}_4$  v  $10^{-2}$  M raztopini  $\text{BaCl}_2$ , če je  $L_p = 1.1 \times 10^{-10}$



$$L_p(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

$$= [\text{Ba}^{2+}] = 10^{-2} + s$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = s$$

$$s = L_p(\text{BaSO}_4) / [\text{Ba}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-8}$$

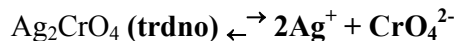
**Primer:**

**Izračunaj topnost  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , če je  $L_p = 9 \times 10^{-12}$**

1. v  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  in  $10^{-3}$  M raztopini  $\text{AgNO}_3$

2. v  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  in  $10^{-3}$  M raztopini  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

1.



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

$$s = L_p(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{Ag}^+]^2 =$$

$[\text{Ag}^+]$	$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/$
$10^{-1}$	$9 \times 10^{-10}$
$10^{-2}$	$9 \times 10^{-8}$
$10^{-3}$	$9 \times 10^{-6}$

$$s = L_p(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}] =$$

$[\text{CrO}_4^{2-}]$	$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/$
$10^{-1}$	$4.75 \times 10^{-6}$
$10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-5}$
$10^{-3}$	$4.75 \times 10^{-5}$

Pri isti koncentraciji istega iona je v našem primeru vpliv  $\text{Ag}^+$  iona močnejši kot vpliv kromatnega iona.

$M_x A_y$

Če je  $x = y$  je vpliv kationa in aniona enak  $\text{BaSO}_4$

Če je  $x > y$  je vpliv kationa večji na zmanjšanje topnosti kot vpliv aniona  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

Če je  $x < y$  je vpliv aniona večji kot vpliv kationa na zmanjšanje topnosti, če deluje kot skupni ion  $\text{CaF}_2$

## OBARJANJE TEŽKO TOPNIH SULFIDOV

II skupina sulfidov  $L_p < 10^{-28}$

$\text{CuS}$  črn

$\text{CdS}$  rumen

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  rjav

$\text{PbS}$  črn

$\text{HgS}$  črn

$\text{As}_2\text{S}_3$  rumen

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  oranžen

$\text{SnS}$  rjav

III skupina sulfidov  $L_p < 10^{-23}$

$\text{MnS}$  rožnat najbolj topen

$\text{ZnS}$  bel najmanj topen

$\text{CaS}$

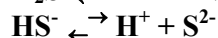
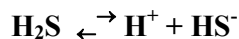
$\text{NiS}$  črn

$$= [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-24}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-24} / [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-24}}{[\text{S}^{2-}]}}$$

Čim bolj je raztopina kislja, manjša je koncentracija  $\text{S}^{2-}$  ionov. Če pH za 100x povečamo, povečamo koncentracijo  $\text{S}^{2-}$  ionov za 100 x in obratno, s pH lahko reguliramo koncentracijo  $\text{S}^{2-}$  ionov.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$K_1 K_2 = K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$$

$$[S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24} / [H^+]^2$$

Če v raztopini pH spreminjamo, lahko poljubno izberemo primerno koncentracijo  $S^{2-}$  ionov v raztopini.

Kvantitativno izločevanje (obarjanje) iona

$$[M^{n+}] \leq 10^{-6} \text{ mola}$$

Če toliko iona oborimo, da njegova koncentracija pade pod  $10^{-6}$  mola, pravimo, da smo ion kvantitativno izločili (z normalno analitsko tehniko ga ne moremo več izmeriti). Imamo 200 ml raztopine in nam koncentracija pade pod  $10^{-6}$ . Koliko iona nam ostane v 200 ml raztopine?

$\text{mg } M^{n+} / 200 \text{ ml} = 0.2 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^{-3} = 0.02 \text{ mg}$ . Toliko iona nam ostane v raztopini, če ga kvantitativno izločimo.

	II skupina	III skupina
Najbolj topen sulfid	$L_{p_{CdS}} = 3.6 \times 10^{-29}$	$L_{p_{MnS}} = 1.4 \times 10^{-15}$
Najmanj topen sulfid	$L_{p_{CuS}} = 8.5 \times 10^{-45}$	$L_{p_{ZnS}} = 1.2 \times 10^{-23}$

Kolikšna mora biti pH v raztopini, da se kadmij obori kot sulfid.

$$[S^{2-}] = L_p / [Cd^{2+}] = 3.6 \times 10^{-29} / 10^{-6} = 3.6 \times 10^{-23}$$

$$[S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24} / [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{3.6 \times 10^{-23}}} = 0.44 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log 0.44 = 0.36$$

$$\text{pH} = 0.5 \quad [H^+] = 0.3 \text{ M} \quad 0.3 \text{ M HCl}$$

Kislost raztopine med obarjanjem raste. Pri tem pH oborimo Cd in tudi vse ostale sulfide II skupine, saj je njihov  $L_p$  manjši od  $L_p$  CdS.

Ali se pri tej pH vrednosti, ko smo kvantitativno oborili sulfide II skupine, izločijo sulfidi III skupine?

$$[H^+] = 0.3 \text{ M} \quad 0.3 \text{ M HCl}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}}$$

$$[S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24} / [H^+]^2 = 6.8 \times 10^{-24} / 0.3^2 =$$

$$6.8 \times 10^{-24} / 9 \times 10^{-2} = 8 \times 10^{-23} \text{ M}$$

$$=[Zn^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Zn^{2+}] [S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

Topnostni produkt ZnS ni dosežen in Zn se ne obarja pri tem pH oziroma  $[H^+]$ . To pomeni, da tudi  $L_p$   $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ne bodo prekoračeni, ostanejo v raztopini.

Primer:

Pri kateri pH vrednosti  $Mn^{2+}$  ione oborimo kot sulfid?

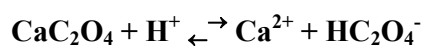
$$[Mn^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$$

$$[S^{2-}] = L_p/[Mn^{2+}] = 1.4 \times 10^{-15}/10^{-6} = 1.4 \times 10^{-9}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{1.4 \times 10^{-9}}} = 7 \times 10^{-8}$$

pH = -log[H<sup>+</sup>] = -log 7 × 10<sup>-8</sup> = 7.2 Pri pH 7.2 lahko ione III skupine ločimo od ionov II skupine.

## RAZTAPLJANJE TEŽKO TOPNIH SOLI ŠIBKIH KISLIN



$$K = \frac{[Ca^{2+}][HC_2O_4^-]}{[H^+]} = \frac{[Ca^{2+}][HC_2O_4^-][C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4^{2-}]} =$$

$$\frac{L_p}{K_2}$$

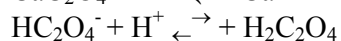
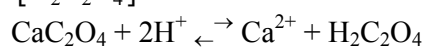
$$\frac{L_p}{K_2} = \frac{s^2}{[H^+]}$$

$$s = \sqrt{\frac{[H^+]L_p}{K_2}} =$$

$$s = [H^+] \sqrt{\frac{L_p}{K_1 K_2}} =$$

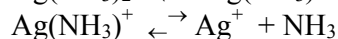
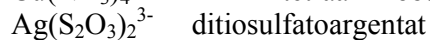
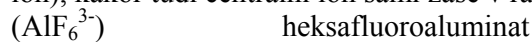
$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.9 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 59/1$$



## KOMPLEKSNE SPOJINE

Kompleksi so ioni ali nevtralne molekule, ki so sestavljeni iz centralnega iona in molekul ali ionov, ki centralni ion obkrožajo. Značilnost je ta, da so ligandi (ioni, ki obkrožajo centralni ion), kakor tudi centralni ion sami zase v raztopini obstojni.



$$K_1 = \frac{[AgNH_3^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} = 10^{-4}$$

$$K_{nestab.} = K_1 K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-8}$$

$$K_{stab} = \frac{1}{K_{nestab}} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 10^8$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6 \times 10^{-8} \quad \text{diaminosrebrov...}$$

$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  ditiosulfatoargentat

$$\frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]} = 1 \times 10^{-13}$$

$$\frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = 1 \times 10^{-7} \quad \text{tetracianokadmiat}$$

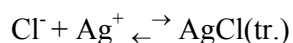
$Ag(CN)_2^-$  dicianoargentat

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \times 10^{-21}$$

$$\frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = 5 \times 10^{-37}$$

**heksacianoferrat**

## TITRACIJA



Potrebujemo:

Bireto, titrirko, titrant (NaCl), titrirano raztopino (Ag<sup>+</sup> ione) c = 0.1x faktor

S faktorjem moramo pomnožiti, da dobimo željeno koncentracijo. Faktor moramo podati na 4 decimalna mesta.

Standardizacija kisline

Kisline standardiziramo s primarnimi standardi.

Primarni standard je izredno čista substanca, na zraku obstojna, po možnosti naj ima večjo molsko maso.

Priprava: direktna zatehta, nato razredčitev

HIO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KBrO<sub>3</sub>, NaF, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Priprava 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zatehtamo 106.004 g/2 = 5.30002 g

Izračunamo faktor zatehte:

$$f = \frac{\text{dejanskazatehta}}{\text{teoret.zatehta}}$$

$$\text{n.pr. } 5.4320/5.3002 = 1.0250$$

HCl je zelo hlapna, na voljo imamo koncentrirano HCl, ki je ne moremo direktno tehtati. Je zelo agresivna.

## PRIPRAVA STANDARDNE RAZTOPINE HCl

Standardno raztopino klorovodikove kisline uporabljamo za titracijo baz in drugih alkalnih raztopin. Pripravimo jo z razredčenjem kemijsko čiste koncentrirane HCl p.a.

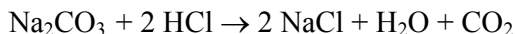
Močne anorganske kisline dobimo v obliki koncentriranih raztopin. Gostote kislin in baz z različnimi koncentracijami najdemo v različnih priročnikih ali pa morajo biti navedene na steklenici.

Iz podatkov o gostoti in sestavi koncentrirane kisline izračunamo volumen HCl, ki je potreben za pripravo 1000 ml 0.1 M HCl.

Tako pripravljena raztopina ima približno koncentracijo 0.1 mol/L, točno koncentracijo pa določimo s titracijo z raztopino primarnega standarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ki ima koncentracijo 0.1 mol/L. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> je brezvodna sol, ki je kemijsko čista.

Reakcija:





Kot je razvidno iz reakcije,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reagira z dvema molekulama  $\text{HCl}$ . Za pripravo 1000 ml 0.05 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  moramo uporabiti  $(106.004 * 0.05)$  g, za pripravo 250 ml pa 1,3251 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Če torej odtehtamo namesto 1.3251 g 1.3425 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bo naša raztopina močnejša od 0.05 M. V tem primeru izračunamo faktor zatehte, s katerim pomnožimo vsakokratno uporabo, da bi na ta način dobili dejansko porabljeni volumen točno 0.05 M raztopine.

Faktor zatehte izračunamo iz naslednjega razmerja:

Če bi odtehtali točno 1.3251 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in ga raztopili v 250 ml, bi znašal faktor 1.0000, ker pa smo odtehtali 1.3425 g bi znašal faktor  $1.3425 / 1.3251$  to je 1.0150, kar pomeni, da je tekšna raztopina dejansko  $0.05 * 1.0150$  molarna.

Splošna formula za izračun faktorja molarnosti standardnih raztopin, pripravljenih z direktno zatehto neke snovi je:

$$F = \frac{\text{dejanska.zatehta}}{\text{ekvivalentna.zatehta}}$$

Če smo s titracijo 20.00 ml zgornje raztopine uporabili 19.80 ml približno 0.1 M  $\text{HCl}$ , potem bo znašal faktor te kisline

$$F = \frac{20.00 * 1.015}{19.80} = 1.0280$$

kar dobimo iz razmerja:

$$\text{ml } 0.1 \text{ M}_{\text{HCl}} * F = \text{ml } 0.05 \text{ M}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} * F$$

Priprava standardne raztopine  $\text{HCl}$

Kemikalije:

$\text{HCl}$  konc. ( 36%)

$\rho = 1.18 \text{ g/ml}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  brezvodni p.a.

Metilrdeče 1% raztopina v etanolu

Delo:

Na analitski tehtnici zatehtaj na 4 decimalna mesta natančno 1.3251 g brezvodnega, predhodno sušenega  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a. Osuši ga v sušilniku tako da ga v steklenem tehtiču (ki mora biti med sušenjem odprt, pustiš 1 uro pri temperaturi  $140^\circ \text{C}$ . Po sušenju pusti, da se tehtič ohladi v eksikatorju na sobno temperaturo.

Odtehtani  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prenesi v 250 ml čašo, ga raztopi v približno 50 ml vode in vsebino čaše nato kvantitativno prenesi v 250 ml bučko. Čašo spiraj večkrat z manjšimi količinami vode in nato bučko dopolni do oznake.

Če je bilo odtehtano več ali manj  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , izračunaj faktor zatehte.

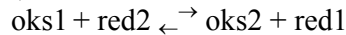
V 3 300 ml erlenmajerice odpipetiraj s polnilno pipeto po 20.00 ml pripravljene raztopine, dobro sperij stene erlenmajerice z vodo, dodaj 1 do 2 kapljici indikatorja metil rdeče in titriraj z 0.1M  $\text{HCl}$  do prvega preskoka barve iz rumenega v rumeno rdeče. Zakuhaj, barva indikatorja se pri tem spremeni nazaj v rumeno, nakar titriraj po kapljicah do prvega preskoka v vijoličasto rdečo barvo. Odčitaj porabo 0.1M  $\text{HCl}$  in izračunaj faktor kisline.

## METODE VOLUMETRIČNE ANALIZE

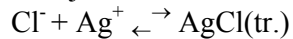
### 4 vrste glede na vrsto reakcije:

acidi in alkalimetrične metode (kislina in baza)  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$

oksidni in reduktometrične metode  
(titriramo oksidant z reducentom in obratno)



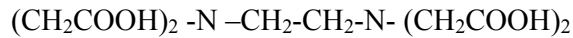
Obarjalne metode



Kompleksometrične metode:

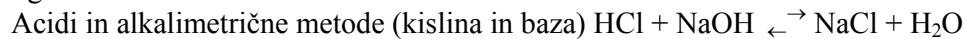
Metode, pri katerih nastajajo kompleksi

EDTA: etilendiamin tetraacetna kislina



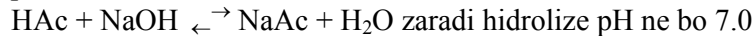
Ta spojina tvori močne komplekse s kovinami.

Taki kompleksi so kelati ali obročasti kompleksi. So zelo stabilni, okrog kovinskega iona so 4 ligandi

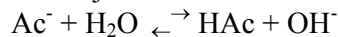


Ko dodamo ekvivalentno količino NaOH je

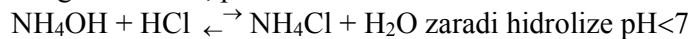
pH = 7.0



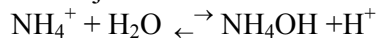
Reakcija hidrolize:



Reagira bazično, pH > 7



Reakcija hidrolize:



Titrirana raztopina + titrant

indikator določa končno točko titracije

Ekvivalentna točka = teoretično izračunana točka

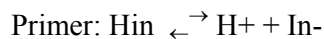
100 ml 0.1 M NaOH = 100 ml 0.1 M HCl

Če je indikator pravilno izbran, spremeni barvo točno pri tem volumnu.

Končna točka: volumen dodanega titranta, ko indikator spremeni barvo

## PH INDIKATORJI

So šibke organske kisline ali šibke organske baze, ki so v disociirani obliki drugače obarvani kot v nedisociirani obliki.



Rdeča rumena

Kisla oblika bazna oblika

Odvisno je, v katero smer je obrnjena reakcija

$$K_{Hin} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{Hin}]}$$

Na kateri strani jemljemo ven, v tisto smer je obrnjena reakcija

$$1/10 \leq [\text{Hin}] / [\text{In}^-] \leq 10/1$$

prehod iz rdečega na rumeno. V tej meji vidimo spreminjanje barve, nad ali pod tem je raztopina ali rdeča ali rumena, ne vidimo več spreminjanja

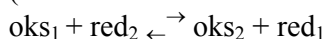
[Hin]

AgCl(tr.)

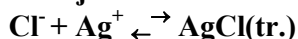
acidi in alkalimetrične metode (kislina in baza)  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

oksidi in reduktometrične metode

(titriramo oksidant z reducentom in obratno)



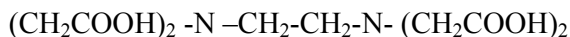
### Obarjalne metode



### Kompleksometrične metode:

Metode, pri katerih nastajajo kompleksi

EDTA: etilendiamin tetraacetna kislina



Ta spojina tvori močne komplekse s kovinami.

Taki kompleksi so kelati ali obročasti kompleksi. So zelo stabilni, okrog kovinskega iona so 4 ligandi

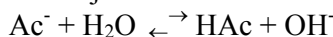
Acidi in alkalimetrične metode (kislina in baza)  $HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$

Ko dodamo ekvivalentno količino NaOH je

pH = 7.0

$HAc + NaOH \rightleftharpoons NaAc + H_2O$  zaradi hidrolize pH ne bo 7.0

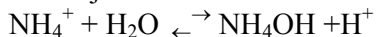
Reakcija hidrolize:



Reagira bazično, pH > 7

$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$  zaradi hidrolize pH < 7

Reakcija hidrolize:



Titrirana raztopina + titrant

indikator določa končno točko titracije

Ekvivalentna točka = teoretično izračunana točka

100 ml 0.1 M NaOH = 100 ml 0.1 M HCl

Če je indikator pravilno izbran, spremeni barvo točno pri tem volumnu.

Končna točka: volumen dodanega titranta, ko indikator spremeni barvo

## PH INDIKATORJI

So šibke organske kisline ali šibke organske baze, ki so v disociirani obliki drugače obarvani kot v nedisociirani obliki.

Primer:  $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$

Rdeča rumena

Kisla oblika bazna oblika

Odvisno je, v katero smer je obrnjena reakcija

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

Na kateri strani jeklamo ven, v tisto smer je obrnjena reakcija

$$1/10 \leq [\text{HIn}] / [\text{In}^-] \leq 10/1$$

prehod iz rdečega na rumeno. V tej meji vidimo spreminjanje barve, nad ali pod tem je raztopina ali rdeča ali rumena, ne vidimo več spreminjanja

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Hin}} = [\text{HIn}] / [\text{In}^-]$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{Hin}} - \log [\text{HIn}] / [\text{In}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pk}_{\text{Hin}} - \log [\text{HIn}] / [\text{In}^-] =$$

$$[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = 10/1$$

$$\text{pH}_1 = \text{pk}_{\text{Hin}} - \log 10 = \text{pk}_{\text{Hin}} - 1$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{Hin}} - \log [\text{HIn}] / [\text{In}^-]$$

$$[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = 1/10$$

$$\text{pH}_2 = \text{pk}_{\text{Hin}} - \log 1/10 = \text{pk}_{\text{Hin}} + 1$$

Indikator spremeni barvo:

$$[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = 1 : \text{pHi}$$

pHi = indikatorski eksponent

$$\text{pHi} = \text{pk}_{\text{Hin}} - \log 1 = \text{pk}_{\text{Hin}}$$

Indikatorji imajo različne pH vrednosti.

Izberemo jih lahko torej v različnih področjih, kjer izmenjajo barvo. Barva se spremeni v tistem področju, kjer je ekvivalentna točka.

Metiloranž                      pHi = 4.0 ( iz rdeče v rumeno)

Dvobarvni indikator

Fenolftalein      pHi = 9.0 ( iz brezbarvne v vijolično)

Enobarvni indikator

## TITRACIJA MOČNE KISLINE Z MOČNO BAZO

100 ml 1 M HCl z 1 M NaOH

100 ml 0.1 M HCl z 0.1 M NaOH

100 ml 0.01 M HCl z 0.01 M NaOH

Titracijske krivulje:

Ekvivalentna točka

pHi (FF) = 9.0

pH = 7.0

pHi (MO) = 4.0

V ( ml) NaOH

Ekvivalentna točka pH = 7.0

Pred E. T.

90 ml 0.1M NaOH k 100 ml 0.1M HCl

$[H^+] = \text{mmoli HCl} - \text{mmoli NaOH} / V(\text{ml}) =$

$100 \text{ ml} \times 0.1 - 90 \text{ ml} \times 0.1 / 100 \text{ ml} + 90 \text{ ml} =$

$1 \text{ mmol} / 190 \text{ ml} = 1/190 \text{ M}$

$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] =$

Po E. T.

110 ml 0.1M NaOH k 100 ml 0.1M HCl

$[OH^-] = \text{mmoli NaOH} - \text{mmoli HCl} / V(\text{ml}) =$

$110 \text{ ml} \times 0.1 - 100 \text{ ml} \times 0.1 / 110 \text{ ml} + 100 \text{ ml} =$

$1 \text{ mmol} / 210 \text{ ml} = 1/210 \text{ M}$

$[OH^-] = 1/210 \text{ M}$

Indikatorska napaka: n.pr.

Metiloranž pri III prehitro spremeni barvo, ne pri ekvivalentni točki, ampak že ko krivulj seka premico pHi(MO)

Pokaže spremembo barve že pri 98 ml namesto pri 100 ml – napaka

Pri bolj koncentriranih raztopinah torej lažje izberemo pH, ker je daljša krivulja

## TITRACIJA ŠIBKE KISLINE Z MOČNO BAZO

100 ml 0.1 M HAc ( $K_k = 1.8 \times 10^{-5}$ ) z 0.1 M NaOH

100 ml 0.1 M HA ( $K_k = 1.8 \times 10^{-7}$ ) z 0.1 M NaOH

100 ml 0.1 M HCl z 0.1 M NaOH

Titracijske krivulje:

Ekvivalentna točka

pHi (FF) = 9.0

pH = 7.0

pHi (MO) = 4.0

V (ml) NaOH

1) Začetek titracije:  $\text{HAc } [\text{H}^+] = \sqrt{K_k \times C_k}$

$$\log [\text{H}^+] = -1/2 \log K_k - 1/2 \log C_k$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_k - 1/2 \log C_k$$



do ekvivalentne točke

Kislina je vedno manj, soli pa vedno več - pufer HAc – NaAc

$$[\text{H}^+] = K_k \times C_k / C_s$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_k - \log C_k / C_s$$

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \log C_k / C_s$$

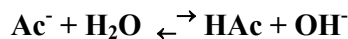
$$C_k = C_s$$

Pri 50 ml je ekvivalentni pufer  $\text{pH} = \text{p}K_k = 4.75$

3.) Ekvivalentna točka:

Nevtralizacija je potekla do konca. Imamo sol šibke kisline in močne baze – to je hidroliza

NaAc hidrolizira



Raztopina v ekvivalentni točki reagira bazično.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{C_s} \frac{K_k}{C_s}}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -1/2 \log K_w - 1/2 \log K_k + 1/2 \log C_s$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_k + \log C_s$$

**Primer:**

**Izračunaj pH pri tej titraciji**

$$pK_k = 4.75$$

$$C_s = \text{mmoli soli/V (ml)} = 100 \times 0.1 / 200 = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = 7 + 1/2 pK_k + 1/2 \log C_s$$

$$pH = 7 + 1/2 \times 4.75 + 1/2 \log 5 \times 10^{-2} \text{ M} =$$

$$7 + 2.38 - 0.65 = 8.73 - \text{to je pH v ekvivalentni točki}$$

**4.) Po ekvivalentni točki:**

**Imamo prebitok NaOH**

$$[OH^-] = \text{mmoli prebitnega NaOH / V (ml)} =$$

n.pr. da smo dali 110 ml NaOH, to pomeni, da imamo 10 ml NaOH v prebitku

$$[OH^-] = 10 \times 0.1 / 210 = 1/210 \text{ M}$$

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$$

$$pH = -\log [H^+]$$

Šibke kisline ne moremo titrirati v prisotnosti metiloranža, metem ko močno kislino lahko titriramo v prisotnosti obeh – metiloranža in fenolftaleina (pH skoči iz 4 na 10 pri 100 ml- glej titracijsko krivuljo!)

Čim šibkejša je kislina, tem krajši je potek titracijske krivulje po ekvivalentni črti ( s tem je vse težje izbrati indikator, da nam pokaže pravilen konec titracije)



## TITRACIJA ŠIBKE BAZE Z MOČNO KISLINO

Za primerjavo bomo titrali šibko bazo s šibko kislino

**100 ml 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_B = 1.8 \times 10^{-5}$ ) z 0.1 M HCl**

**100 ml 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_B = 1.8 \times 10^{-5}$ ) z 0.1 M HAc ( $K_k = 1.8 \times 10^{-5}$ )**

Titracijske krivulje:

**Ekvivalentna točka**

**pHi (FF) = 9.0**

**pH = 7.0**

**pHi (MO) = 4.0**

**V (ml) kisline**

1) Začetek titracije: imamo samo šibko bazo  $\text{NH}_4\text{OH}$  torej računamo samo za

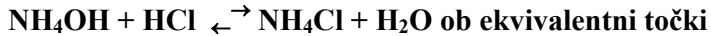
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \times C_B}$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -1/2 \log K_B - 1/2 \log C_B$$

$$\text{pOH} = 1/2 \text{p}K_B - 1/2 \log C_B$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

2) območje do ekvivalentne točke:



Dobimo sol šibke baze in močne kisline

amoniakalni pufer  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$$[\text{OH}^-] = K_B \times C_B / C_s$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_B - \log C_B / C_s$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_B - \log C_B / C_s$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_B + \log C_B / C_s$$

Koncentracija na pol poti do ekvivalentne točke:

(pri 50 ml) je:  $C_B = C_s$  in pH je

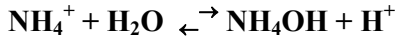
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B = 14 - 4.75 = 9.25$$

Pri 50 ml je ekvivalentni pufer

3) Ekvivalentna točka:

Nevtralizacija je potekla do konca. Imamo sol šibke baze in močne kisline – to je hidroliza

$\text{NH}_4\text{Cl}$  hidrolizira



Raztopina v ekvivalentni točki reagira kislo zaradi prebitka  $\text{H}^+$  ionov. pH je manjši od 7, v tem območju indikator spremeni barvo.

Za hidrolizo vemo, da je:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_B}}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -1/2 \log K_w + 1/2 \log K_B - 1/2 \log C_s$$

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_B - 1/2 \log C_s$$

**Primer:**

Izračunaj pH v ekvivalentni točki pri tej titraciji

$$PK_B = 4.75$$

$$C_s = \text{mmoli soli/V (ml)} = 100 \times 0.1 / 200 = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = 7 - 1/2 pK_B - 1/2 \log C_s$$

$$pH = 7 - 1/2 \times 4.75 - 1/2 \log 5 \times 10^{-2} \text{ M} =$$

$$7 - 2.38 + 0.65 = 5.27 - \text{to je pH v ekvivalentni točki}$$

4.) Po ekvivalentni točki:

Imamo prebitok HCl

$$[H^+] = \text{mmoli prebitne HCl} / V \text{ (ml)} =$$

n.pr. da smo dali 110 ml HCl, to pomeni, da imamo 10 ml HCl v prebitku

$$[OH^-] = 10 \times 0.1 / 210 = 1 / 210 \text{ M}$$

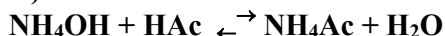
$$pH = -\log [H^+]$$

**II KRIVULJA:**

1.) Začetek titracije:  $NH_4OH$

$$pH = 14 - 1/2 pK_B + 1/2 \log C_B / C_s$$

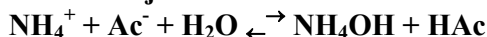
2.) Do ekvivalentne točke:



Imamo spet zmes  $NH_4OH + NH_4Ac$ , to je spet pufer:

$$pH = 14 - pK_B + \log C_B / C_s$$

3.) ob ekvivalentni točki dobimo samo  $NH_4Ac$  (sol šibke baze in šibke kisline) – imamo dvojno hidrolizo:



Računamo po formuli za dvojno hidrolizo:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_k}{K_B}}$$

$$pH = 7 + 1/2 pK_k - 1/2 pK_B$$

$$pK_k = pK_B = 4.75$$

$$pH = 7$$

4.) po ekvivalentni točki: imamo prebitok HAc

$NH_4Ac + HAc$  – imamo spet pufer – kisli pufer

$$[H^+] = \frac{K_k C_k}{C_s}$$

Spomnimo se: pred ekvivalentno točko imamo:

$$[OH^-] = \frac{K_B C_B}{C_s} \quad \text{---II: titracijska krivulja seka ekvivalentno črto v 1 točki (pri pH =}$$

7.0), vendar pa ni indikatorja, ki bi spremenil barvo pri  $pH = 7$ , zato je izbira indikatorja težka.

TITRACIJA VEČBAZNE KISLINE:

I. 100ml 0.1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z 0.1 M NaOH

Titracijske krivulje:

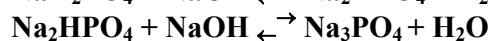
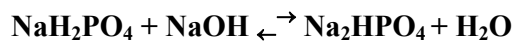
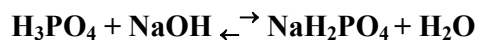
Ekvivalentna točka

pHi (FF) = 9.0

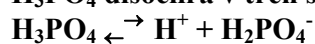
pH = 7.0

pHi (MO) = 4.0

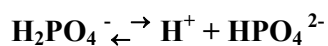
V (ml) kisline



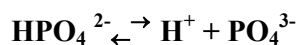
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> disociira v treh stopnjah:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se obnaša, kot da je 3x enobazna (s tremi konstantami)

1. reakcija poteče, ko damo 100 ml luga na 100 ml kisline, dobimo primarni natrijev fosfat.

2. Reakcija poteče pri drugih 100 ml oziroma pri 200 ml porabljenega luga, dobimo sekundarni fosfat.
3. Reakcija poteče pri tretjih 100 ml oziroma pri 300 ml porabljenega luga, dobimo terciarni natrijev fosfat.

Torej dobimo 3 ekvivalentne točke:

1. ekvivalentna točka potek titracijske krivulje po ekvivalentni črti je najdaljši (večja kot je konstanta disociacije, daljši je potek).

2. in 3. ekvivalentna točka: poteka sta vedno krajša.

1.) Začetek titracije:  $H_3PO_4$

Za večbazne kisline imamo formulo:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C_k}$$

$$pH = 1/2 pK_1 - 1/2 \log C_k$$

2.) Od začetka do ekvivalentne točke:

$H_3PO_4$  kislina +  $NaH_2PO_4$  njena sol

$H_3PO_4 + H_2PO_4^-$  -pufer

$$[H^+] = K_1 \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = K_1 \frac{C_k}{C_s}$$

3) Prva ekvivalentna točka:

(k 100 ml kisline smo dodali 100 ml NaOH.

Imamo kislo sol  $NaH_2PO_4$  (MHA)

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

$$pK_1 = -\log K_1$$

$$pK_2 = -\log K_2$$

$$-\log [H^+] = -1/2 \log K_1 - 1/2 \log K_2$$

$$pH = 1/2 pK_1 + 1/2 pK_2 = (pK_1 + pK_2)/2$$

$$pH_1 = (2+7)/2 = 4.5$$

4.) Primarna sol preide v sekundarno sol (nevtralizacija poteka naprej)

$NaH_2PO_4$  tega je vedno manj +  $Na_2HPO_4$  tega je vedno več

$(H_2PO_4^- + HPO_4^{2-})$ - fosfatni pufer

$$[H^+] = K_2 \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = K_2 \frac{C_k}{C_s}$$

5) Pridemo v drugo ekvivalentno točko:

$Na_2HPO_4$  kislina sol (MHA)

$$[H^+] = \sqrt{K_2 K_3}$$

$$pK_2 = -\log K_2$$

$$pK_3 = -\log K_3$$

$$-\log [H^+] = -1/2 \log K_2 - 1/2 \log K_3$$

$$pH_2 = 1/2 pK_2 + 1/2 pK_3 = (pK_2 + pK_3)/2 = 7+12/2=9.5$$

Fenolftalein je pravi indikator za to titracijo (ker je njegov  $pH_i$  ravno v tem območju – med 8 in 10, zato spremeni barvo. To je takrat, ko smo dodali 200 ml NaOH.

6) Sekundarni natrijev fosfat gre v terciarni natrijev fosfat. Imamo zmes:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$  – pufer

$\text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$

$$[\text{H}^+] = K_3 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = K_3 \frac{C_k}{C_s}$$

7) Tretja ekvivalentna točka:

vse  $\text{H}^+$  ione smo nevtralizirali – imamo hidrolizo:

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  (NaAc)

$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$

raztopina reagira bazično –  $\text{pH} \approx 12$

$$K_{\text{ravn.}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$K_{\text{hidrolize}} = K_{\text{ravn.}} [\text{H}_2\text{O}]$

$$K_{\text{hidrolize}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}$$

$$K_{\text{hidrolize}} = \frac{K_w}{K_3} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2}$$

$[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$

$[\text{PO}_4^{3-}] = C_s$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_3}}$$

$$\left[\frac{K_w}{[\text{H}^+]}\right] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_3}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_3}{C_s}}$$

$\text{pH}_3 = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_3 + \frac{1}{2} \log C_s$

Primer:

Izračunajmo pH v tretji ekvivalentni točki:

$\text{p}K_3 = 12$

$C_s = \text{mmoli Na}_3\text{PO}_4 / V \text{ (ml)} = 100 \times 0.1 / 400 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$\text{pH}_3 = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log C_s$

$\text{pH} = 7 + 12/2 + \frac{1}{2} \log 2.5 \times 10^{-2} \text{ M} =$

$7 + 6 - 0.8 = 12.2$  – to je pH v tretji ekvivalentni točki

8.) Po ekvivalentni točki: prebitok NaOH

n.pr. 310 ml NaOH, torej je v prebitku 10 ml.

$[\text{OH}^-] = \text{prebitni NaOH} / V \text{ (ml)} = 10 \times 0.1 / 310 + 100 = 10 \times 0.1 / 410 = 1/410 \text{ M}$

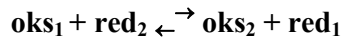
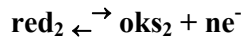
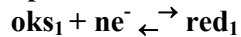
$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] =$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] =$$

### REAKCIJA OKSIDACIJE IN REDUKCIJE

So reakcije med oksidantom in reducentom. Oksidant sprejema elektrone od reducenta. Imamo torej reakcijo, pri kateri gre za prenos elektronov:

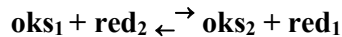
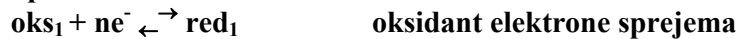
Splošno:



### REAKCIJA OKSIDACIJE IN REDUKCIJE

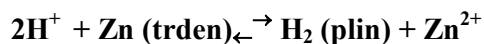
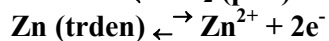
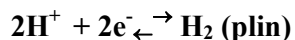
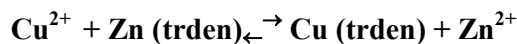
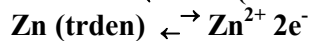
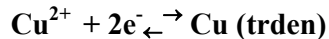
So reakcije med oksidantom in reducentom. Oksidant sprejema elektrone od reducenta. Imamo torej reakcijo, pri kateri gre za prenos elektronov:

Splošno:



Reakcija, če pomočimo cinkovo palico v bakrov sulfat

Primer:



Vsaka redoks reakcija je sestavljena iz dveh polreakcij:

- a) reakcija oksidacije
- b) reakcija redukcije

Vsako redoks reakcijo lahko izvedemo v elektrokemijskem elementu (to je raztopina elektrolita, v kateri sta dve elektrodi). Pod elektrokemijskim elementom razumemo:

- a) galvanski člen
- b) elektrolizna celica

a) galvanski člen je elektrokemijski element, ko ob elektrodah v raztopini potečejo reakcije spontano, med elektrodama teče električni tok.

- b) Za elektrolizno celico je značilno, da moramo od zunaj privedi dovolj veliko električno delo v obliki električne napetosti, ki jo priklopimo na elektrodo da lahko začnejo teči reakcije ob elektrodah, pride do razkroja elektrolita, reakcije tečejo nasprotno.

Elektrolitski ključ

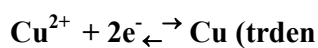
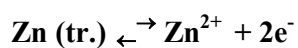
Cinkova palica

steklena cevka, napolnjena s  $K_2SO_4$

$K_2SO_4$

$ZnSO_4$

$CuSO_4$



**GALVANSKI člen** Cinkova palica se topi, bakrova pa debeli. (Cu ioni sprejemajo elektrone, se reducirajo, kovinski baker pa se izloči in palica je vedno težja, med tem ko se cink oksidira. Koliko Cu ionov se izloči, toliko  $SO_4^{2-}$  ionov preide na drugo stran. Za plemenite kovine je značilno, da so "rade" v elementarnem stanju (Cu), za neplemenite pa, da se topijo (Zn). Elektroni tečejo od tam, kjer jih je več, tja, kjer jih je manj (od cinkove elektrode na bakrovo elektrodo).

VELJA za galvanski člen in za elektrolitsko celico:

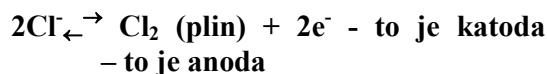
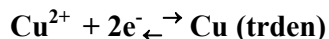
1. KATODA – elektroda, na kateri poteka redukcija (bakrova elektroda)
2. ANODA – elektroda, na kateri poteka oksidacija (Zn palica).



## ELEKTROLIZA akumulator

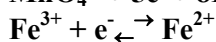
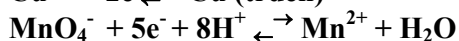
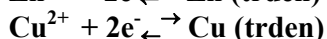
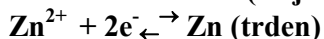
Bakrovi ioni se reducirajo

kloridni ioni se oksidirajo



V elektrolizni celici je katoda negativna, na galvanskem členu pa pozitivna.

Nernstova enačba (velja za redoks par)



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}$$

E = potencial

E<sup>0</sup> = standardni potencial

ln = 2.303 log

R = 8310 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> = 8310 VAs K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

T = 298.16 K = 25°C

F = 96500 As (ampersekunda) = 1 elektrokem. ekvivalent, je tista množina elektrenine, ki je potrebna, da se izloči 1 g ekvivalent snovi.

Q = Ixt (As)

I = 1 A

t = 96500 s

Cu = 64

gekv Cu = 64/2 = 32 g

Na = 23

gekv Na = 23 g

Fe = 58

gekv. Fe = 58/3 = 19 g

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

**Potencial redoks para:**

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Na splošno, da ne rišemo skice, pišemo:



Oksidacija cinka elektrolitski ključ redukcija bakra

$$\Delta E = E_K - E_A$$

Pozitivna      Negativna

Galvanski člen:  $\Delta E = E_K - E_A > 0$

Elektrolizna celica:  $\Delta E = E_K - E_A < 0$

Kemijsko ravnotežje:  $\Delta E = 0 \quad E_K = E_A$

Standardni potenciali

**So potenciali, ko primerjamo proti normalni vodikovi elektrodi, ki ima po dogovoru vrednost 0.**

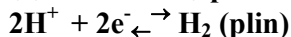
Standardna vodikova elektroda ali vodikov polčlen (SHE).

Pod to razumemo platinsko žico potopljeno v raztopino H<sup>+</sup> ionov s koncentracijo 1 mol/L in

obliva to platinsko žico plin  $H_2$  s tlakom 1 atm,



SHE



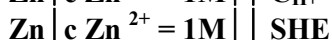
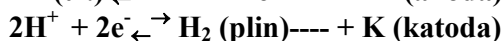
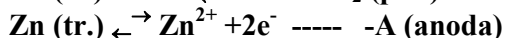
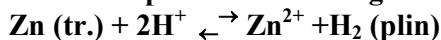
$$E_{H^+ / H_2} = E_{H^+ / H_2}^0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{pH_2}$$

Nernstova enačba za katerokoli vodikovo elektrodo

$$E_{SHE} = E_{H^+ / H_2}^0 = 0 \quad \text{to je po dogovoru}$$

$$E_{H^+ / H_2} = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{pH_2}$$

**Standarni potencial cinkovega redoks para:**



$$\Delta E = E_K - E_A = E_{SHE} - E_{Zn^{2+} / Zn} = 0 - E_{Zn^{2+} / Zn} =$$

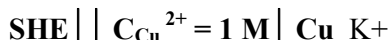
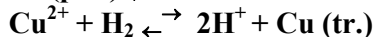
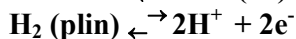
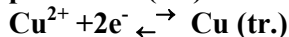
$$- 0.0591/2 \times \log [Zn^{2+}]$$

ker je 1M,  $\log 1 = 0$

$$\Delta E = - E_{Zn^{2+} / Zn}^0$$

$$E_{Zn^{2+} / Zn}^0 = -\Delta E \quad E_{Zn^{2+} / Zn}^0 < 0$$

**Vsi tisti redoks pari, ki so močnejši reducenti od vodika imajo negativne standardne potenciale (Zn).**



$$\Delta E = E_K - E_A = E_{Cu^{2+} / Cu} - E_{SHE} = E_{Cu^{2+} / Cu} =$$

$$+ 0.0591/2 \times \log [Cu^{2+}] \text{ ker je 1M, } \log 1 = 0$$

$$\Delta E = E_{Cu^{2+} / Cu}^0$$

$$E_{Cu^{2+} / Cu}^0 = \Delta E \quad E_{Cu^{2+} / Cu}^0 > 0$$

**Vsi tisti redoks pari, ki so močnejši oksidanti od vodika, imajo pozitivne vrednosti standardnih potencialov.**

$$E^0 \quad V$$

$$+0.34 \quad E_{Cu^{2+} / Cu}^0$$

$$0 \quad SHE$$

$$-0.76 \quad E_{Zn^{2+} / Zn}^0$$

## KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Klasične metode kemijske analize:

Izkoriščamo le kemijsko reakcijo za določitev neke substance

Delimo jih na 2 skupini:

a:) Volumetrične metode merimo volumne

b:) Gravimetrične metode merimo maso

Potrebna je analitska tehtnica

Glede na množino tehtanja vzorca pa delimo metode na:

1. Makro analizne metode
2. Semi mikro analizne metode
3. Mikro analizne metode

Pri makro analiznih metodah uporabljamo tehtnice, ki zaznajo 0.1 mg. Zatehtamo najmanj 1 g vzorca – to je tudi “gramska analiza”. Zatehta pri teh metodah je omejena z napako pri merjenju – pogoj:

$$\text{Napaka: } e = \frac{0.1\text{mg}}{1000\text{mg}} \times 100 = 0.01\%$$

Pri semimikro analiznih metodah uporabljamo semimikro tehtnice – zaznajo 0.01 mg. Zatehtamo lahko manj, to je 100 mg ali 10 mg

$$e = \frac{0.01\text{mg}}{100\text{mg}} \times 100 = 0.01\%$$

To je t.im. decigramska analiza

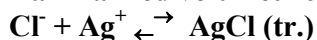
Pri mikro analiznih metodah uporabljamo mikro analizne tehtnice, zazna 0.001 mg

Napaka:

$$e = \frac{0.001\text{mg}}{10\text{mg}} \times 100 = 0.01\%$$

To je t.im. centigramska analiza

Razlika med volumetrično in gravimetrično določitvijo (primer – določevanje NaCl).



5 g NaCl/L vode

Odpipetiramo 25 ml raztopine (1/40 L) – torej imamo 125mg NaCl/25 ml

M NaCl = 58.45

125 mg/ 58.45 = 2.14 mmol NaCl, toliko je v teh 25 ml tudi kloridnih ionov.

Obarjamo z 0.1 M AgNO<sub>3</sub> – do popolnega obarjanja, 2.14 mmol AgNO<sub>3</sub> = 21.4 ml = 0.1M AgNO<sub>3</sub>

To je gravimetrična določitev. 25.0 ml AgNO<sub>3</sub> dodamo – 3.6 ml v pribitku. Ko se oborina že neha izločati, dodamo 0.1 M AgNO<sub>3</sub> v pribitku.

Oborino odfiltriramo (preko filter papirja ali filtrnega lončka). Nato oborino speremo z vodo, da odstranimo druge ione. Nato AgCl sušimo 1 uro, ohladimo in stehamo.

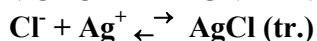
Faze gravimetrične analize: obarjanje → filtriranje → spiranje → sušenje → iztehta

AgCl ..... NaCl

B (mg) .....x

X = b xNaCl/ AgCl →dobimo, koliko je biloNaCl v naši raztopini.

## VOLUMETRIČNA ANALIZA



125 mg NaCl (titrirna raztopina)

+ 1 ml  $K_2Cr_2O_4$  (indikator)

Prva kapljica pribitka reagira z indikatorjem.

$Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl$  bel

$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4$  rdeče rjav

Odčitamo:

21.4 ml x 0.1M

20.0 ml x 0.1 M = 2.000 mmol  $AgNO_3$  =

2.000 mmol NaCl  $\rightarrow$  2 x 58.45 mg = 116.9 mg

20.0 ml x 0.101 M = 2.020 mmol  $AgNO_3$  =

2.020 mmol NaCl  $\rightarrow$  2.02 x 58.45 mg = 118.1 mg

Razlika: 118.1 mg - 116.9 mg = 1.2 mg

$$e = \frac{1.2mg}{118.1mg} \times 100 = 1\%$$

Napaka pa mora biti 0.1%

S standardizacijo določimo titrante (konc.) na 4 decimalna mesta natančno  $\rightarrow$  standardne raztopine

#### OKSIDI IN REDUKTOMETRIJA

Gre za reakcije oksidacije in redukcije, ki jih izrabljamo.

$oks_1 + red_2 \rightleftharpoons oks_2 + red_1$

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$  redukcija

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$  oksidacija

Nernstova enačba:

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0.0591}{1} \log \left[ \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right]$$
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \log \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

Čim bolj so potenciali narazen, tembolj bo šla reakcija v desno.

Reakcija je odvisna od konstante ravnotežja.

Po vsakem dodatku titranta Ce se vzpostavi ravnotežje, reakcija teče, dokler se ne vzpostavi ravnotežni pogoji.

$$K_{ravn.} = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \quad \text{to imamo v ravnotežju}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \log \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0.0591}{1} \log \left[ \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right]$$

$$= E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = \frac{0.0591}{1} \log \left[ \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} \right]$$

=  $K_{\text{ravn.}}$

$$= E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = +1,61V$$

$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77V$$

$$K_{\text{ravn}} = (E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) / 0.0591 = (1.61 - 0.77V) / 0.0591$$

**Torej**

$$K_{\text{ravn.}} = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} = 10^{14} = 10^{14}/1$$

Med titracijo se potencial sistema spreminja. Oba potenciala sta v ravnotežju enaka in se imenujeta E sistema.

$$E_{\text{sistema}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

Med titracijo se povečuje količina  $Fe^{3+}$  ionov in zmanjšuje količina  $Ce^{4+}$  ionov.

Na splošno so vse titracijske krivulje S oblike.

Titracijska krivulja za titracijo

100 ml 0.1M  $Fe^{3+}$  ionov s 100 ml 0.1M  $Ce(SO_4)_2$

Izračunamo pri nekaj pomembnih točkah E sistema:

$$E_{\text{sistema}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \left[ \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right]$$

$$E_{\text{sistema}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,07V$$

$Fe^{3+} = Fe^{2+}$

Ekvivalentna točka: vso železo smo oksidirali, koliko je nastalo  $Fe^{3+}$  ionov, toliko je nastalo tudi  $Ce^{3+}$  ionov.

$Ve [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$

Imamo pa tudi

$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$

$$K_{\text{ravn.}} = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} = 10^{14} = 10^{14}/1$$

Do ravnotežja je torej  $Fe^{3+}$  in  $Ce^{3+}$  veliko ( $10^{14}$ ) x več kot  $Fe^{2+}$  in  $Ce^{4+}$  ionov, saj se ti sproti spreminjajo v  $Fe^{3+}$  in  $Ce^{3+}$  ione. Reakcija pa ni šla čisto v desno, saj potem  $Fe^{2+}$  in  $Ce^{4+}$  ne bi bilo nič, vendar jih je neka malenkost ostala.

$$E_{\text{sistema}} = (E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0) / 2 = (0,077V + 1,61V) / 2$$

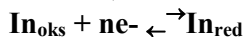
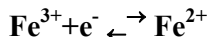
$$= 1,19 V$$

### 3. Dvojni ekvivalentni volumen (pribitek Ce ionov)

Ve  $[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}]$

$$E_{sistema} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.0591 \log \left[ \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right] = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1.61V$$

Za take titracije moramo imeti tudi neke indikatorje, ki nam indicirajo ekvivalentno točko- spreminjajo barvo. Pri redoks titracijah imamo celo vrsto indikatorjev (tako kot pri pH titracijah). Tudi tu je indikator redoks par (n.pr.  $[Fe^{3+}] + [Ce^{4+}]$  in  $[Fe^{2+}] + [Ce^{3+}]$ )



Rdeč moder

Oko vidi spremembo barve, če se razmerje spreminja:

$$1/10 \leq [In_{oks}] / [In_{red}] \leq 10/1$$

moder

rdeče

Torej tudi za indikator lahko napišemo Nernstovo enačbo:

$$E_{In} = E_{In}^0 + 0.0591 \log \left[ \frac{[In_{oks}]}{[In_{red}]} \right] =$$

$$[In_{oks}] / [In_{red}] = 1/10 =$$

$$E_{In} = E_{In}^0 + 0.0591 \log \frac{1}{10} = E_{In}^0 - 0.0591/n$$

$$[In_{oks}] / [In_{red}] = 10/1 =$$

$$E_{In} = E_{In}^0 + 0.0591 \log \frac{10}{1} = E_{In}^0 + 0.0591/n$$

Ko indikator obrne barvo, dobimo t.im. obratno točko in imamo razmerje:

$$[In_{oks}] / [In_{red}] = 1 = E_{In1} = E_{In1}^0$$

indikatorski eksponent standardni potencial

Indikatorski eksponent mora sekati titracijsko krivuljo, ko gre po ekvivalentni črti – potem smo pravilno izbrali indikator ( ne sme je sekati prej ne kasneje, saj potem ali kasni ali je prehiter

n= 1



$$\Delta E = E_{In2} - E_{In1} = 2 \times 0.06/n = 0.12V = 120mV$$

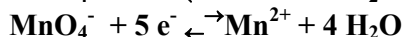
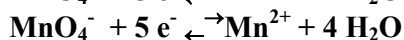
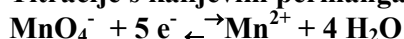
Poglejmo si še nekaj indikatorjev

Indikatorski eksponenti nekaterih redoks indikatorjev:

Indikator	Sprememba	barve	E indikatorja
Metilen modro	modra	brezbarvna	0.52
difenilamin	vijoličasta	brezbarvna	0.76
o-fenantrolinfenol sulfat	modra	rdeča	1.14

## PERMANGANOMETRIJA

Titracije s kalijevim permanganatom



## PERMANGANOMETRIJA

Titracije s kalijevim permanganatom:

V kislem:



$$E = 31.61$$

V nevtralnem:



V alkalnem:

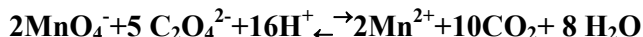
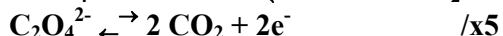
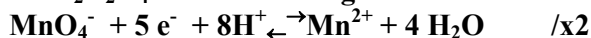


Za nas je najpomembnejša reakcija v kislem mediju, saj je le ta najpogostejša.

$E=M/5$   $E = 31.61 \cong 3.2$  g  $\text{KMnO}_4$  na 1L – standardna raztopina.

Lahko si pripravimo tudi 10L raztopine – 32 g  $\text{KMnO}_4$  raztopimo v 10L vode. Raztopino lahko pustimo stati 2 meseca, da se stabilizira. Na hitro jo stabiliziramo – postaramo tako, da jo pustimo pri temp. vrenja 1 uro.  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  odfiltriramo, šele nato raztopino standardiziramo. Vendar je taka raztopina lahko uporabna le 1 do 2 dni, potem pa se koncentracija  $\text{KMnO}_4$  začne spreminjati, zato ga je najbolje pustiti, da vse te reakcije potečejo in se permanganat ustali.  $\text{KMnO}_4$  je sam sebi indikator. Standardiziramo ga z raztopino natrijevega oksalata  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ki je primarni standard in ga moramo predhodno sušiti pri  $105^\circ\text{C}$ .

$$E \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = M/2 = 67.00 \text{ g}$$



Standardna raztopina  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

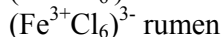
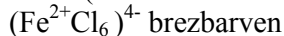
Zatehtamo približno 250 mg  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  predhodno sušenega na 0.1 mg natančno. Pripravimo si 5%no raztopino  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . To dodamo k raztopljenemu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , segrejemo na  $60^\circ\text{C}$  in titriramo s permanganatom kar hitro do obstojnega vijoličnega obarvanja. Porabljeni volumen si zabeležimo.

$$mE \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = mE \text{ KMnO}_4$$

Določitev železa po Zimmermann- Reinhardt.

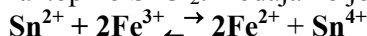
Ta določitev se je včasih uporabljala pri določevanju

železa v rudah. Ruda se raztopi v 10%  $\text{HCl}$ , potem se prefiltrira. Dobimo raztopino rumene barve (dobimo  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$  ione. Imamo pa tudi komplekse klora z železom:





Če hočemo določiti, koliko je železa v rudi, moramo  $\text{Fe}^{3+}$  reducirati v  $\text{Fe}^{2+}$ . To naredimo z raztopino  $\text{SnCl}_2$ . Dodajamo jo po kapljicah, dokler rumena barva ne izgine. Poteče reakcija:



Ko že barva izgine, dodamo še dve kapljici  $\text{SnCl}_2$  v prebitku.  $\text{Sn}^{2+}$  ioni v prebitku pa reagirajo s permanganatom, zato jih je treba odstraniti, oksidirati v  $\text{Sn}^{4+}$ . To naredimo s 5%nim  $\text{HgCl}_2$ . V hladnem v curku dodamo 10 ml 5%  $\text{HgCl}_2$  v raztopino s  $\text{Sn}^{2+}$  ioni in poteče reakcija:



bela svilnata oborina

Zdaj imamo  $\text{Fe}^{2+}$  ione v raztopini, vendar ne moremo kar titrirati, ampak dodamo prej Zimmermann Reinhardtov reagent, ki vsebuje:  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Lestvica standardnih potencialov:

$E^0$  (V)

1,51  $\text{MnO}_4^-$

1,36  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$

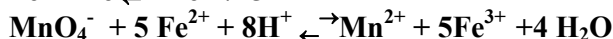
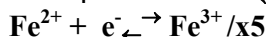
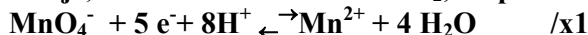
0,77  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

0,15  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

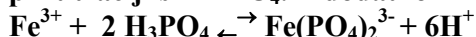
Kloridni ioni motijo železove ione. Čim bolj pozitivna je ta vrednost, tem močnejši oksidant je ta snov.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Po dodatku Zimmermann Reinhardtovega reagenta se poveča koncentracija  $\text{Mn}^{2+}$  v imenovalcu, torej se zmanjša  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$  (glej enačbo). Permanganat pride v tako stanje, da ne bo oksidiral  $\text{Cl}^-$  v  $\text{Cl}_2$ , ampak samo reduciral  $\text{Fe}^{3+}$  v  $\text{Fe}^{2+}$ .



Rumeno moramo spremeniti v brezbarvno zato, da lažje vidimo prehod v vijoličasto barvo pri titraciji s  $\text{KMnO}_4$ . Z dodatkom  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tvorimo brezbarven kompleks. Nastane:



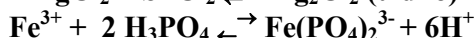
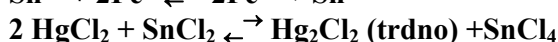
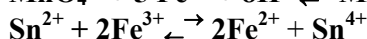
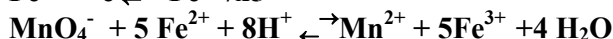
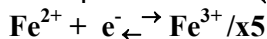
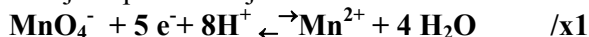
Brezbarven, stabilen kompleks

Zaradi kislosti smo dodali s Zimmermann Reinhardtovim reagentom še  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zdaj lahko titriramo do vijoličaste barve (barva mora biti obstojna vsaj 15 sek. Izračunamo :

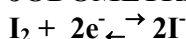
$m\text{E Fe} = m\text{E KMnO}_4$

$a \text{ mg/EFe} = V \text{ KMnO}_4 \times N \text{ KMnO}_4$

Torej skupne reakcije:



JODOMETRIJA IN JODIMETRIJA



$E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,54 \text{ V}$

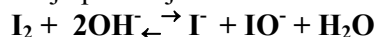
**Oksidimetrične metode: elektronski par I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> nastopa kot oksidant, standardni potencial je pod +0,54 V, jodimetrične metode**

**Reduktometrične metode določitve oziroma jodometrija : el. par I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> nastopa kot reducent, standardni potencial je nad +0,54 V.**

**9> pH > 5**

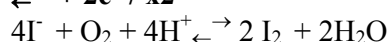
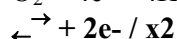
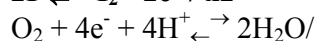
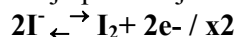
**v tem območju lahko izvajamo jodimetrične in jodometrične titracije.**

**Če je pH večji od 9:**



**Poteče vzporedna reakcija disproporcionacije**

**Če je pH manjši od 5:**



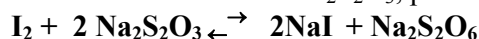
Jodid se porablja in čim bolj je raztopina kislja, bolj se ravnotežje premakne v desno, kar ne sme biti za to titracijo.

Jodimetrične določitve:

Uporabljamo standardno raztopino joda kot titrant, jod se porablja in raztopina je brezbarvna do ekvivalentne točke, prva kapljica prebitka joda obarva raztopino, ki smo ji poprej dodali škrobovico (indikator).

Jodometrične določitve:

V prebitku dodamo 5%ni KI in oksidant izloči ekvivalentno količino joda in raztopina se obarva. Jod titriramo z Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri čemer nastane:



Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dodajamo tako dolgo, da raztopina postane rahlo rumena, nato dodamo 1 ml škrobovice in raztopina se obarva temno modro, po kapljicah dodajamo Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dokler raztopina ni brezbarvna – pridemo do ekvivalentne točke.

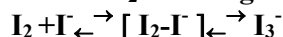
**Priprava standardne raztopine joda pri jodimetriji:**

$$1 \text{ mol I}_2 = 2 \times 126.9$$

$$12.7 \text{ g I}_2 / 1 \text{ L}$$

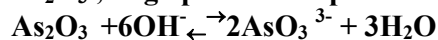
$$E \text{ I}_2 = M/2 = 126.9/2$$

**Jod se ne raztaplja dobro in je hlapen.**

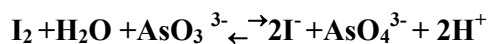
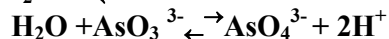
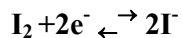


trijodidni ion, ki je nestabilen, ker je vez med I<sub>2</sub> in I<sup>-</sup> zelo šibka, zato nam pri titraciji I<sub>3</sub><sup>-</sup> razpade, vez pa je dovolj močna, da poveča topnost in njegova težnja po uhajanju se tudi zmanjša tako, da lahko izvedemo titracijo. V takšno raztopino lahko damo 12.7 g I<sub>2</sub> v 1L merilni bučki in dobimo 0.1N raztopino I<sub>2</sub>.

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki ga predhodno posušimo in zatehtamo, raztopimo najprej v alkalnem.



Arsenitni ioni, ki reagirajo z I<sub>2</sub>. Če zdaj to titriramo z I<sub>2</sub>, potekajo naslednje reakcije:



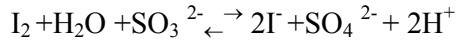
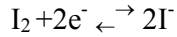
Standardno raztopino si pripravimo z natančno zatehto primarne substance As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$mE \text{ As}_2\text{O}_3 = mE \text{ I}_2$$

$$E \text{ As}_2\text{O}_3 = M/4$$

$$a \text{ mgAs}_2\text{O}_3 / E \text{ As}_2\text{O}_3 = V \text{ I}_2 \times 0.1 \times f \text{ I}_2$$

$$f \text{ I}_2 = a \text{ mgAs}_2\text{O}_3 / E \text{ As}_2\text{O}_3 \times 0.1 \times V \text{ I}_2$$

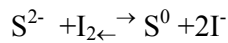
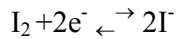
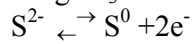


$$mE \text{ SO}_3^{2-} = mE \text{ I}_2$$

$$E \text{ SO}_3^{2-} = M/2 = 40.004$$

$$a \text{ mgSO}_3^{2-} / E \text{ SO}_3^{2-} = V \text{ I}_2 \times 0.1 \times f \text{ I}_2$$

$$a \text{ mgSO}_3^{2-} = 40.004 \times 0.1 \times V \text{ I}_2$$



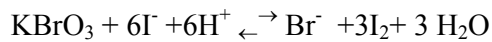
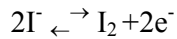
Jodometrične določitve:

Titrant je  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,

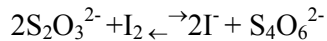
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  - čista substanca, ima pa to slabo lastnost, da ima kristalno vezano vodo, ki jo počasi odpušča. Vsebnost  $\text{H}_2\text{O}$  je torej spremenljiva, zato jo moramo vedno dodatno standardizirati.

Standardizacija:

Primarna standardna substanca je  $\text{KBrO}_3$ , ki ga raztopimo v vodi



Bromatni ion se reducira in izloči iz bromida ekvivalentno količino joda.

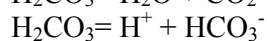
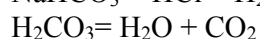
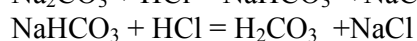
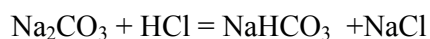


$$E \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} = M \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ tiosulfat}$$

Titracija soli večbazne kisline z močno bazo

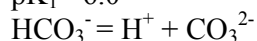
Titracija 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> z 0.1M HCl

100 ml 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> z 0.1M HCl



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{p}K_1 = 6.0$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{p}K_2 = 10.0$$

1. Samo sol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-hidroliza

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$\text{pH} = 7 + 10.22/2 + \frac{1}{2} \log 0.1 = 11.6$$

2. Teče prva reakcija: sekundarna sol preide v primarno

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NaHCO<sub>3</sub> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) razmerje se spreminja, s tem tudi H<sup>+</sup>

$$[\text{H}^+] = K_2 * \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K_2 * \frac{c_k}{c_s} \text{ pufer}$$

3. 1. ekvivalentna točka

- NaHCO<sub>3</sub> MHA - kislina

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 = 8.37$$

za to titracijo je uporaben fenolftalein

4. teče 2.reakcija:

$H_2CO_3 - NaHCO_3$  ( $H_2CO_3 + HCO_3^-$ ) razmerje se spreminja, s tem tudi  $H^+$

$$[H^+] = K_1 * \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = K_1 * \frac{c_k}{c_s} \text{ puffer}$$

5. 2. ekvivalentna točka dobimo  $H_2CO_3$  šibko kislino

$$[H^+] = \sqrt{K_1 c_k}$$

$pH_2 = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \log c_k = 3.26 - \frac{1}{2} \log 3.33 * 10^{-2} = 4.0$  to je pH metiloranža

$$c_k = \frac{\text{mmoli } H_2CO_3}{V} = \frac{100 * 0.1}{300} = 3.33 * 10^{-2} M$$

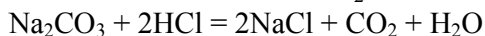
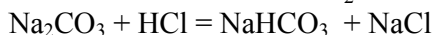
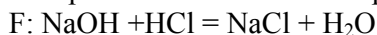
6. Prebitek HCl 210 ml 0.1 M HCl

$$[H^+] = \frac{\text{mmoli } HCl}{V} = \frac{10 * 0.1}{310} = \frac{1}{310} M$$

#### ANALIZA tržnega NaOH

NaOH vsebuje vedno nekaj  $Na_2CO_3$ , zato analiza obsega analizo luga in karbonata.

2-3 g NaOH raztopimo v vodi in razredčimo na 500 ml. 2x 50 ml damo v 2 erlenmajerici. V prvo damo nekaj kapljic metiloranža, v drugo pa fenolftalein in nato titiramo s standardno raztopino HCl. Zabeležimo si porabo 0.1M HCl v M in F.



Z F nevtraliziramo cel NaOH in pol  $Na_2CO_3$

Z M nevtraliziramo cel NaOH in cel  $Na_2CO_3$

mmoli HCl = mmoli  $Na_2CO_3$  + mmoli NaOH

mmoli  $Na_2CO_3$  = (M-F)mmoli HCl

$$(M-F) * MHCl = \text{mmoli } Na_2CO_3$$

$$(2F-M) * MHCl = \text{mmoli } NaOH$$

$$\% Na_2CO_3 = \frac{(M - F) * MHCl * 106.004 * 10}{a(mg)} * 100 \quad \text{z 10 množimo, ker}$$

smo analizirali 50 ml od 500 ml.

$$\% NaOH = \frac{(2F - M) * MHCl * 40.005 * 10}{a(mg)} * 100$$

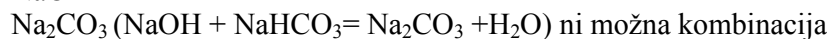
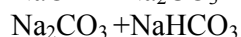
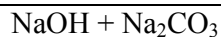
#### Določevanje karbonata poleg bikarbonata

Karbonat poleg bikarbonata določamo po dveh metodah. Po prvi določamo totalno alkaliteto tako, da titiramo z 0.1M HCl na M (metioranž). Porabljeni volumen je enak M. V drugem alikvotnem delu titiramo s fenolftaleinom. porabljeni volumen kisline je P.  $Na_2CO_3$  v mešanici z  $NaHCO_3$  izračunamo takole:

$$\%Na_2CO_3 = \frac{F * MHCl * 106.004 * 10}{a(mg)} * 100$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{(M - 2F) * MHCl * 84.014 * 10}{a(mg)} * 100$$

Rezultat analize	karbonat	bikarbonat	lug
F= 0	-	M	-
2F<M	2F	M-2F	-
2F= M	M	-	-
2F>M	2(M-F)	-	2F-M
F=M	-	-	M



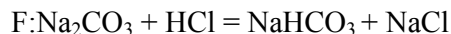
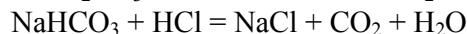
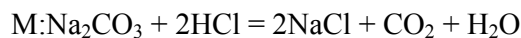
$$NaOH = (M - 2(M - F)) * M HCl = (2F - M) * M HCl$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{(M - F) * MHCl * 106.004 * 10}{a(mg)} * 100$$

$$\%NaOH = \frac{(2F - M) * MHCl * 40.004 * 10}{a(mg)} * 100$$

ANALIZA sode Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

2-3 g zatehtamo na 4 decimalke, raztopimo v vodi in razredčimo na 100 ml. 2x 50 ml damo v 2 erlenmajerici. V eno damo M (metiloranž), v drugo F (fenolftalein) in titriramo s standardno raztopino HCl do preskoka.



F nevtralizira pol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

M nevtralizira vse

mmoli Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = F \* M HCl

NaHCO<sub>3</sub> = (M - 2F) MHCl

$$\%Na_2CO_3 = \frac{F * MHCl * 106.004 * 10}{a(mg)} * 100$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{(M - 2F) * MHCl * 84.014 * 10}{a(mg)} * 100$$

Primer:

Raztopina domnevno vsebuje  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaOH}$ . Titriramo 50.0 ml na fenolftalein. Poraba je 22.1 ml 0.1 M HCl. Drugih 50 ml zahteva 48.4 ml 0.1M HCl z indikatorjem metiloranž.

Če bi raztopina vsebovala samo  $\text{NaOH}$ , bi bil volumen porabljenе kisline enak ne glede na indikator. Podobno, če bi imeli prisoten le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bi bila poraba volumna kisline na M dvakrat tolikšna kot za F. Ker imamo pri M titraciji porabo 48.4 ml, sodeluje manj kot polovica v prvi titraciji, mora raztopina vsebovati nekaj  $\text{NaHCO}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Zdaj lahko izračunamo vsebnost obeh:

Ko je dosežena točka na F, je ves  $\text{CO}_3^{2-}$  pretvorjen v  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{mmoli Na}_2\text{CO}_3 = 22.1 * 0.1 = 2.21$

Razlika titracij na F in M vključuje oba hidrogen karbonata

$\text{mmoli NaHCO}_3 + \text{mmoli Na}_2\text{CO}_3 = 26.3 * 0.1 = 2.63$

$\text{mmoli NaHCO}_3 = 2.63 - 2.21 = 0.42$

$c \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2.21/50 = 0.0442 \text{ M}$

$c \text{NaHCO}_3 = 0.42/50 = 0.0084 \text{ M}$

## INDIKATORSKE NAPAKE

Titracijska krivulja

45 ml 0.1 M NaOH

$$H^+ = \frac{\text{mmolHCl}}{V(\text{ml})} = \frac{100 * 0.1 - 75 * 0.1}{175} = \frac{2.5}{175} = \frac{1}{70} \text{ M}$$

pred ekvivalentno točko

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

$$OH^- = \frac{\text{mmolNaOH}}{V(\text{ml})} = \frac{10 * 0.1}{210} = \frac{1}{210} \text{ M}$$

po ekvivalentni točki

Za indikator velja: iskati ga moramo tako, da titracijska krivulja seče ekvivalentno črto in pH indikatorja seče titracijsko krivuljo, ko gre ta po ekvivalentni črti, drugače imamo napako pri pH indikatorju

- 1)  $H^+$  ali vodikova nastopi takrat, ko imamo še nekaj nenevtralizirane močne kisline pri indikatorskem eksponentu  $\text{pH}_i$

Primer metiloranž  $\text{pH}_i = 4.0$  – spremeni barvo

$$[H^+] = 10^{-4} \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ mmol/ml}$$

Ta koncentracija odgovarja tudi konc. nenevtralizirane močne kisline

$$I = \frac{\text{nenevtralizirana kisl.}}{\text{celotna močna kisl.}} * 100 = \frac{10^{-\text{pH}_i} * V_2}{V_1 M_1} * 100$$

$$e = \frac{10^{-pH_i} V_1}{M_1 V_1} * 100$$

ko indikator spremeni barvo

$$10^{-pH_i} * V_2 = \text{mmol HCl}$$

$V_2$  = volumen, ko indikator spremeni barvo

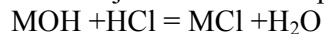
$V_1$  = začetni volumen kisline

$M_1$  = koncentracija kisline

Ko je indikator dobro izbran  $V_2 \approx 2V_1$

$$e = \frac{10^{-pH_i} 2}{M_1} * 100 =$$

Izračunaj indikatorsko napako pri titraciji  $\text{NH}_4\text{OH}$  s  $\text{HCl}$ , če uporabiš metiloranž in fenolftalein.



#### Titracija močne kisline z močno bazo

I 100 ml 1 M  $\text{HCl}$  + 1 M  $\text{NaOH}$

II 100 ml 0.1 M  $\text{HCl}$  + 0.1 M  $\text{NaOH}$

III 100 ml 0.01 M  $\text{HCl}$  + 0.01 M  $\text{NaOH}$

Metiloranž  $pH_i = 4.0$

Čim bolj je koncentrirana kislina, tem daljša je titracijska krivulja, več možnosti imamo za izbiro indikatorja.

Izračun napak za te titracije:

Metiloranž  $pH_i = 4.0$

$$e = \frac{10^{-pH_i} V_1}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-pH_i} 2}{M_1} * 100 =$$

$$1M = e = \frac{10^{-4} 2}{1} * 100 = -0.02\% \quad \text{namesto 100 ml dodamo 99.98 ml 1M NaOH}$$

$$0.1M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.1} * 100 = -0.2\%$$

$$0.01M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.01} * 100 = -2\%$$

$$0.1M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.1} * 100 = -0.2\% \quad \text{namesto 100 ml dodamo 99.80 ml 0.1 M NaOH}$$

$$0.01M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.01} * 100 = -2\%$$

**namesto 100 ml dodamo 98 ml 0.01 M NaOH**



Fenolftalein:

$$\text{pH} = 9.0 \quad \text{pOH}_{\text{i.F.F.}} = 5.0$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} V_2}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} 2}{M_1} * 100 =$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} V_1}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} 2}{M_1} * 100 =$$

$$1M = e = \frac{10^{-5} 2}{1} * 100 = +0.002\% \quad \text{namesto 100 ml dodamo 100.002 ml 1M NaOH}$$

$$0.1M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.1} * 100 = +0.02\%$$

$$0.01M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.01} * 100 = +0.2\%$$

$$0.1M = e = \frac{10^{-4} 2}{0.1} * 100 = -0.2\% \quad \text{namesto 100 ml dodamo 100.02 ml 0.1M NaOH}$$

**namesto 100 ml dodamo 100.2 ml 0.01M NaOH**

**TITRACIJE šibke kisline z močno bazo**

I 100 ml 1 M HAc ( $K_k = 1.8 * 10^{-5}$ ) z 0.1 M NaOH

II 100 ml 0.1 M HA ( $K_k = 1.8 * 10^{-7}$ ) z 0.1 M NaOH

III 100 ml 0.01 M HCl + 0.1 M NaOH

**Čim šibkejša je kislina, krajša je krivulja in težje je izbrati indikator**

Metiloranž  $\text{pHi} = 4.0$

$$\text{PKk} = 4.75$$

$$\delta = 10^{\text{pKi} - \text{pHi}} = 10^{4.75 - 4.0} = 10^{0.75} = 5.6$$

$$e = \frac{\delta}{1 + \delta} * 100 =$$

**namesto 100 ml dodamo 16ml 1M NaOH**

$$\frac{5.6}{6.6} * 100 = -84\%$$

**Metiloranž ni primeren za titracijo**

**$\text{pHi} \geq 7.75$**

Fenolftalein:

pH = 9.0 OH<sup>-</sup> napaka

pOH<sub>i.F.F.</sub> = 5.0

$$e = \frac{10^{-pOH_i} V_2}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-pOH_i} 2}{M_1} * 100 = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = +0.02\%$$

**Barvo spremeni pri 100.02 ml 0.1M NaOH**

**Fenolftalein je primeren za to titracijo**

**Hidroksilna napaka**

**Nastopi takrat, kadar imamo v raztopini pri doseženem indikatorskem eksponentu še nekaj neneutralizirane baze**

$$l = \frac{mmo \text{ lim o\check{c}ne baze}}{mmo \text{ lim o\check{c}ne kis.}} * 100 = \frac{10^{-pOH_i} * V_2}{V_1 M_1} * 100$$

ko indikator prepozno spremeni barvo

mmoli močne baze =  $10^{-pOH_i} V_2$

mmoli močne kisline =  $V_1 M_1$

$$e = \frac{10^{-pOH_i} V_1}{M_1 V_1} * 100$$

$$e = \frac{10^{-pOH_i} 2}{M_1} * 100$$

ko je  $V_2 \approx 2V_1$

NAPAKE pri titraciji šibke kisline z močno bazo

Kislinska ali HA (HA je šibka kislina) se pojavi, ko pri doseženem pHi pri titraciji imamo v raztopini še nekaj nenevtralizirane šibke kisline

$HA + KOH = KA + H_2O$

$$K_k = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_k} = \frac{\text{nenevtral.š.k.}}{\text{nevtral.š.k.}}$$

$$\delta = \frac{10^{-pH_i}}{10^{-pK_k}} = 10^{-pK_k - pH_i}$$

$$\delta = \frac{\text{nenevtral.š.k.}}{\text{nevtral.š.k.}} = 10^{pK_k - pH_i}$$

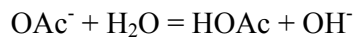
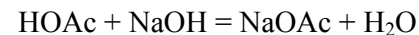
$$e = \frac{\text{nenevtral.š.k.}}{\text{nevtral} + \text{nevtral.š.k.}}$$

$$\frac{1}{e} = \frac{\text{nenevtral.š.k.}}{\text{nevtral.š.k.}} = 10^{pK_k - pH} = 1 + \frac{1}{\delta}$$

$$\frac{1}{e} = \frac{1 + \delta}{\delta}$$

$$e\% = \frac{\delta}{1 + \delta} * 100$$

Primer:



V ekvivalentni točki  $pH > 7$

$$e \leq 0.1\%$$

$$e \leq 10^{-3}$$

$$e = \frac{\text{nenevtral.š.k.}}{\text{nevtral} + \text{nevtral.š.k.}} \leq 10^{-3}$$

$$e = \delta$$

$$\delta \leq 10^{-3}$$

$$10^{pK_k - pHi} \leq 10^{-3}$$

$$pK_k - pHi \leq -3$$

$$pHi \geq pK_k + 3$$

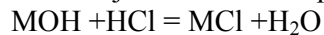
Za naš primer za očetno kislino

$$pH_i \geq 4.75 + 3$$

$$pH_i \geq 7.75$$

MOH bazna napaka se pojavi pri titraciji šibke baze z močno kislino, če nam pri doseženem  $pH_i$  v raztopini ostane šenekaj nenevtralizirane šibke baze

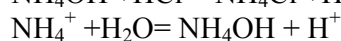
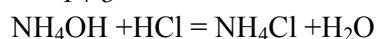
Izračunaj indikatorsko napako pri titraciji  $NH_4OH$  s  $HCl$ , če uporabiš metiloranž in fenolftalein.



$$K_b = \frac{[H^+][OH^-]}{[MOH]} \delta = \frac{\text{nenetr.š.b.}}{\text{nevtr.š.b.}} = \frac{[MOH]}{[M^+]} = \frac{[OH^-]I_i}{K_b} = \frac{10^{-pOH_i}}{10^{-pK_b}} = 10^{-pK_b - pOH_i}$$

$$\delta = 10^{pK_b - pOH_i}$$

$$e = \frac{\delta}{1 + \delta} * 100$$



$$pH < 7$$

$$e < 10^{-3} = 0.1\%$$

$$e = \delta$$

$$10^{-pK_b - pOH_i} < 10^{-3}$$

$$pK_b - pOH_i < -3$$

$$pK_b - 14 + pH_i < -3$$

$$pH_i < 11 - 4.75$$

$$pH_i < 6.25 \text{ za naš primer}$$

$$pK_{NH_4OH} = 4.75$$

Metiloranž:

$$pH = 4.0$$

$H^+$  napaka

$$e = \frac{10^{-pH_i} V_2}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-pH_i} 2}{M_1} * 100 = \frac{10^{-4} * 2}{10^{-1}} * 100 = +0.2\%$$

Namesto 100 ml dodamo 100.2 ml HCl

$$C = 10^{-\text{pH}}/M * 100 = (10^{-4} * 2 / 10^{-1}) * 100 = +0.2\%$$

Metiloranž je uporaben, ker pH spreminja v kislem.

Fenolftalein:

OH- bazna napaka v prebitku še precej nenevtr. šibke baze

$$\text{pH} = 9.0 \quad \text{pOH}_{\text{i.F.F.}} = 5.0$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} V_2}{M_1 V_1} * 100 =$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$e = \frac{10^{-\text{pOH}_i} 2}{M_1} * 100 =$$

$$\delta = 10^{\text{pKb} - \text{pOH}_i} = 10^{4.75 - 5.0} = 10^{-0.25} = 0.56$$

$$e = \frac{\delta}{1 + \delta} * 100 =$$

**namesto 100 ml dodamo 64ml 1M HCl**

$$\frac{0.56}{1.56} * 100 = -36\%$$

Feolftalein ni primeren za to titracijo, saj prezgodaj spremeni barvo.

$$e = (\delta / (1 + \delta)) * 100$$

$$\delta = 10^{\text{pKb} - \text{pOH}}$$

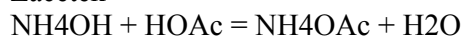
$$10^{-4.75 - 5.0} = 10^{-0.25} = 0.56$$

$$e = (0.56 / 1.56) * 100 = 36\%$$

Ta indikator ni uporaben, saj prebitek spremeni barvo.

ŠIBKA BAZA in ŠIBKA KISLINA

Začetek



I