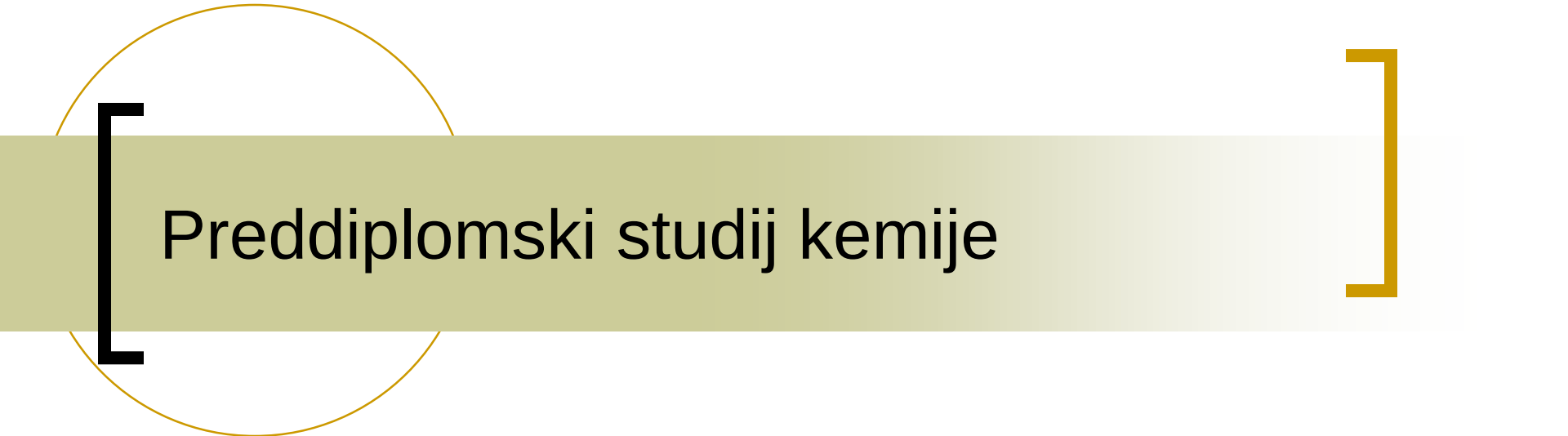




Preddiplomski studij kemije

Analitička kemija I

Akademska godina 2019./20.

[

- 45+15+45 Analitička kemija I

- prof. dr. sc. Josipa Giljanović,

- E-mail: josipa@ktf-split.hr

- Ured: soba B 407

Lozinka za otvaranje dokumenata: AK1PK2020

]

- 
- Voditelji vježbi:

- Obavezna literatura za vježbe:
- J. Giljanović, Praktikum iz kvalitativne analize, KTF, Sveučilišni priručnik, 2010

- Svi materijali na poveznici:

<https://www.ktf.unist.hr/nastavni-materijali-zak/nastavni-materijali/category/433-analiticka-kemija-i.html>

PREPORUČENA LITERATURA

- D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga Zagreb, Zagreb 1999.
- Nj. Radić, L. Kukoč-Modun, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2016.
- Nj. Radić, L. Kukoč-Modun, Uvod u analitičku kemiju, Redak, Split, 2013.
- Zvonimir Šoljić, Računanje u analitičkoj kemiji, sveučilišna tiskara zagreb, Zagreb 1997.
- S. Krka, E. Generalić, Zbirka zadataka iz analitičke kemije, KTF, Split, 2012.
- https://www.periodni.com/download/zbirka_zadataka_iz_analiticke_kemije.pdf

PREPORUČENA LITERATURA – nastavak

- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th Edition, Thompson Brooks/Cole, Belmont, USA, 2014.
- R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel and H. M. Widmer (Urednici), Analytical Chemistry (A Modern Approach to Analytical Science, Second Edition) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- Š. Cerjan-Stefanović, Osnove analitičke kemije, Sveučilišna naklada d.o.o, Zagreb, 1991;
- M. Kaštela-Macan, Analitička kemija I dio, Sveučilišna naklada d.o.o., Zagreb, 1991.;
- Z. Šoljić, M.; Kaštela-Macan, Analitička kemija II dio, Sveučilišna naklada d.o.o., Zagreb, 1991;

[Dobivanje ocjene]

- Seminar: 30-50 bodova (parcijalno polaganje 15-25 bodova)
- Teorija: 30-50 bodova (parcijalno polaganje 15-25 bodova)
- Ocjena: dovoljan: 60-69; dobar: 70-79; vrlodobar: 80-89; izvrstan: 90-100 bodova
- Izračun bodova: $\%(\text{na testu}) \times 50$
- Pozitivan test: $\geq 60\%$

Vrijeme održavanja parcijalnih testova

- I. parcijalni test teorijske građe: 20. travnja 2020.
- II. parcijalni test teorijske građe: 8. lipnja 2020.
- I. parcijalni test seminarske građe: 21. travnja 2020.
- II. parcijalni test seminarski građe: 9. lipnja 2020.

Analitička kemija se bavi odvajanjem, dokazivanjem i određivanjem pojedinih sastojaka (analita) u uzorku.
kemijska disciplina koja proučava i razvija metode odjeljivanja, dokazivanja i određivanja analita u složenim uzorcima

Analit: sastojak koji se mjeri ili ispituje u uzorku analitičkim postupkom

“ANALYSIS” (grčka riječ) razlaganje na sastavne dijelove

ANALITIČKA KEMIJA

KVALITATIVNA

dokazuje od kojih se dijelova (atoma, iona, molekula) sastoji analizirana tvar

ČEGA?

kvalitativna

KVANTITATIVNA

određuje količinu (najčešće masu) sastavnih dijelova

KOLIKO?

kvantitativna

Što sve radi analitičar...



- 
- *Edinburška definicija:*
 - Analitička kemija je znanstvena disciplina koja razvija i primjenjuje metode, instrumente i strategije u cilju dobivanja informacija o sastavu i prirodi materije u prostoru i vremenu.
 - **Izvor:** R. Kellner, Education of Analytical Chemistry in Europe, Anal. Chem., **66** (1994) 98A.

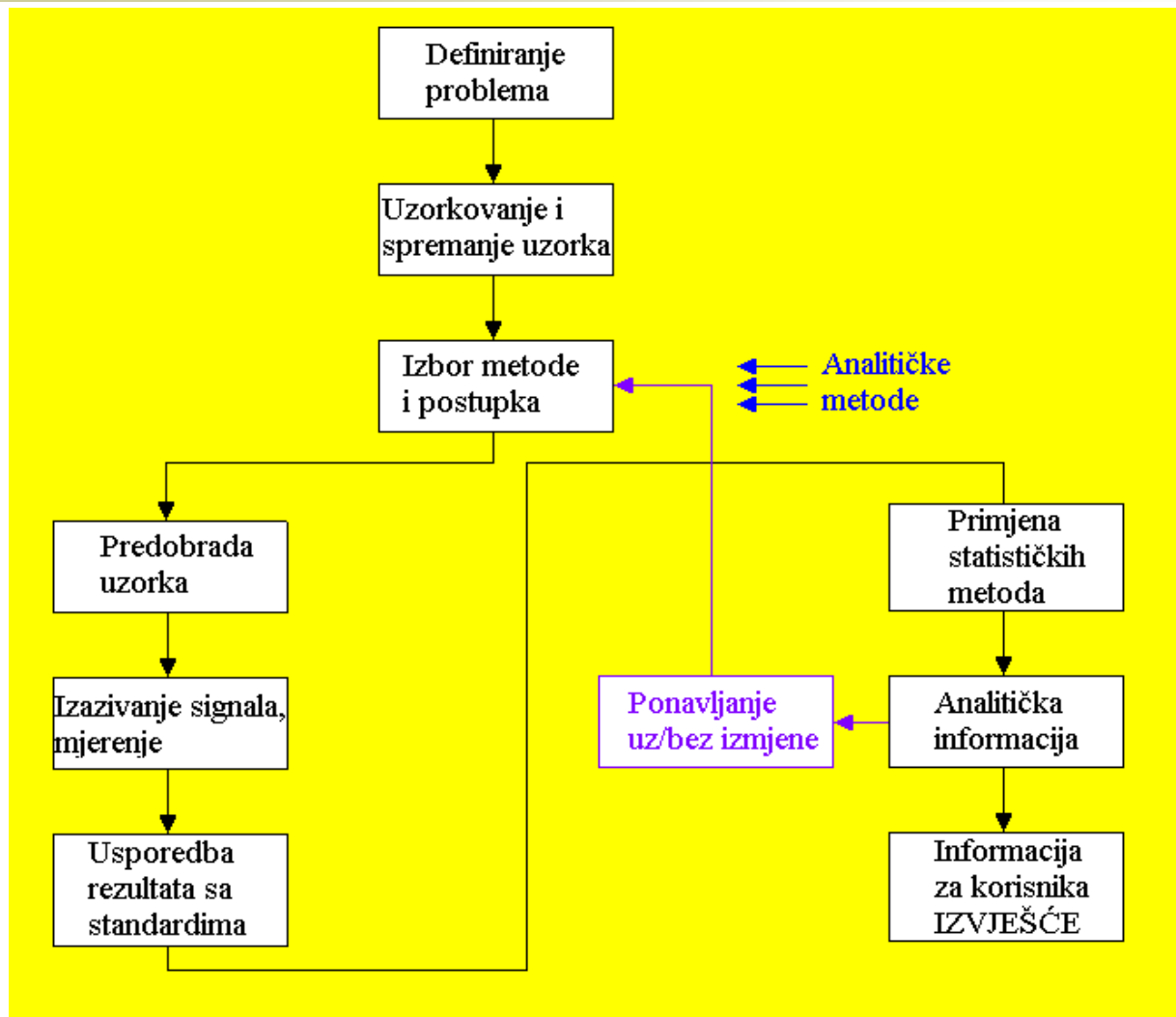
ZNAČAJ ANALITIČKE KEMIJE

osnova znanstvenih istraživanja

Važna uloga u skoro svim granama kemije:

- Klinička
- Proizvodnja
- Razvojna
- Metalurška kemija
- Farmaceutska kemija
- Analiza hrane (ostatci pesticida, vitamini...)
- Analiza zraka (smog, SO_x , CO , NO_x ...) kvaliteta životne sredine
- Radioaktivna kemija
- “Zelena” kemija

[ANALITIČKI PROCES]



DEFINIRANJE PROBLEMA

Pretpostavke koje pomažu odabiru specifične tehnike:

- Koja se informacija traži?
- Koji tip uzorka se treba analizirati?
- Koliko osjetljiva mora biti metoda?
- Koji se stupanj točnosti i preciznosti traži?
- Kako će se otkloniti interferencije (smetnje)?

Ostale važnije pretpostavke:

- Spretnost i uvježbanost analitičara
- Raspoloživa infrastruktura, oprema i instrumenti
- Odnos troškova i raspoloživih sredstava
- Odnos vremena potrebnog za analizu i planiranih rokova

UZIMANJE UZORAKA (Uzorkovanje)

Definicija:

propisan postupak kojim se uzima dio materijala za ispitivanje, a koji mora biti reprezentativan uzorak cjelokupnog materijala (cjeline), ili kako se traži odgovarajućom specifikacijom, u kojem se testira (određuje) vrsta od interesa.

Uzimanje uzoraka ugljena iz brodskog tovara?

Uzimanje uzoraka morske vode onečišćenog živom?

Uzimanje uzoraka zraka za određivanje dušikovih oksida?



Kako postupiti?

- Veličina (količina) materijala iz koje se uzima uzorak
 - brodski tovar ili biološka stanica?
- Agregatno stanje uzorka koji se analizira
 - Kruto, tekuće (kapljevito), plinovito
- Kemija materijala koji se analizira
 - Traže se specifične specije/tvari?

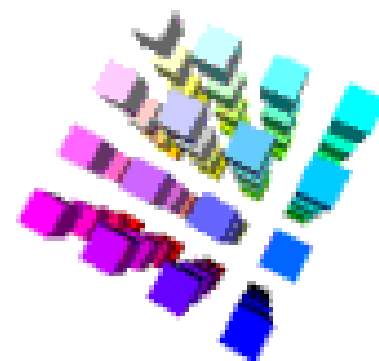
Metoda uzimanja uzorka usko je vezana s mjerenjem.

Slučajno uzimanje uzoraka

- **Jednostavno:** svaki uzorak ima podjednaku priliku biti izabran za analizu

Primjeri:

- Stokovi žitarica: uzorci se uzimaju s površine ili unutrašnjosti
- Kompaktne krutnine: slučajno bušenje u uzorak (stijene, beton, tlo)
- Proizvodi iz industrijske proizvodnje: dijeljenje proizvodne šarže na imaginarne segmente te odabir inkremente za analizu pomoću generatora slučajnih brojeva
- Inkrement: fiksno ili promjenjivo povećanje neke vrijednosti bilo postupno bilo trenutačno (npr. rast plaće)



- **Slijedno (sistematsko):** prvi se uzorak odabire slučajno, a ostali uzimaju u određenim intervalima

- **Najčešće korišten postupak**

Primjeri:

- Kruti materijal u pokretu (pokretna traka): periodičko uzimanje uzorka u spremnik za uzorak
- Tekućine: uzimanje uzoraka prilikom pražnjenja (iz tanka) pri fiksnim vremenskim/volumnim inkrementima
- **NAPOMENA:** proizvodi iz proizvodnje: uzimanje uzoraka češće u problematičnim vremenima (promjena smjene, prekidi u proizvodnji i sl.)



- 
- **Slojevito**: ukupna količina (**lot**) je podijeljena i iz svakog sloja uzimaju se jednostavni slučajni uzorci

Primjeri:

- Metalni otpad: sortira se prije uzimanja uzoraka prema vrsti metala
- Pošiljke materijala isporučene u različitim vremenima: uzima se proporcionalna količina materijala iz svake pošiljke
- Sedimentirane tekućine: uzorak se uzima iz dekantirane tekućine i taloga (sedimenta) proporcionalno količini na osnovi volumena ili dubine

Selektivno uzimanje uzoraka

Selektivno: izdvaja ili odabire materijale određenih karakteristika

Obično se radi na temelju test-rezultata na slučajnim uzorcima

Primjeri:

- Zagađena hrana: pokušati locirati dio pokvarene/zagađene pošiljke
- Toksični plinovi u tvornici: ukupan nivo prihvatljiv ali lokalni uzorak može sadržavati letalne koncentracije

Poduzorkovanje

Uzorci dostavljeni u analitički laboratorij obično su veći nego oni potrebni za analizu.

Poduzorkovanje laboratorijskog uzorka provodi se nakon homogenizacije koja daje (morala bi dati!) (pod)uzorke dovoljno slične dostavljenom uzorku.

Kontinuirano mjerenje

- Mjerenja u realnom vremenu daju uvid u detalje o povremenim varijacijama (variranje kao funkcija vremena).

Primjeri:

- Emisije industrijskih dimnjaka (CO, NO₂, SO₂)
- Monitoring radnih prostora - izloženost radijaciji
- Detektori dima
- Praćenje kvalitete vode

[Obrada uzorka]

Kruti uзорci

- Mljevenje
- Sušenje
- Izluživanje i ekstrakcija topivih komponenata
- Filtriranje smjesa krutnina, tekućina i plinova
u cilju izdvajanja krutih tvari

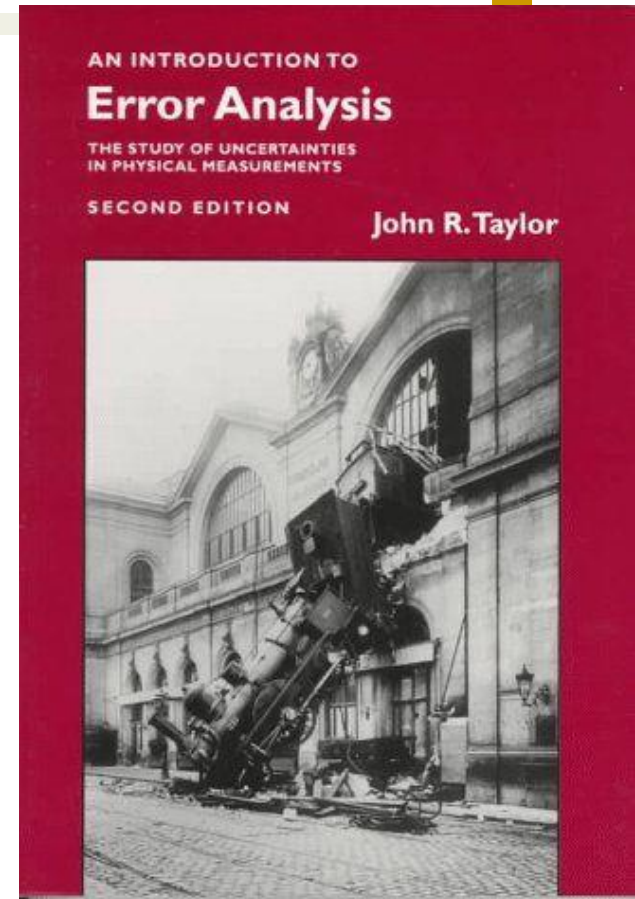
Raščinjavanje i otapanje krutih uzoraka

Raščinjavanje u analitičkoj kemiji predstavlja prevođenje neke tvari, taljenjem s pogodnim sredstvom za taljenje (natrijevim karbonatom, natrijevim hidroksidom, natrijevim peroksidom...) u takav kemijski spoj koji se nakon toga lako otapa u vodi, kisellini ili lužini.

- 
- Jednostavno otapanje (odgovarajuće otapalo/ultrazvučna kupelj)
 - Obrada kiselinama (jake i/ili oksidirajuće kiseline i zagrijavanje, npr. HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , zlatotopka, HF ...).
 - Tehnike topljenja
 - Dodavanje *fluxa* (kruti natrijev karbonat ili kalijev karbonat, npr.) i zagrijavanje, pomaže otapanje
 - Skupa i dugotrajna tehnika

OBRADA ANALITIČKIH PODATAKA

- Nemoguće je napraviti kemijsku analizu u kojoj nema pogreške ili nesigurnosti.
- **Cilj:** smanjiti pogrešku te izračunati njenu veličinu.



Osnovni pojmovi i definicije

Niz mjerenja: $x_1, x_2, \dots, x_n$ (x_i = podatak
mjerenja)

Raspon (R)

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

$x_{\max}$ - najveći rezultat mjerenja

$x_{\min}$ - najmanji rezultat mjerenja

Srednja vrijednost ($\bar{x}$)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}$$

n = broj podataka mjerenja

Medijan (M)

- srednji rezultat kada se podatci mjerenja poredaju po veličini.

a) neparan broj rezultata: medijan je srednji rezultat

$$\begin{array}{r} 2,92 \\ 2,61 \\ 2,43 \\ 2,34 \\ 2,27 \\ \hline \text{Suma} = 12,57 \end{array}$$

$$\bar{x} = \frac{12,57}{5} = 2,51$$

Medijan = 2,43

b) paran broj rezultata: medijan je aritmetička sredina dviju vrijednosti koje se nalaze u sredini niza

$$\begin{array}{r} 0,1000 \\ 0,0902 \\ 0,0886 \\ \hline 0,0884 \\ \text{Suma} = 0,3672 \end{array}$$

$$\bar{x} = \frac{0,3672}{4} = 0,0918$$

$$M = \frac{0,0902 + 0,0886}{2} = 0,0894$$

Preciznost

Slaganje između dvaju ili više mjerenja izvedenih *na potpuno isti način*

Odstupanje (d_i): $d_i = x_i - \bar{x}$

Prosječno odstupanje ($\bar{d}$): $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$

Standardno odstupanje (*standardna devijacija*)

- Standardno odstupanje (s) mjerilo je preciznosti (rasipanja podataka)

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

Primjer:

<i>Podatci</i>	<i>Devijacija</i>
2,34	$ 2,34 - 2,51 = -0,17 $
2,61	$ 2,61 - 2,51 = +0,10 $
2,27	$ 2,27 - 2,51 = -0,24 $
2,43	$ 2,43 - 2,51 = -0,08 $
2,92	$ 2,92 - 2,51 = +0,41 $

$$s = \sqrt{\frac{(-0,17)^2 + (0,10)^2 + (-0,24)^2 + (-0,08)^2 + (0,41)^2}{5-1}}$$

$$s = 0,13$$

Varijanca (s^2)

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

Relativno standardno odstupanje (RSD) i koeficijent varijacije (CV)

a)
$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

b) RSD se može izraziti u postotcima $\Rightarrow$ koeficijent varijacije (CV)

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

RSD i CV obično daju jasnu sliku o kvaliteti podataka

- Velike vrijednosti RSD ili CV ukazuju na lošu kvalitetu podataka

Primjer : prethodni primjer
$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0,13}{2,51} = 0,052$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% = 0,052 \cdot 100 = 5,2$$

Kvaliteta analize

Značajke:

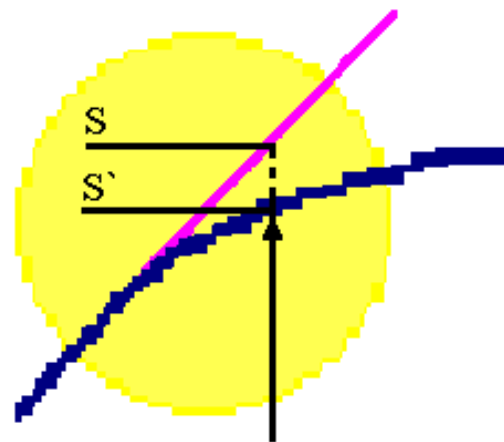
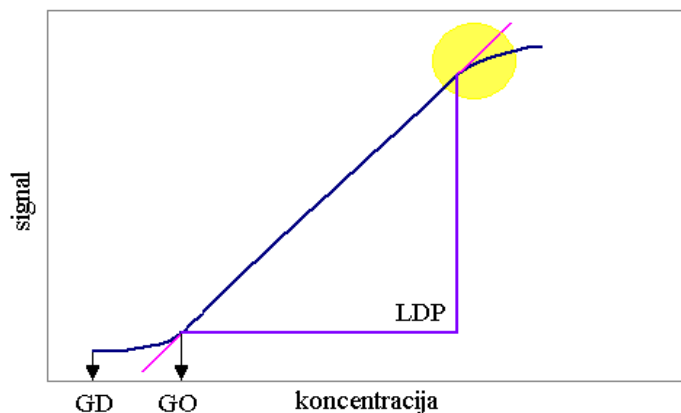
- Osjetljivost
- Preciznost
- Točnost
- Granica dokazivanja
- Granica određivanja
- Dinamičko područje (Linearno dinamičko područje – LDP)
- Selektivnost
- Cijena analize

- *Osjetljivost* je svojstvo metode ili instrumenta da razlikuje uzorke različitih koncentracija ili količina analita. Također predstavlja i promjenu odziva mjernog instrumenta podijeljenu s odgovarajućom promjenom koncentracije, a što se može izjednačiti s nagibom krivulje umjeravanja (baždarne) krivulje:

$$\text{osjetljivost} = \frac{\text{promjena signala}}{\text{promjena koncentracije analita}}$$

- **Granica dokazivanja** je najniža koncentracija analita čije prisustvo se može **dokazati** primijenjenom tehnikom ili metodom.
- **Granica određivanja** je najniža koncentracija analita koja se može **odrediti** primjenom odgovarajuće tehnike ili metode.
- **Linearno dinamičko područje** je ono područje koncentracija u kojemu signal **linearno raste** s porastom koncentracije.

LDP omeđeno je granicom određivanja (to je ona koncentracija kod koje je signal dvostruko veći od šuma) i gornjom granicom LDP-a.



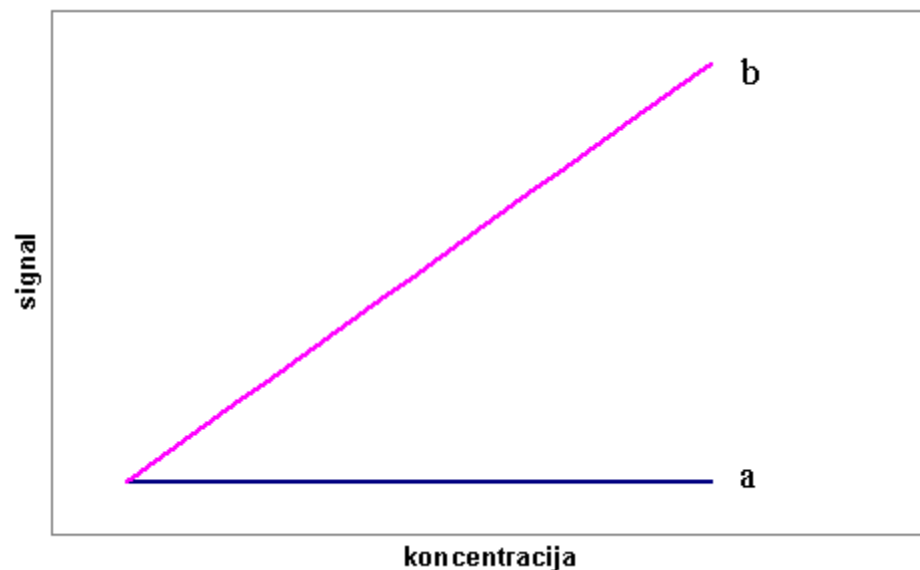
Gornja granica LDP-a je ona koncentracija kod koje je zadovoljeno:

$$S - S' \leq 0.03 S$$

S' = dobiveni signal

S = očekivani signal

- Selektivnost je odnos osjetljivosti za različite komponente u uzorku.



Primijenjena metoda je visokoselektivna – specifična ukoliko za samo jednu vrstu signal raste s koncentracijom a sve druge vrste u uzorku ne razvijaju niti gase signal.

Točnost i preciznost

- bliskost rezultata mjerenja i njegove istinske ili prihvaćene vrijednosti, a izražava se kao *pogreška*.

Apsolutna pogreška: $E = x_i - x_t$

x_i = izmjerena vrijednost

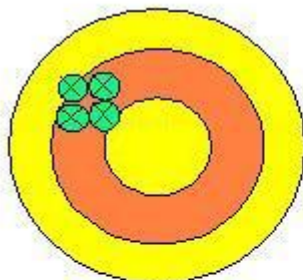
x_t = “prava” ili prihvaćena (referentna) vrijednost

Relativna pogreška: $E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\%$

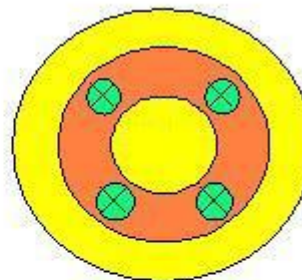
Razlika između točnosti i preciznosti

Točnost mjerenja jest odstupanje rezultata mjerenja od prave vrijednosti mjerene fizičke veličine. Ukoliko se ne poznaje prava vrijednost, ne može se ni odrediti točnost pojedinog mjerenja, ali statističkim metodama se može odrediti interval u kojem se prava vrijednost najvjerojatnije nalazi.

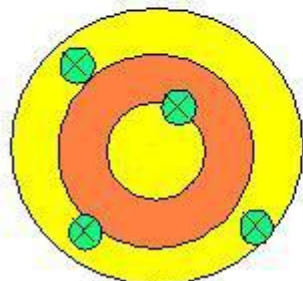
Mala preciznost
Velika točnost



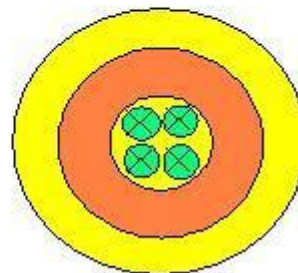
Velika preciznost
Mala točnost



Mala preciznost
Mala točnost



Velika preciznost
Velika točnost



Preciznost mjerenja govori o prosječnom rasipanju rezultata i ne može se odrediti iz samo jednog mjerenja.

Vrste pogrešaka u eksperimentalnim podatcima

Odredive (sustavne) pogreške

- Imaju točno određen izvor koji se u načelu može dokazati, te imaju isti predznak (pozitivan ili negativan) pri ponovljenim mjerenjima.

Izvori sustavnih pogrešaka:

- Pogreške/nedostatci instrumenta
- Nečistoća upotrijebljenih kemikalija
- Pogreške metoda
- Osobne pogreške

[Korekcija odredivih pogrešaka]

1. Teoretsko računanje pogreške
2. Kalibracija instrumenata
3. Analiza standarda
4. Korišćenje slijepe probe

[Pogreške u eksperimentalnim podacima]

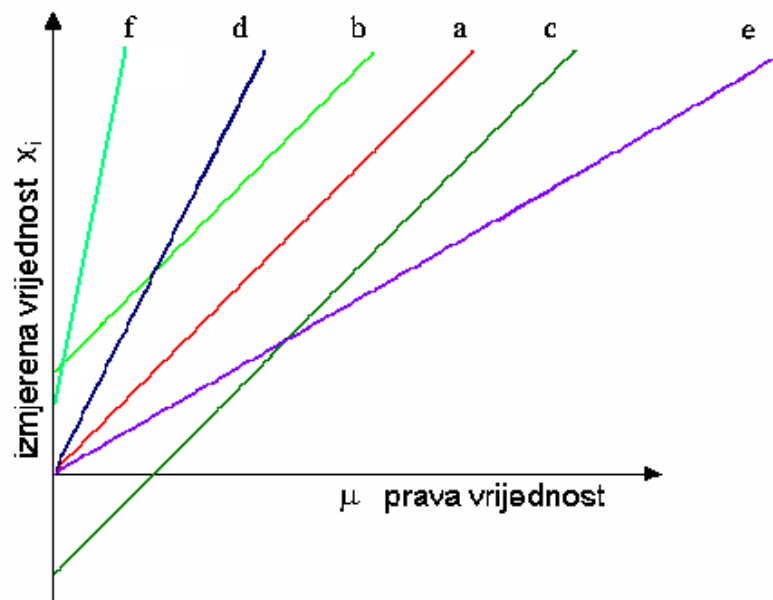
Grube pogreške

- Osobne su prirode (neoprez, površnost, neuvježbanost analitičara, ...).

Slučajne pogreške

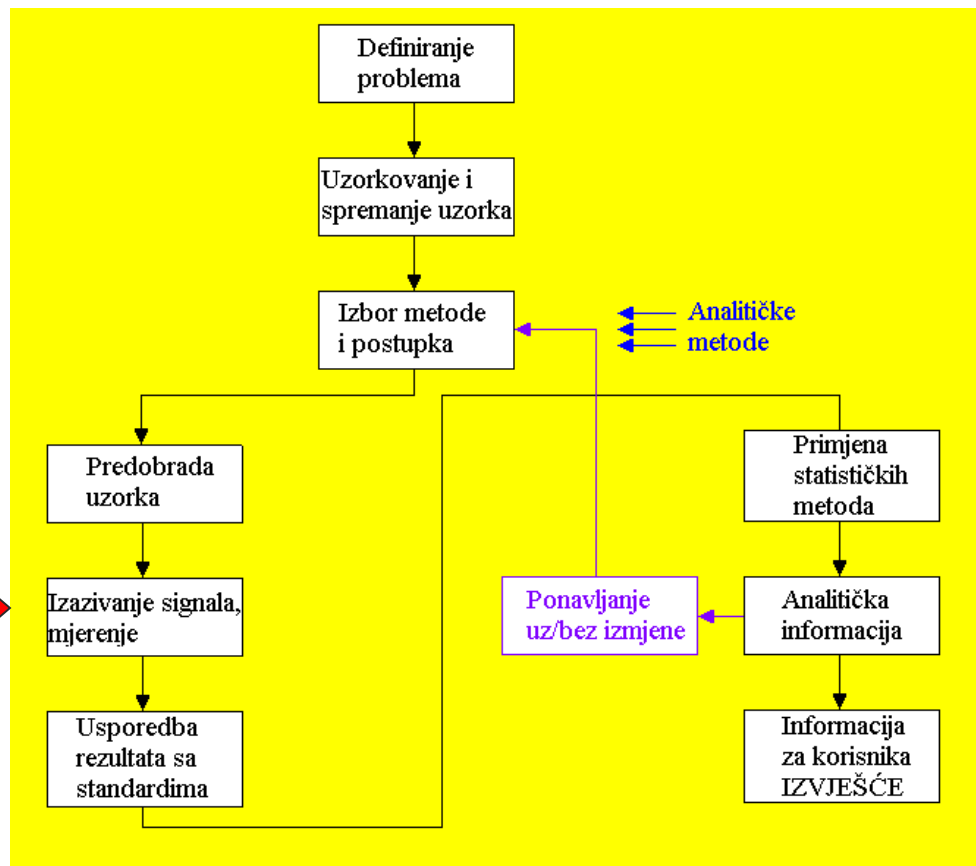
- Postoje pri svakom mjerenju (neodredive su) i nikada se ne mogu u potpunosti otkloniti.

Odnosi između eksperimentalnih i pravih vrijednosti za različite slučajeve odredivih pogrešaka



- a – idealno
- b – pogreška konstantna i pozitivna
- c – pogreška konstantna i negativna
- d – razmjerna pozitivna pogreška
- e – razmjerna negativna pogreška
- f – kombinacija konstantne i razmjerne pogreške

Ovdje smo! →



Razvijanje analitičkog signala

$$A + R \rightarrow S$$

A – analit

R – reagens

S - signal

Reagensi

- Kemijski
- Fizički
- Biološki
- Neselektivni
- Selektivni
- Specifični

ANALITIČKI SIGNAL

- *nastajanje taloga* $\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ crni talog
- *nastajanje plina* $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
plin
- *promjena boje* $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
tamnoplavi kompleks

pojava signala



je li prisutno?

intenzitet signala

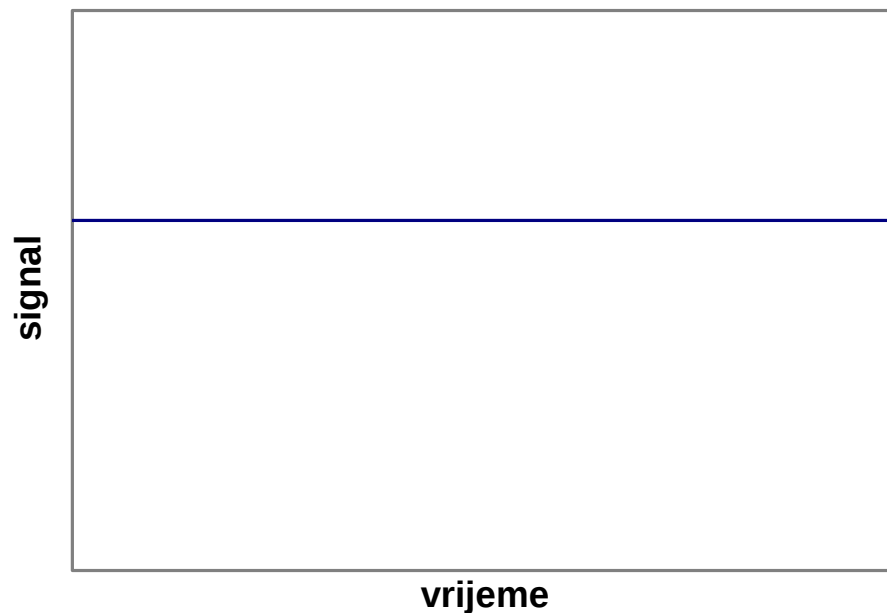


koliko je prisutno?

Ponovimo: specifičnosti (reakcije ili reagensa) indikativnost za samo jednu supstanciju a selektivnosti indikativnost za mali broj supstancija.

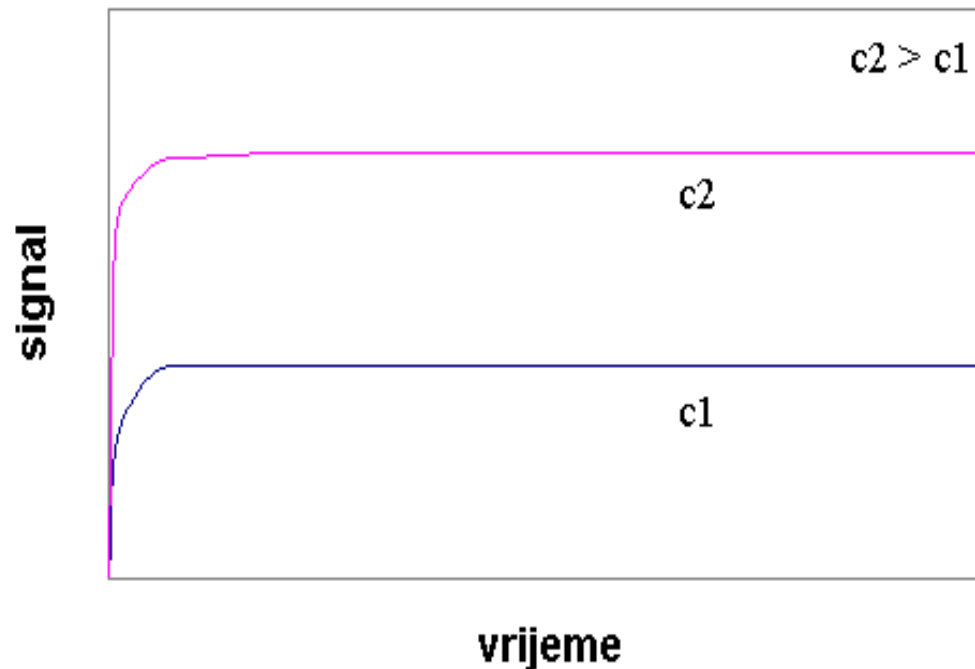
[Vrste signala:]

- **Kvalitativni signal** – ne ovisi ni o koncentraciji ni o vremenu: (AgCl)



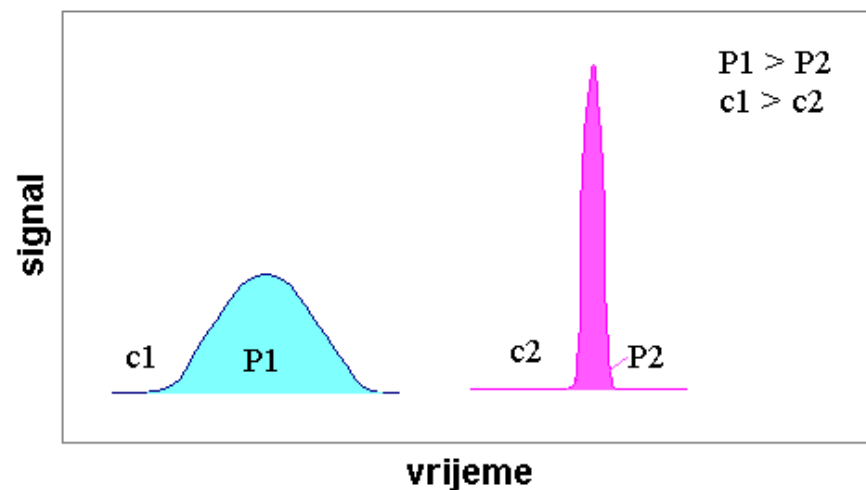
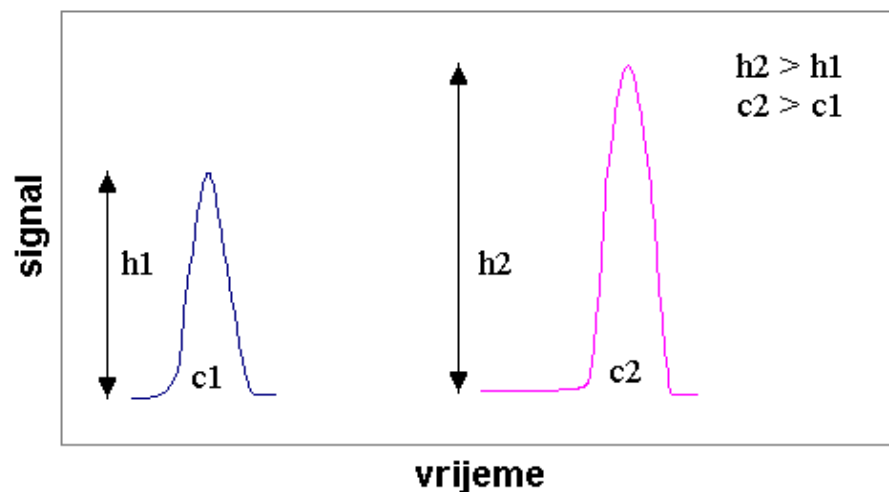
(staklena pH elektroda; signal stanja slijedi nakon dodatka HCl)

- **Signal stanja** – ne ovisi o vremenu ali ovisi o koncentraciji



Susreću se kod kromatografskih tehnika i protočnih metoda

- **Zbrojni vremenski signal** – ovisi o vremenu i o koncentraciji



[Podjela analitičke kemije]



[KEMIJSKA ANALIZA]

- Dio analitičke kemije koji se temelji na kemijskim reakcijama naziva se *kemijska analiza*, za razliku od *fizikalnih metoda analize* kod kojih analitički signal ne nastaje kao posljedica kemijske reakcije.
- Za kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu značajno je razumijevanje ravnotežnih stanja u homogenim i heterogenim sustavima, kao i *stabilno* stanje, kojeg karakterizira prihvatljiva konstantnost koncentracija vrsta koje sudjeluju u razmatranom procesu.

[Heterogeni i homogeni sustavi]

- Heterogeni sustavi – sustavi u kojima se barem jedan od sudionika kemijske reakcije nalazi u drugačijem agregatnom stanju
- Homogeni sustavi – sustavi u kojima se svi sudionici nalaze u istom agregatnom stanju

[Homogene ravnoteže od većeg značaja u analitičkoj kemiji]

- Disocijacija vode (Autoprotoliza vode)
- Disocijacija slabe kiseline i baze
- Nastajanje kompleksnog iona
- Oksidacijsko/redukcijska ravnoteža

[Heterogene ravnoteže od većeg značaja u analitičkoj kemiji]

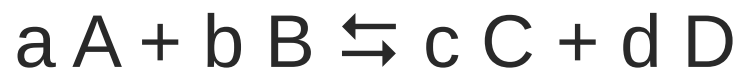
- Ravnoteža između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona (Otapanje/taloženje)
- Otapanje plinova
- Ravnoteža analita između otapala koja se ne miješaju (Ekstrakcija)
- Ravnoteža analita između mobilne (pokretne) i stacionarne (nepokretne) faze (Kromatografija)

[Ravnotežno i stabilno (nestabilno) stanje]

- Reakcije koje se koriste u analitičkoj kemiji malo kada su potpune. One se uglavnom odvijaju do uspostavljanja ravnotežnog stanja, kada se izjednačavaju brzine stvaranja produkata i reaktanata, odnosno uspostavlja se dinamička ravnoteža.
- Reverzibilan proces: $A + B \rightleftharpoons C + D$
- Ireverzibilan proces: $A + B \rightarrow C + D$

[Konstante ravnoteže]

Za reakciju



Termodinamička
Konstanta ravnoteže

$$K^{\circ} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Koncentracijska
Konstanta ravnoteže

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

$$a_X = [X] \cdot f_X$$

$$-\log f_X = 0,51 z_X^2 \sqrt{\mu}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] z_A^2 + [B] z_B^2 + [C] z_C^2 + \dots)$$



[Konstanta ravnoteže

- Konstante ravnoteže su bez dimenzija! Simboli u uglatim zagradama imaju sljedeće značenje:
- a) molarnu koncentraciju naznačenog oblika,
- b) parcijalni tlak ako je kemijska vrsta plin
{u tom slučaju uobičajeno se mijenja simbolika; $[B] \rightarrow p_B$ },
- c) ima vrijednost jedan ako je vrsta;
 - c-1. čista tekućina,
 - c-2. čista čvrsta tvar i
 - c-3. otapalo u razrijeđenoj otopini.

Veza između termodinamičke i koncentracijske konstante

$$K^{\circ} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

$$K = K^{\circ} \frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d}$$

Uvjetna konstanta ravnoteže definira se jednažbom

$$K' = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

- $[X] = C_X \cdot \alpha_X$ veza između analitičke konc. i konc.slobodnog oblika kemijske vrste

- α udio jedinice X u slobodnom obliku u zbrojnoj konc. Jedinki koje

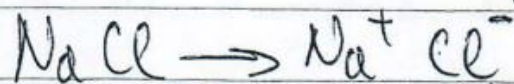
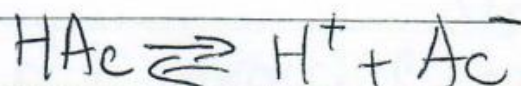
$$K' = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Veza između uvjetne i koncentracijske konstante ravnoteže

Udjeli se kreću od 0-1

$$n(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol} \quad n(\text{HAc}) = 0.1 \text{ mol}$$

$$\boxed{1 \text{ L}} \quad \boxed{1 \text{ L}}$$



$$c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NaCl}] = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \approx 10^{-5} \{1.75 \cdot 10^{-5}\}$$

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

$$\frac{[\text{Ac}^-]^2}{0.1 - [\text{Ac}^-]} = 10^{-5}$$

$$\approx 0.1$$

$$[\text{Ac}^-]^2 = 10^{-6}$$

$$[\text{Ac}^-] = 10^{-3}$$

$$c(\text{HAc}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

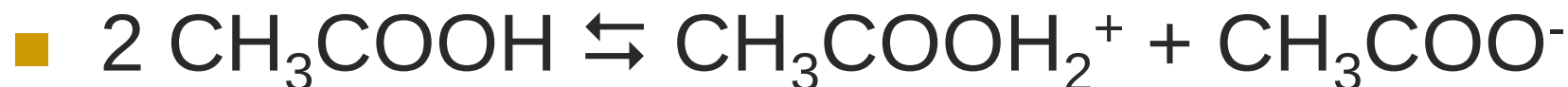
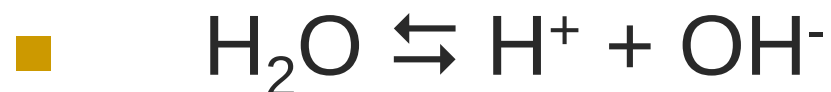
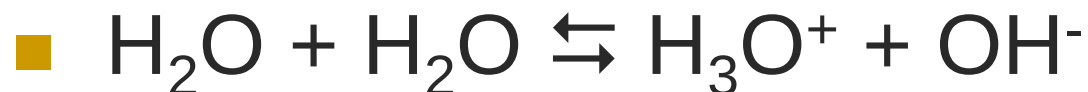
$$[\text{Ac}^-] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HAc}] = 0.1 - 10^{-3} = 0.099 \text{ mol L}^{-1}$$

[Kiselo-bazne reakcije

- $\text{Kiselina}_1 \rightleftharpoons \text{Baza}_1 + \text{Proton}$
- $\text{Baza}_2 + \text{Proton} \rightleftharpoons \text{Kiselina}_2$
- $\text{Kiselina}_1 + \text{Baza}_2 \rightleftharpoons \text{Baza}_1 + \text{Kiselina}_2$
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{Cl}^-\text{(s)}$
- | | | |
|----------|------|-----|
| Kiselina | Baza | Sol |
|----------|------|-----|
- $\text{Sol} = \text{Kiselina} + \text{Baza}$

[Za hidronijev (oksonijev) ion koristi se
oznaka H_3O^+ ili zbog jednostavnosti H^+ .]



- $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$

- $K_s = 3,5 \cdot 10^{-15}$

Amfiprotična otapala se u prisutnosti baze

ponašaju kao kiseline, a u prisutnosti kiseline kao baze.

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

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

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

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

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

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \quad (\text{pri } 25^\circ \text{C})$$

Jačina kiselina i baza

Utjecaj otapala na jakost kiseline ili baze

- Jačina neke kiseline ili baze **ovisi i o prirodni otapala** u kojem se nalazi. Primjerice octena kiselina u vodi je slaba kiselina, ali u vodenoj otopini amonijaka je jaka kiselina.
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$



[Jake kiseline i baze]

Jake kiseline

Perklorna HClO_4

Dušična HNO_3

*Sumporna H_2SO_4

Jodovodična HI

Bromovodična HBr

Klorovodična HCl

Jake baze

Cezijev hidroksid CsOH

Rubidijev hidroksid RbOH

Kalijev hidroksid KOH

Natrijev hidroksid NaOH

Barijev hidroksid Ba(OH)_2

Kalcijev hidroksid Ca(OH)_2

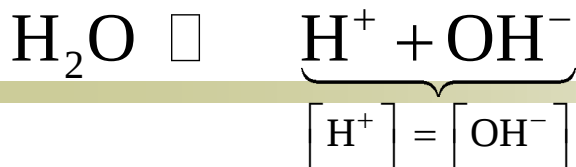
*Sumporna kiselina je jaka kiselina samo u prvom stupnju, u drugom se ponaša kao slaba kiselina s konstantom $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$

pH vodenih otopina jakih kiselina i baza

- 0,1 M HI pH = ? (pH = 1,0)
- 0,1 M KOH pH = ? (pH = 13,0)
- H₂O pH = ? (pH = 7,0)

[Računanje pH $c(\text{HI}) = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$]

- Poznate činjenice:
- Jaka kiselina i disocirat će potpuno unatoč niskoj koncentraciji
- izračunata pH vrijednost bit će nelogična ($\text{pH} = 8$)
- Potrebno je uzeti u obzir doprinos autoprotolize vode



$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HI}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{H}^+] = c(\text{HI}) + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{H}^+] = c(\text{HI}) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c(\text{HI}) - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c(\text{HI}) + \sqrt{(c(\text{HI}))^2 + 4K_w}}{2}$$

Ovaj izraz vrijedi općenito!

$$[\text{H}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

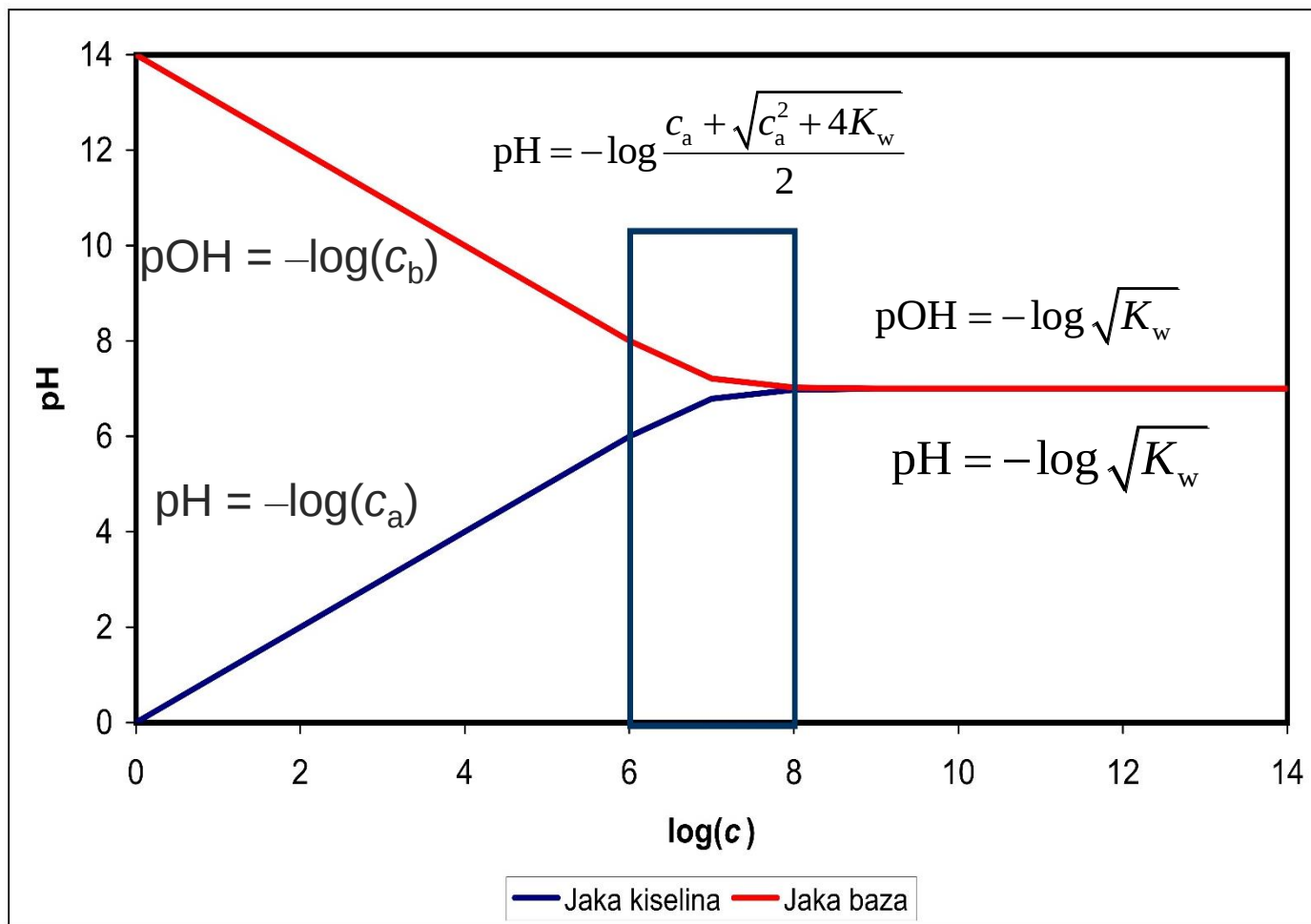
$$[H^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(1 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

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

Pitanje za raspravu: Koliko bi se dobilo za jaku bazu $c_b = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$?
 $\text{pH} = 7,02$

Utjecaj koncentracije jakih kiselina i baza na pH njihovih vodenih otopina



- 
- Dodatak kiseline u vodu ne može povećati pH!
 - Dodatak baze u vodu ne može smanjiti pH!

[Slabe kiseline i baze]

■ Kiselina	Baza
■ HA	A ⁻
■ (CH ₃ COOH)	(CH ₃ COO ⁻)
■ BH ⁺	B
■ (NH ₄ ⁺)	(NH ₃)

Disocijacija slabih kiselina i slabih baza

- Sve slabe kiseline, opće oznake HA, disociraju predajući proton molekulama vode u skladu s ravnotežom: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
- koja se može prikazati pojednostavljeno ravnotežom disocijacije: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- Disocijacijski doseg određen je pripadajućom konstantom kiseline.

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

Vodene otopine slabih baza

- Slabe baze opće oznake B u vodenim otopinama preuzimaju proton od H_2O u skladu s hidrolizom baze:
- $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_h = K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$\left\{ K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right\}$$

[Ponovimo zaključke]

Kada je konc. visoka, $>10^{-6}$; kon. Iona H^+ odnosno OH^- računamo:

- $c_a > 10^{-6}$ $[H^+]$
- $c_b > 10^{-6}$ $[OH^-]$
- Kada je konc. Kiseline (baze) manja od 10^{-8} , tada je zanemariv doprinos kiseline (baze), disocijacija vode ne smije se zanemariti
- Ukoliko otopina nije jako razrijeđena (10^{-6}) i ako nije jako slaba (npr. $K_k > 10^{-12}$) pretpostavlja se da H^+ ili OH^- dolaze samo iz kiseline ili baze. U suprotnom treba uzeti u obzir i $[H^+]$ ili $[OH^-]$ nastale disocijacijom vode.

Hidroliza je reakcija raznih vrsta s vodom, pri čemu nastaju nove vrste s kiselim i baznim osobinama.

- reakcija soli s vodom, pri čemu nastaje kiselina i baza.
- $$\text{Sol} + \text{voda} \xrightleftharpoons[\text{neutralizacija}]{\text{hidroliza}} \text{kiselina} + \text{baza}$$

Hidrolizi podliježu soli:

Soli jakih baza i slabih kiselina;

Soli slabih baza i jakih kiselina i

Soli slabih baza i slabih kiselina.

Baratanje s ravnotežama

- Ako se dvije pojedinačne reakcije zbroje konstanta nastale reakcije je umnožak pojedinačnih konstanta.
- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_1$
- $\text{H}^+ + \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}^+ \quad K_2$
- $\text{HA} + \text{C} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{CH}^+ \quad K_3$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{CH}^+]}{[\text{H}^+][\text{C}]}$$
$$K_3 = \frac{[\text{A}^-][\text{CH}^+]}{[\text{HA}][\text{C}]}$$

Konstante disocijacije konjugiranih kiselo/baznih parova

- Razmotrimo ravnoteže slabe kiseline, HA, i njene konjugirane baze, A⁻, u vodenoj otopini.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$



$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \underbrace{[H_3O^+][OH^-]}_{K_w}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Ravnotežna stanja u vodenoj otopini slabe kiseline

- Razmotrimo stanje u 0,050 M vodenoj otopini o-hidroksibenzojeve kiseline ($K_a = 1,07 \times 10^{-3}$).
- Ravnoteže i konstante ravnoteže.
- Bilanca naboja:
 - $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$
- Bilanca masa:
 - $c_T = [A^-] + [HA]$



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



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

U analizi stanja pojavljuju se četiri jednačbe i četiri nepoznanice ($[A^-]$, $[HA]$, $[H^+]$, $[OH^-]$) što upućuje na složeno računanje. U cilju pojednostavljenja računanja unosimo prikladne aproksimacije kako bi smanjili broj nepoznanica.

c_T označava ukupan broj molova neke supstancije otopljen u 1 L neovisno u kojem obliku se ona nalazi.

- Za pretpostaviti je da je doprinos H^+ iz disocijacije kiseline veći nego iz disocijacije vode.
- Disocijacijom kiseline nastaju A^- a disocijacijom vode OH^- .
- Ako je disocijacija kiseline veća od disocijacije vode $[A^-] \gg [OH^-]$ pa se jednačba bilance naboja
- $\{[H^+] = [A^-] + [OH^-]\}$ pojednostavljuje.
- $[H^+] \approx [A^-]$

Ako $[H^+]$ odnosno $[A^-]$ označimo s x , korištenjem jednačbe za konstantu kiseline moguće je računati koncentraciju iona H^+ u otopini.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{c_T - x}$$

Unošenjem poznatih vrijednosti za konstantu i koncentraciju kiseline dobivamo:

$$\frac{x^2}{0,050 - x} = 1,07 \times 10^{-3}$$

$$x^2 + (1,07 \times 10^{-3}) x - 5,35 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 6,80 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = [A^-] = 6,80 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = 2,17$$

pH je jedan od najznačajnijih kontrolirajućih faktora termodinamike i brzine bioloških procesa!

Na kraju razumno je provjeriti je li
aproksimacija $[H^+] \approx [A^-]$, temeljena na
pretpostavci $[A^-] \gg [OH^-]$, prihvatljiva?

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,80 \times 10^{-3}} = 1,47 \times 10^{-12}$$

- Odnos koncentracija:
- $[A^-]$ (iz disocijacije HA) = $6,80 \times 10^{-3}$
- $[OH^-]$ (iz disocijacije H_2O) = $1,47 \times 10^{-12}$
- ili
- $[H^+]$ (iz disocijacije HA) = $6,80 \times 10^{-3}$
- $[H^+]$ (iz disocijacije H_2O) = $1,47 \times 10^{-12}$
- potvrđuje korištenu pretpostavku. Očito je da su ioni H^+ u otopini dominantno iz disocijacije slabe kiseline HA.



[Disocijacija slabe kiseline α-vrijednosti]

- α – stupanj disocijacije slabe kiseline.
- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- $c_T - x \quad x \quad x$
- $c_T = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} = \frac{x}{x + (c_T - x)} = \frac{x}{c_T}$$

$$K_a = \frac{x^2}{c_T - x}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_T = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_T}}{2c_T}$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_T}}{2c_T}$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_T}}{2c_T}$$

- Kod disocijacije slabih kiselina α vrijednost raste sa smanjenjem analitičke koncentracije kiseline, što je osobina svih slabih elektrolita.
- Za iste koncentracije α vrijednost raste s porastom konstante kiseline što je vidljivo iz sljedeće tablice i slike.
- Za slabe monoprotonske kiseline dominantan oblik (specija) bit će onaj čija je α vrijednost veća od 0,5.

Za kiseline α je dio kiseline koji je disocirao:

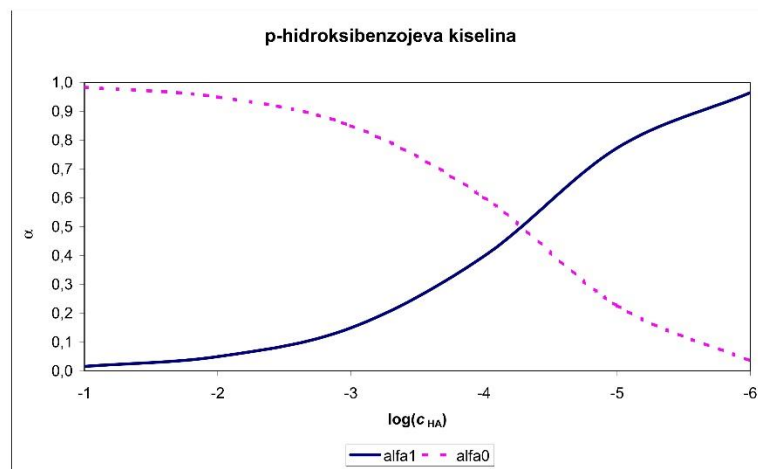
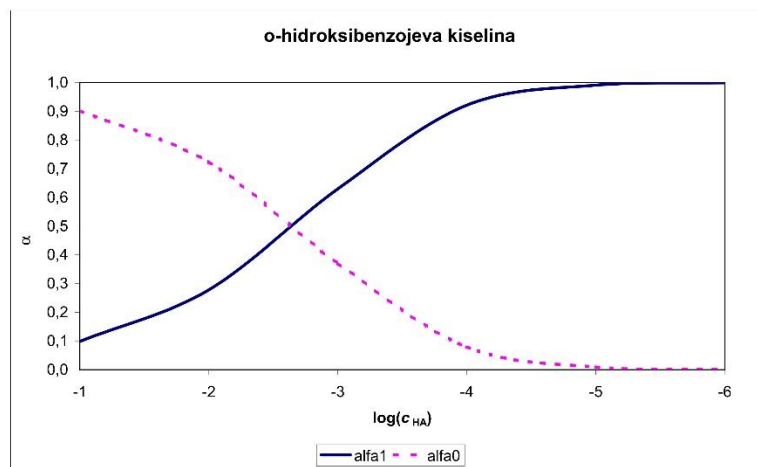
$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$$

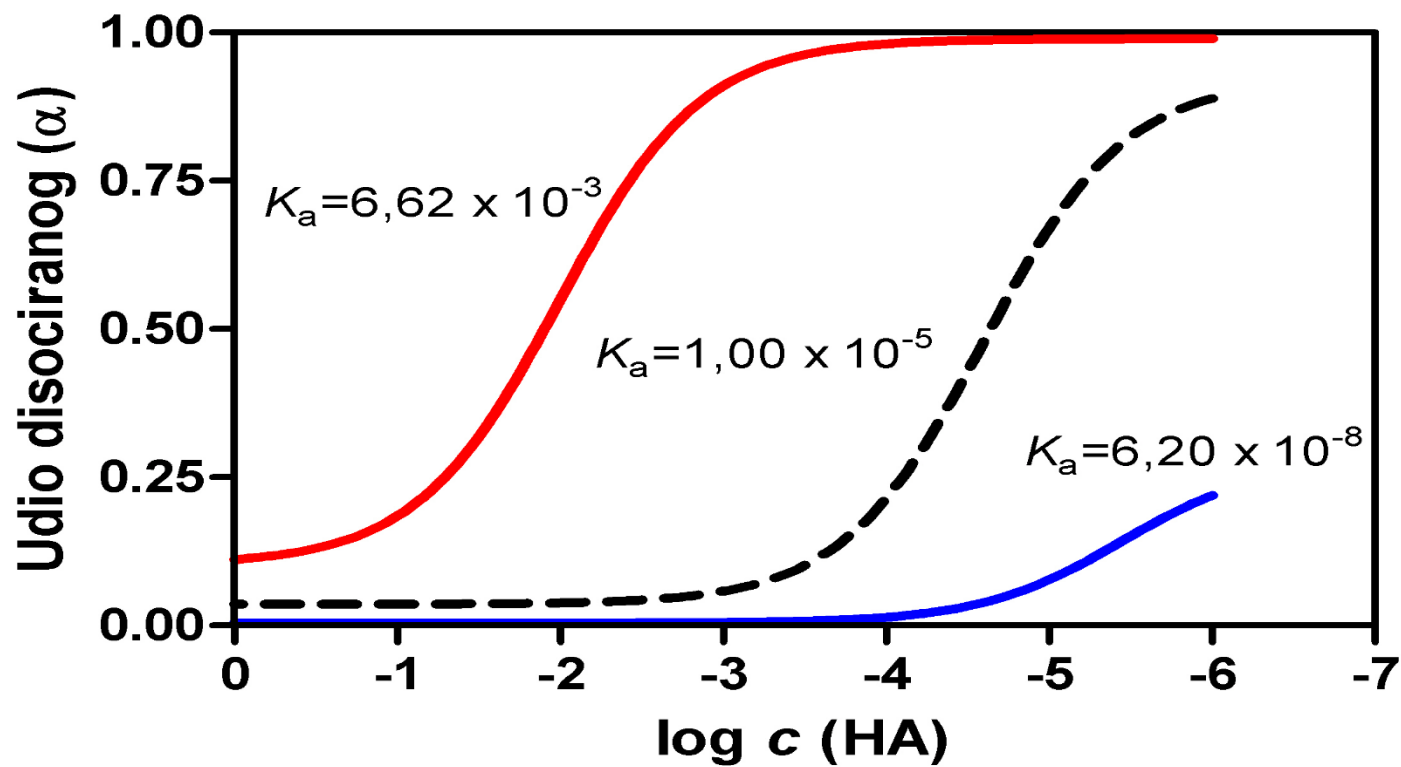
Za bazu α je dio baze koji je reagirao s vodom:

$$\alpha = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]}$$

Ovisnost α vrijednosti o jakosti i koncentraciji kiseline

Kiselina (HA)	Konstanta kiseline	Koncentracija kiseline	α vrijednost $\alpha = \frac{[A^-]}{c_T}$
o-hidroksibenzojeva kiselina	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,098
		$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,278
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,629
p-hidroksibenzojeva kiselina	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,016
		$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,049
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,149





Ravnotežna stanja u vodenim otopinama slabe baze

- Razmatranje ravnotežnih stanja u vodenoj otopini slabe baze slično ja kao i kod slabe kiseline.
- $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
- Uz pretpostavku da gotovo ukupna koncentracija OH^- dopijeva iz gornje ravnoteže, a zanemarivo iz disocijacije vode, može se pisati:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$\frac{x^2}{c_T - x} = K_b$$

gdje x označava koncentraciju BH^+ i OH^- a c_T ukupnu koncentraciju Baze. $c_T = [B] + [BH^+]$

[Kiselo-bazni puferi]

- Otopine koje se opiru promjeni pH nakon dodatka male količine kiseline ili baze, poglavito jake, nazivaju se *pufer otopine*.
- Ove otopine su pogodne za održavanje pH konstantnim na željenoj razini.
- Pufer otopine sadrže slabu kiselinu i njezinu konjugiranu bazu ili slabu bazu i njezinu konjugiranu kiselinu.
- Puferi nastaju kada se slaba kiselina djelomično neutralizira jakim bazom ili kada se slaba baza djelomično neutralizira jakim kiselinom.

- 
- Zbog nastajanja pufera titracijske krivulje, slabih kiselina i slabih baza, pokazuju svoju specifičnost.
 - pH pufer otopine određen je konstantom kiseline i odnosom koncentracija baze i konjugirane kiseline u skladu s Henderson-Hasselbalchovom jednačinom:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

Kapacitet pufera (puferski indeks)

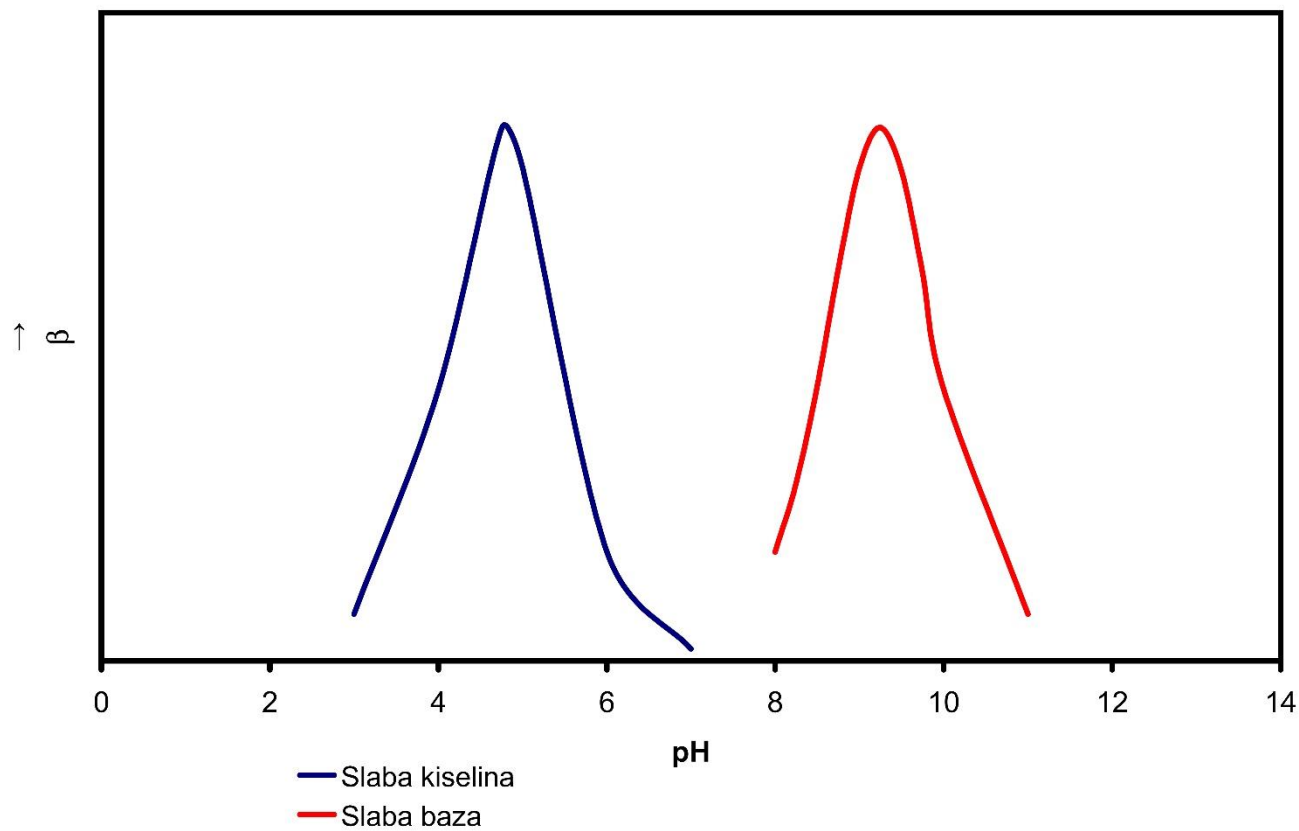
$$\beta = \frac{\partial c_{\text{baze}}}{\partial \text{pH}} = - \frac{\partial c_{\text{kiseline}}}{\partial \text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{pH jedinica}}$$

U gornjem izrazu ∂ označava “vrlo malu promjenu”.
Za kiselo bazni par kapacitet pufera računa se korištenjem izraza:

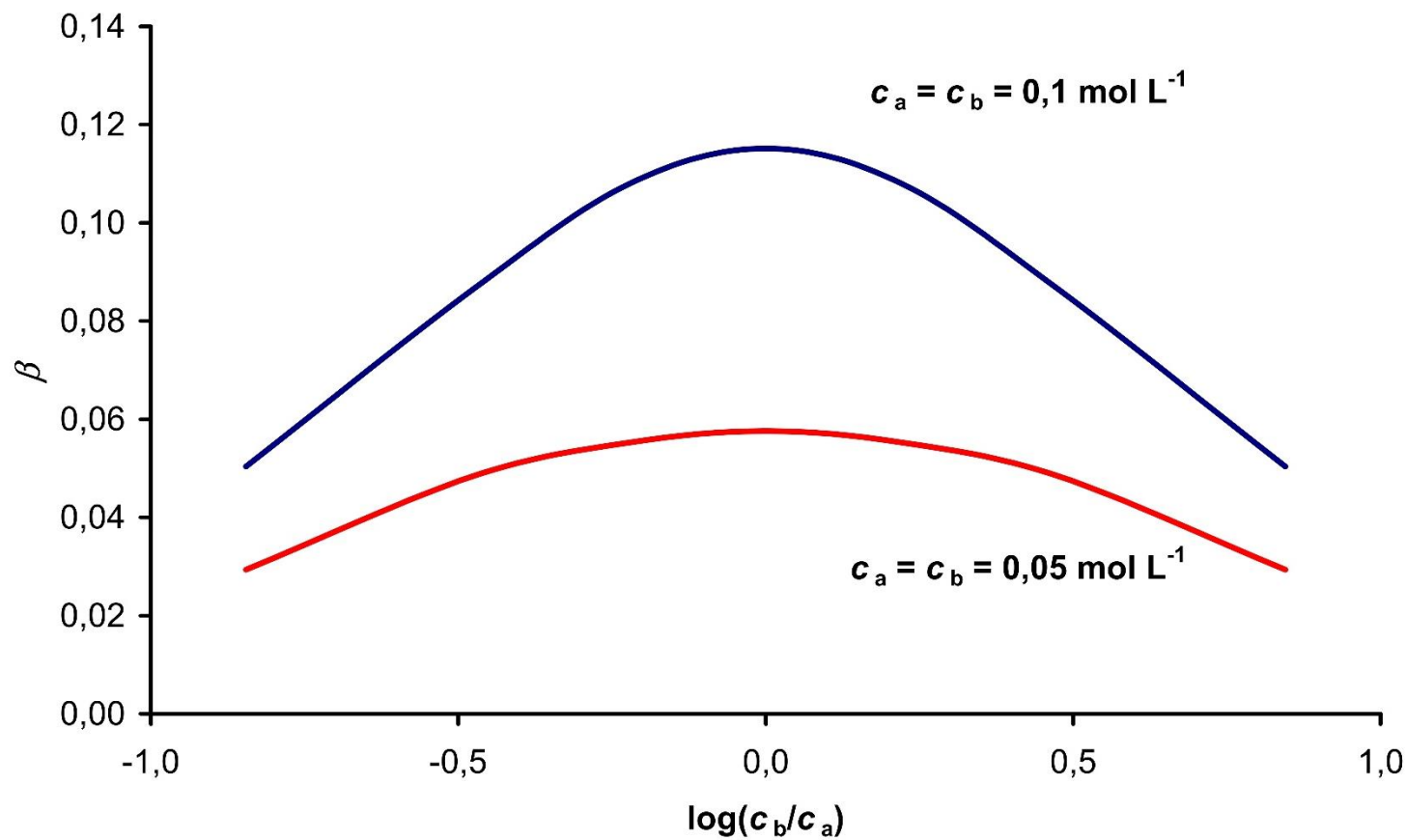
$$\beta = 2,303 \left\{ \frac{c_{\text{T}} \cdot K_{\text{a}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{a}})^2} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right\}$$

[Kapacitet pufera]

- *Kapacitet pufera, β , je broj molova jake kiseline ili jake baze koji prouzrokuje da 1,00 L pufera promjeni pH za 1,00 jedinicu.*
- Kapacitet pufera ne ovisi samo o koncentracijama puferskih komponenti nego i o odnosu njihovih koncentracija što je prikazano na slikama.



Utjecaj koncentracija puferskih komponenti (pH) na kapacitet pufera



Utjecaj ukupne koncentracije puferskih komponenti na kapacitet pufera

Kada je kapacitet pufera maksimalan ?

- Kada su koncentracije kiseline i baze jednake: $[H^+] = K_a$, a kapacitet pufera je maksimalan.

$$\beta_{\text{maksimalan}} = 2,303 \left\{ \frac{c_T}{4} + \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right\}$$

- U širokom pH području od 3 do 11 posljednja jednačba se može pojednostaviti jer je $c_T/4$ puno veće od preostala dva člana u zagradama.

$$\beta_{\text{maksimalan}} = 0,576 c_T$$

Pojednostavljeno računanje kapaciteta pufera

- Ako su koncentracije kiseline i konjugirane baze veće od 0,001 M, kapacitet pufera može se računati koristeći pojednostavljeni izraz:

$$\beta = 2,303 \frac{c_a \cdot c_b}{c_a + c_b}$$

Zadatak: Izračunajte kapacitet pufera za otopinu pripremljenu miješanjem octene kiseline i natrijeva acetata poznatih konačnih koncentracija, $c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ M}$ i $c(\text{Ac}^-) = 0,1 \text{ M}$!

- Za računanje se koristi sljedeći izraz:

$$\beta = 2,303 \left\{ \frac{K_a \cdot c_T \cdot [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \right\}$$

- u kojem c_T označava ukupnu analitičku koncentraciju octene kiseline u protoniranom i deprotoniranom obliku.

$$c_T = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ M}$$

$$K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} ; \text{pH} = \text{p}K_a ; [\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\beta = 2,303 \left\{ \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-5})^2} + 1,75 \cdot 10^{-5} + 5,9 \cdot 10^{-10} \right\}$$

$$\beta = 0,11517$$

Pojednostavljeno računanje kapaciteta pufera

- Za razmatrani slučaj kapacitet pufera računat na pojednostavljen način iznositi će:

$$\beta = 2,303 \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1 + 0,1} = 0,11515$$

Kod prethodnog računanja $\beta = 0,11517$

Značaj pH za živi svijet

- Puferi se u analitičkoj kemiji često koriste za kontrolu reakcijskih uvjeta:
 - Lako se kontrolira (pH-metar)
 - Maskiraju se interferencije
 - Može se osigurati kvantitativnost reakcije (vidi kompleksometrijske titracije)
 - Optimizacija analitičkih metoda
- pH je jedan od najznačajnijih kontrolirajućih faktora brzine i termodinamike bioloških procesa, npr. $\text{pH}(\text{krvi}) = 7,35-7,45$ (fosfatni pufer)

[Poliprotone kiseline]

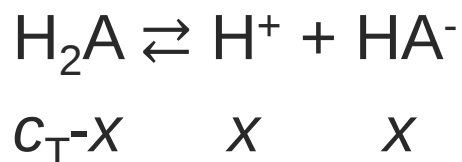
- Složeni sustavi s nekoliko ravnoteža
- {Za poliprotone kiseline rabi se i termin višebazne. Sjetite se parova konjugirana kiselina/konjugirana baza}
- Poliprotone kiseline su kiseline koje mogu “dati” 2 i više protona (reakcije disocijacije/hidrolize)
- pH značajno utječe na sastav otopine poliprotone kiseline

[Diprotonske kiseline]

- Tri slučaja:
 - H_2A dominantan
 - HA^- dominantan
 - A^{2-} dominantan
- Generalno promatrano može se reći da će dominantan oblik biti onaj čija je α vrijednost veća od 0,33

[Oblik H_2A dominantan]

- U ovom razmatranju H_2A se tretira kao “slabu” monoprotonsku kiselinu s konstantom K_{a1} čija se reakcija disocijacije (hidrolize) može prikazati:



$$K_{a1} = \frac{X^2}{C_T - X}$$

Za računanje $[A^{2-}]$ koristi se konstanta ravnoteže za disocijaciju oblika HA^-



$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$[H^+] \approx [HA^-] \quad (K_{a1} \gg K_{a2})$$

$$[A^{2-}] = K_{a2}$$

Kako se radi o konjugiranoj bazi slabe kiseline (početna pretpostavka), ona će se također ponašati kao slaba kiselina te će slabo disociirati. Ukoliko se ne bi vršile aproksimacije, koncentracije pojedinih oblika bi trebalo računati iz kvadratnih jednadžbi, no tako dobiveni rezultati ne bi značajno pridonijeli točnosti koncentracija.

Oblik HA⁻ dominantan

- H₂A se promatra kao “jaka” kiselina koja potpuno disocira, odnosno može se pisati:



- Prema ovoj pretpostavci, vrijedi: [HA⁻] ~~≈~~ c_T (Sjetite se računanja pH vrijednosti jakih kiselina).
- Koncentracija H⁺ računa se koristeći jednadžbu:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_T + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + c_T}}$$

- Izračunata pH vrijednost bit će približno jednaka:

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Korištenjem $[H^+]$ izračunate u prvom koraku te uzimajući da je $[HA^-] \approx c_T$, koncentracije preostalih oblika se računaju korištenjem sljedećih izraza:



$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

$$[H_2A] = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2} [HA^-]}{[H^+]}$$

[Oblik A^{2-} dominantan]

- Kod razmatranja A^{2-} se tretira kao monobazu s konstantom, K_{b1} koja se računa:

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

- $[A^{2-}]$, $[HA^-]$ i $[H^+]$ se računaju kako slijedi.
- $A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$
- $C_T - X \qquad X \qquad X$

$$\frac{X^2}{C_T - X} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

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

[$[H_2A]$ se računa korištenjem K_{a1}]

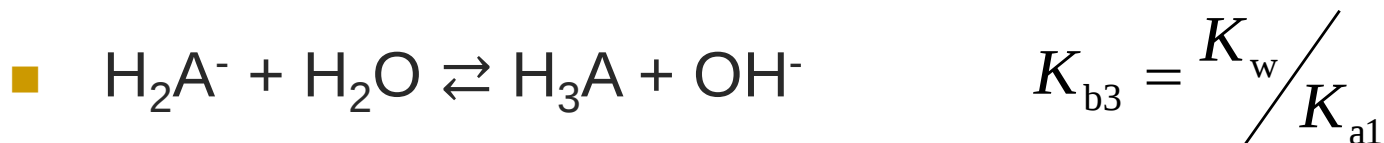
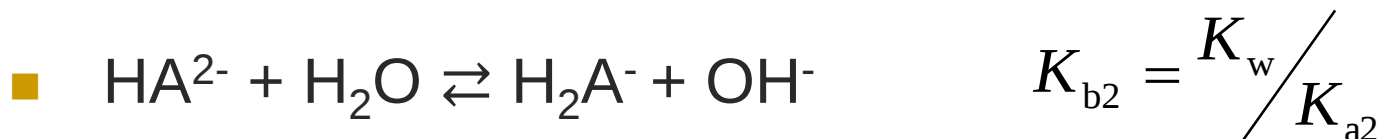
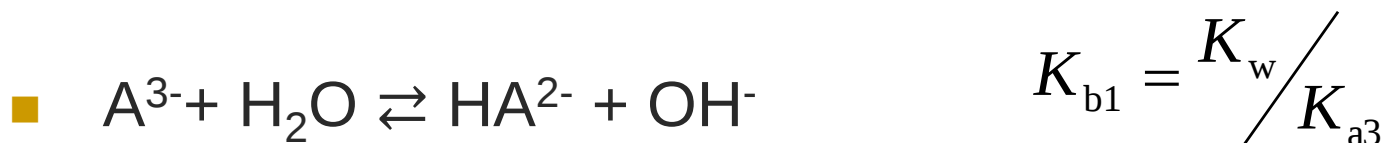
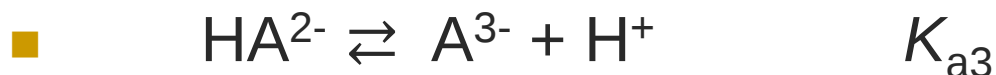
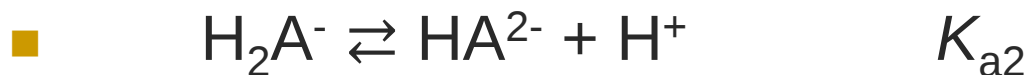
$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[HA^-] \frac{K_w}{[OH^-]}}{K_{a1}}$$

$$[HA^-] \approx [OH^-]$$

$$[H_2A] = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$[H_2A] = K_{b2}$$

Triprotonski sustav se može
ilustrirati sljedećim ravnotežama s
pripadajućim konstantama:



Dominantan oblik onaj čija je α vrijednost veća od 0,25.

[Računanje α vrijednosti za poliprotone kiseline]

- pH otopine se kontrolira dodatkom jake kiseline ili baze te pufera
- Pri konstantom pH, moguće je računati α vrijednosti ostalih oblika poliprotone kiseline

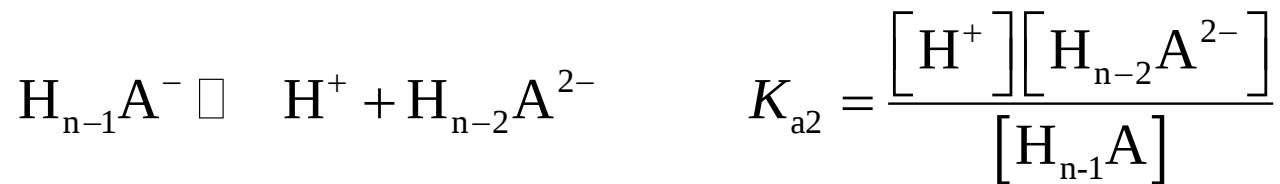
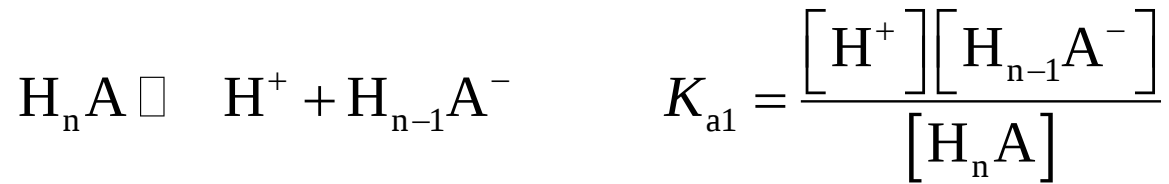
$$c_T = [H_n A] + [H_{n-1} A^-] + [H_{n-2} A^{2-}] + \dots + [A^{n-}]$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{c_T} \quad \alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{c_T}$$

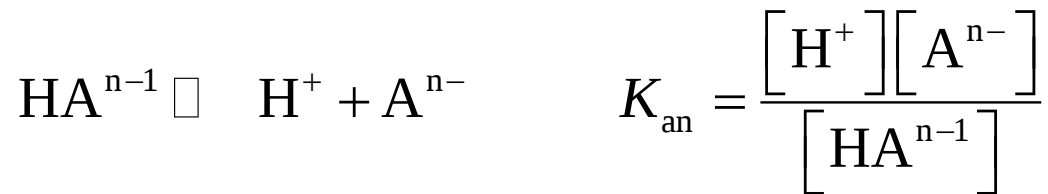
$$c_T = c_T \cdot \alpha_0 + c_T \cdot \alpha_1 + c_T \cdot \alpha_2 + \dots + c_T \cdot \alpha_n$$

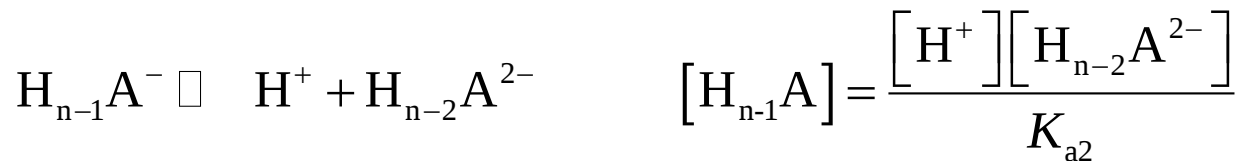
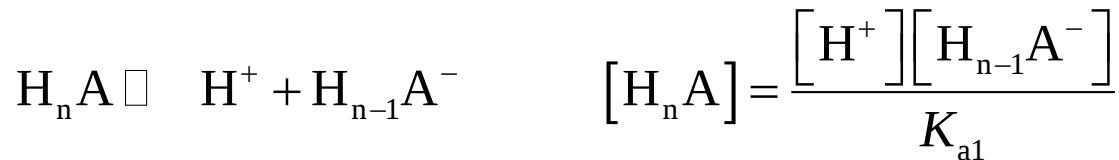
$$c_T = c_T \cdot (\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1$$

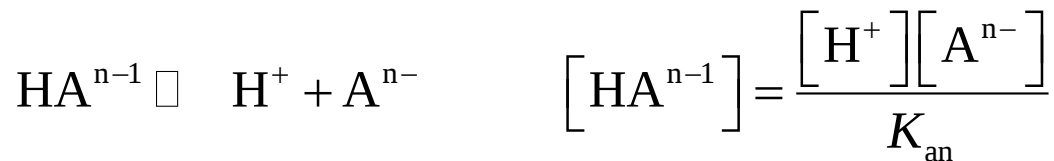


⋮



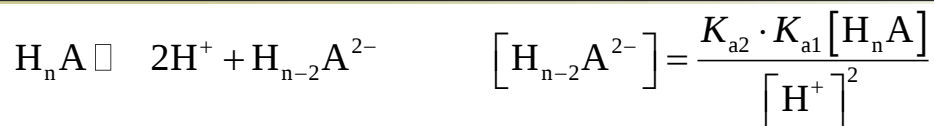
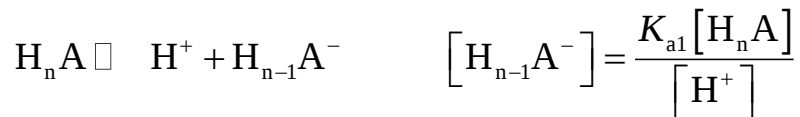


⋮



Može se pisati:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}_n\text{A}] + [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] + \dots + [\text{HA}^{n-1}] + [\text{A}^{n-}]}$$



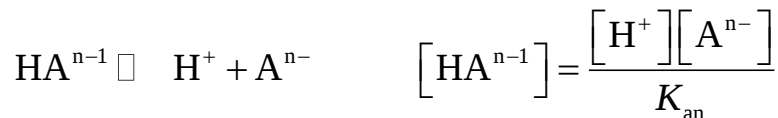
Zbrojna
ravnoteža

Potvrda gornjeg izraza:

$$\frac{K_{a1}[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}]}{K_{a2}} \quad | \cdot [\text{H}^+] \cdot K_{a2}$$

$$K_{a2}K_{a1}[\text{H}_n\text{A}] = [\text{H}^+]^2[\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}]$$

$$[\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1}[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$$



Može se pisati, temeljem gornjih izraza:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}_n\text{A}] + [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] + \dots + [\text{HA}^{n-1}] + [\text{A}^{n-}]}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}_n\text{A}] + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}^+]^3} + \dots + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}^+]^n}}$$

Ukoliko se u nazivniku izluči $[H_n A]$ i članove svede na zajednički nazivnik, dobije se:

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{[H_n A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[H^+]^3} + \dots + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}{[H^+]^n} \right)}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{[H_n A] \left(\frac{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}{[H^+]^n} \right)}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}$$

Ukoliko se gornji izrazi koriste za ostale oblike poliprotanske kiseline, dobiju se sljedeći izrazi:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]^{n-1} K_{a1}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}$$

⋮

$$\alpha_n = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^{n-2} K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an}}$$

Primjer izraza za udjele oblika oksalne kiseline:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{\text{a1}} + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]K_{\text{a1}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{\text{a1}} + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{\text{a1}} + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

Koncentracije iona $[H^+]$ u analitičkoj kemiji

- Stehiometrijska (analitička) koncentracija
- Titribilna koncentracija
- Slobodna koncentracija

[Stehiometrijska koncentracija]

- Predstavlja ukupan broj vodikovih atoma u nekoj kiselini
- Primjer: HCl, HAc, H_2SO_4 i H_2CO_3 ,
 $c(\text{kiselina}) = 0,1000 \text{ M}$
- HCl i HAc imaju $0,1000 \text{ M H}^+$, dok
 H_2SO_4 i H_2CO_3 imaju $0,2000 \text{ M}$
stehiometrijsku koncentraciju H^+ iona

[Titribilna koncentracija (kiselost – lužnatost)]

- **Kiselost** predstavlja titribilnu koncentraciju H^+ iona, odnosno broj molova neke jake baze koju je potrebno dodati u 1,0 L dotične kiseline da bi pH kiseline porastao do 8,3
- Na sličan način može se definirati i lužnatost. **Lužnatost** predstavlja titribilnu koncentraciju OH^- iona, odnosno broj molova neke jake kiseline koju je potrebno dodati u 1,0 L dotične lužine da bi pH lužine se smanjio do 4,5.

- 
- Titribilna koncentracija H^+ iona za navedene kiseline će se razlikovati.
 - HCl i HAc imaju jednaku kiselost
 - H_2SO_4 i H_2CO_3 imaju različitu! H_2CO_3 je slaba kiselina i drugi H^+ ion nije moguće titrirati (K_a je “jako” mala)

[Slobodna koncentracija (pH)]

- Predstavlja pH otopine dotične kiseline
- Različita za sve kiseline!
- $\text{pH (HCl)} = 1$
- $\text{pH (HAc)} \approx 3$
- $0,69 < \text{pH (H}_2\text{SO}_4) < 1$ (vidi kasnije!)
- $\text{pH (H}_2\text{CO}_3) \approx 4$

Računanje pH otopine sumporne kiseline

- Sumporna kiselina je diprotonska kiselina kod koje se jedan proton ponaša kao jaka a drugi kao slaba kiselina, što se možemo prikazati:



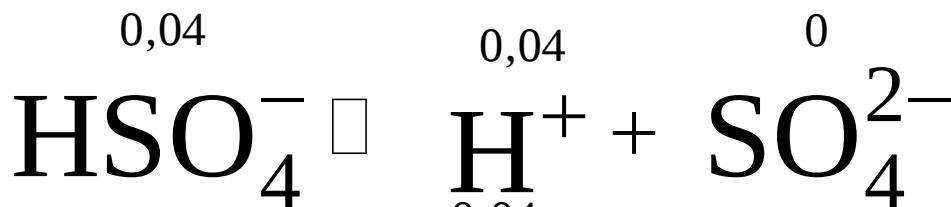
- Ako je zadana analitička koncentracija vodene otopine sumporne kiseline, $c_T = 0,04 \text{ M}$, koncentracija H^+ iona, odnosno pH vrijednost može se računati polazeći od bilance masa:

$$c_T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\left[\{c_T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]\} \right]$$

- Zbog prirode kiseline prvi član u posljednjem izrazu može se zanemariti. Stanje se u otopini može razmotriti kao ravnotežu disocijacije slabe kiseline koja je pod utjecajem poznate koncentracije H^+ .

Na početku:



U ravnoteži:

0,04-x

0,04+x

x

Kada se napiše izraz za konstatu ravnoteže, dobije se:

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,02 \cdot 10^{-2}$$

Uvrštavanjem poznatih veličina, dobije se sljedeći izraz:

$$\frac{(0,04 + x) \cdot x}{0,04 - x} = 1,02 \cdot 10^{-2}$$

$$x^2 + x(0,04 + 1,02 \cdot 10^{-2}) - 0,04 \cdot 1,02 \cdot 10^{-2} = 0$$

Rješavanjem kvadratne jednadžbe dobije se:

$$x = 7,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

iz čega slijedi koncentracija hidronijevih iona u otopini, odnosno pH: $[H^+] = 0,0471 \text{ M}$; $\text{pH} = 1,33$

REAKCIJE NASTAJANJA KOMPLOKSNOG IONA – KOMPLEKSOMETRIJA



molekule/ioni

*polarna
kovalentna veza*

Ključni čimbenici pri nastajanju kompleksa

Kompleks može nastati samo ako:

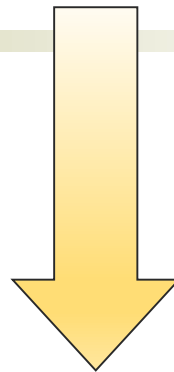
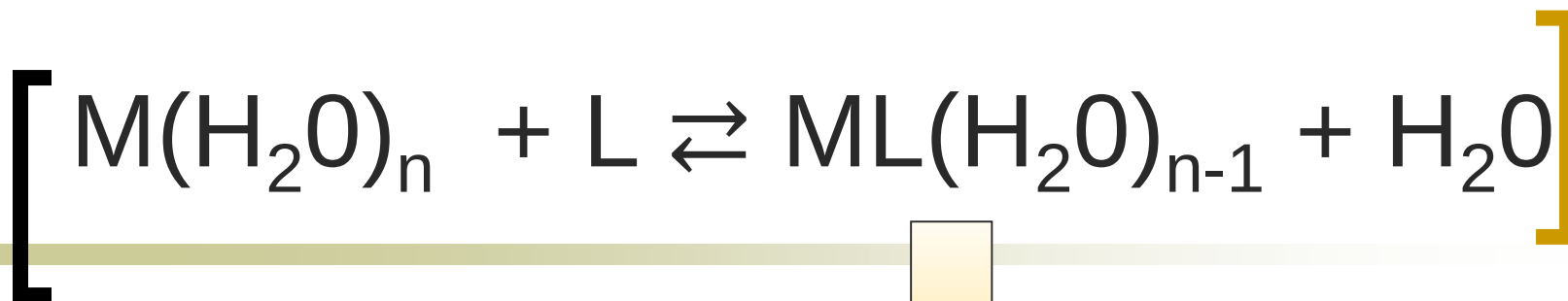
- Centralni atom prihvaća elektronski par od jednog ili više liganda.
- Ligand posjeduje barem jedan elektronski par za doniranje.
- Ostvaruje se veza – koordinacijska kovalentna veza

■ [Metalni ion (ili kation) u kompleksu zove se centralni atom.]

✧ Spoj/specija koja daje/donira elektrone zove se ligand

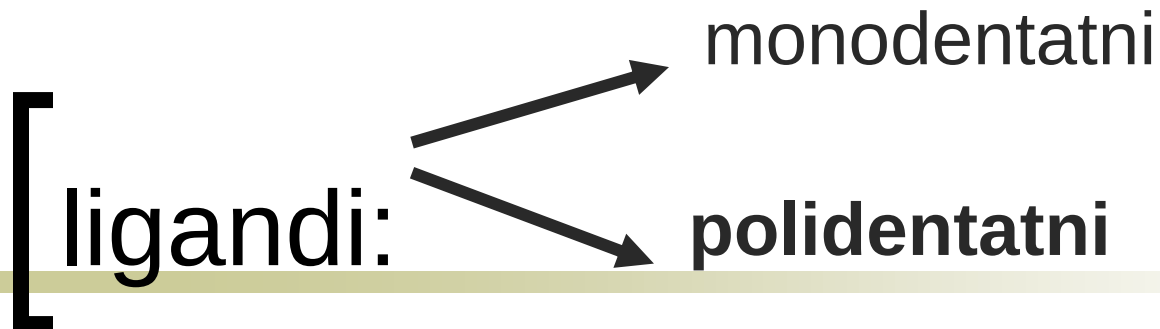
Ligandi su molekule ili ioni koji se s centralnim metalnim ionom vezuju u kompleks. Ligandi mogu biti ioni ili molekule koji imaju slobodne elektronske parove. Ligandi se klasificiraju prema broju veza koje mogu ostvariti s centralnim atomom

✧ Broj veza koje centralni atom može formirati zove se koordinacijski broj.



n – koordinacijski broj: **2, 4, 6**, rjeđe 8, još rjeđe 3,5,7

Reakcija kompleksiranja je u suštini **supstitucijska reakcija**, a zbog jednostavnosti se prikazuje kao **asocijacijska reakcija**.



Monodentatni: :NH_3 , $\text{H}_2\text{O:}$, F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , SCN^- , CN^-
ioni ili molekule s jednim atomom koji daje elektrone i može se vezati sa središnjim metalnim ionom

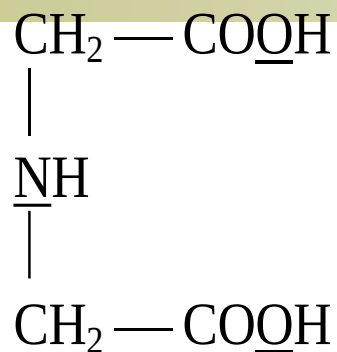
****Polidentatni**

ioni ili molekule s više atoma koji daju elektrone i mogu se vezati sa središnjim metalnim ionom

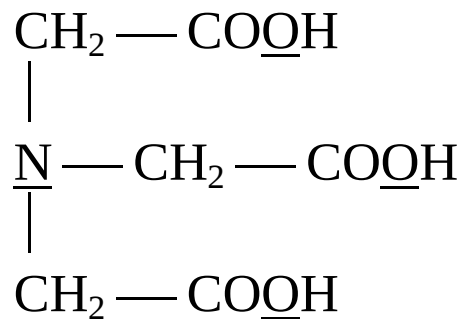
- **didentatni:** $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- **tridentatni (iminodioctena kiselina)**
- **tetradentatni (nitriloctena kiselina)**
- **heksadentatni (EDTA)**

Imaju više raspoloživih mesta za vezivanje s ionima metala – dentatnost liganda

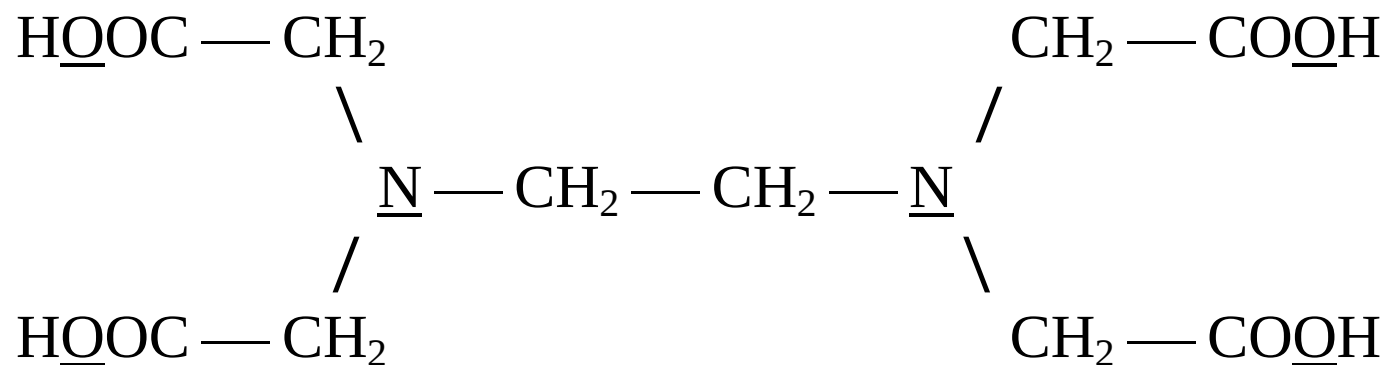
tridentantni ligand; iminodioctena kiselina (IDA)



tetradentantni ligand; nitrilotrioctena kiselina (NTA)



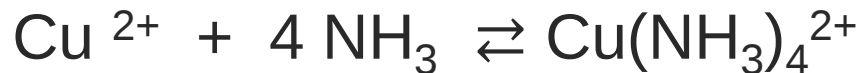
heksadentantni ligand; etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA)



[Ligandi koji posjeduju (ili dijele) samo jedan elektronski par zovu se monodentatni ligandi.]

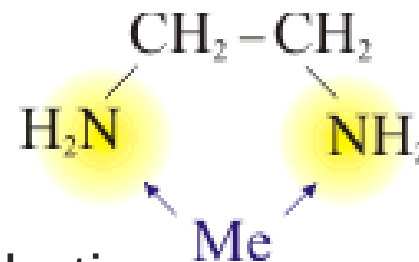
Primjer :

amonijak je monodentatni ligand...



Didentatni ligandi dijele dva elektronska para.

Didentatni ligandi imaju dva donorska atoma s nepodijeljenim elektronskim parovima koji se mogu vezati s dvije koordinacijske veze na centralni atom. Primjer didentatnog liganda je etilendiamin. Jedna molekula etilendiamina formira dvije veze s metalnim ionom. Tako se na centralni atom s koordinacijskim brojem 4 vežu dvije molekule etilendiamina a na onaj s koordinacijskim brojem 6 tri molekule



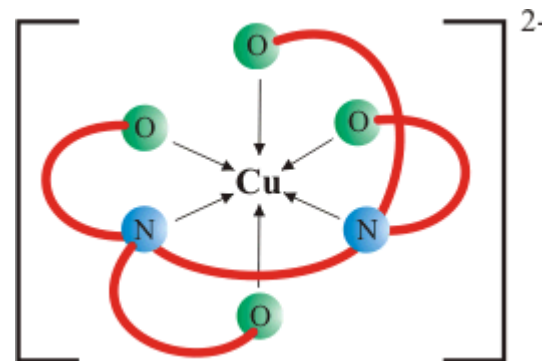
Primjeri :

- Glicin kompleksiran s bakrovim(II) kationom.
- Etilendiamin kompleksiran s cinkovim kationom.

Polidentatni ligandi kompleksirani s metalnim ionima zovu se **kelati**.

Kelati (kelatni kompleksi) nastaju vezivanjem polidentantnih liganada s metalnim ionom u kompleks prstenaste strukture, npr. kompleks bakra s EDTA jest kelat. Kelatni ligandi obuhvate centralni atom poput škara morskog raka. Kelatni kompleksi odlikuju se velikom stabilnošću.

Primjer :EDTA



[

Polidentatni ligandi imaju prednost kao titranti pri određivanju metalnih iona:

- Generalno oni reagiraju mnogo kvantitativnije (imaju veće vrijednosti konstante nastajanja (K_f) dajući oštrije završne/ekvivalentne točke.

$$K_f = \frac{1}{K_{\text{nest.}}}$$

- Općenito reagiraju u jednom koraku (nema međuprodukata).

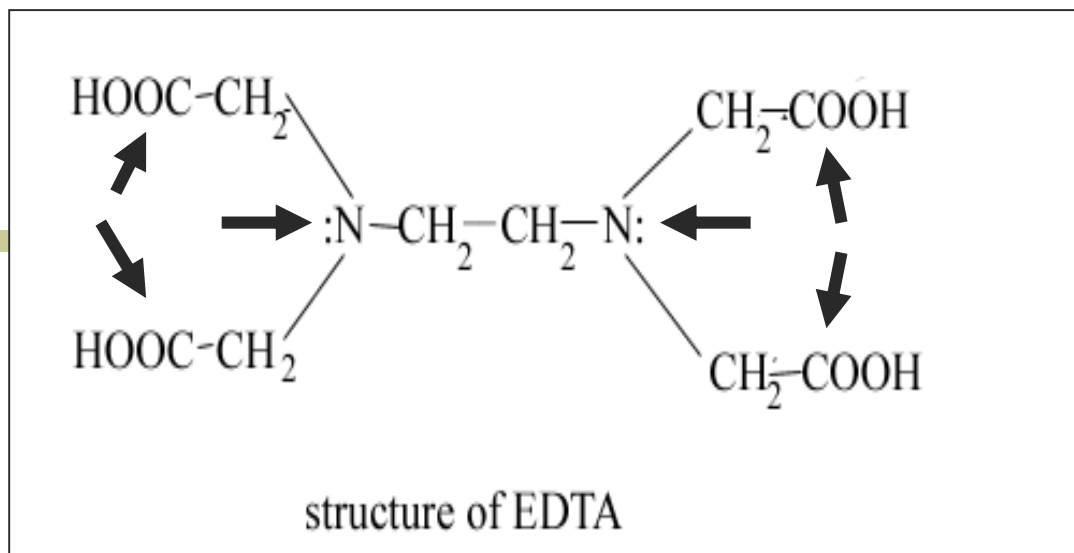
[Kvalitativnost i kvantitativnost reakcija nastajanja kompleksnog iona – primjena u analitičkoj kemiji]

U čemu je **razlika** između monodentatnih i polidentatnih liganada u smislu **kvantitativnosti nastajanja** kompleksa i njihove **primjene** u kvantitativnoj analizi?

[

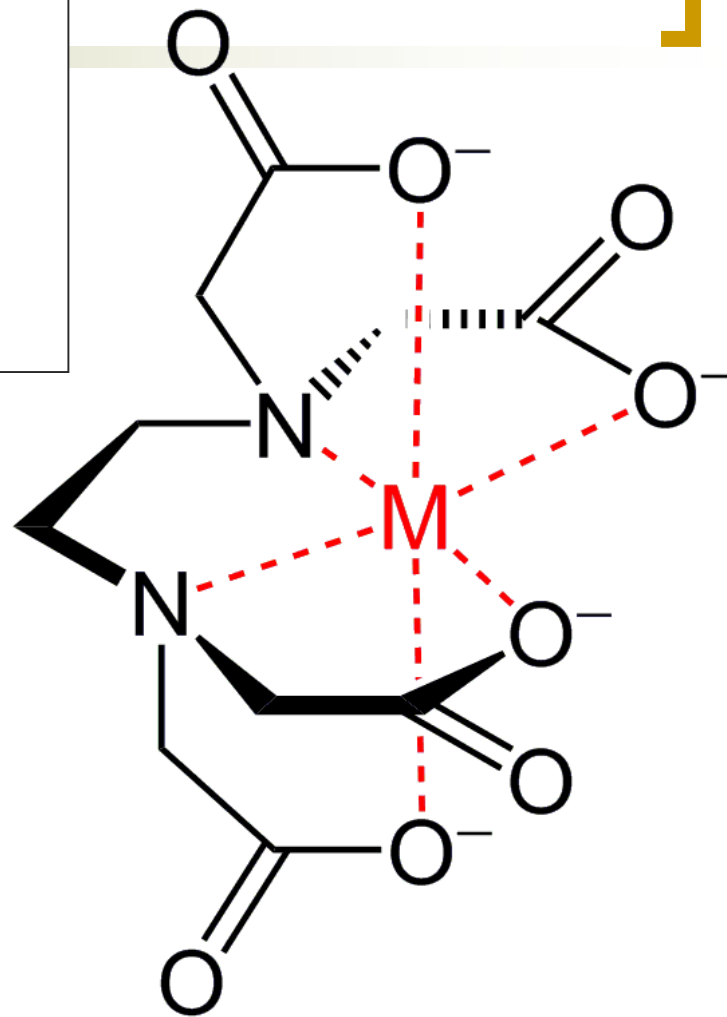
a) polidetatni ligand gradi kompleks prstenaste/ciklične strukture visoke stabilnosti – KELAT.

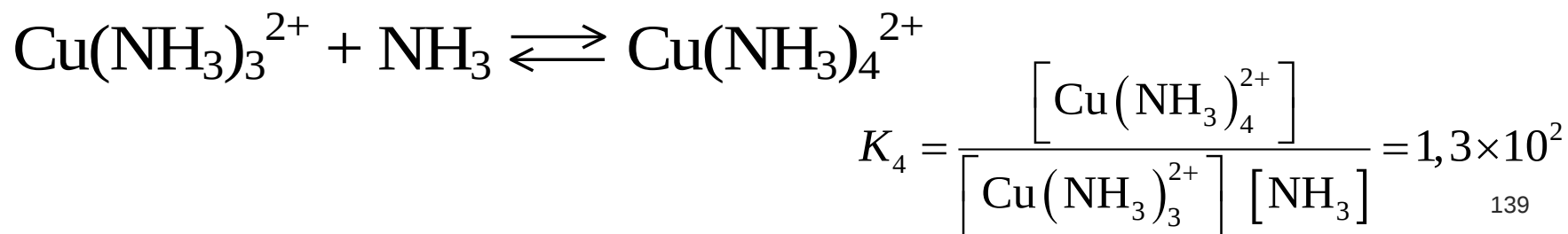
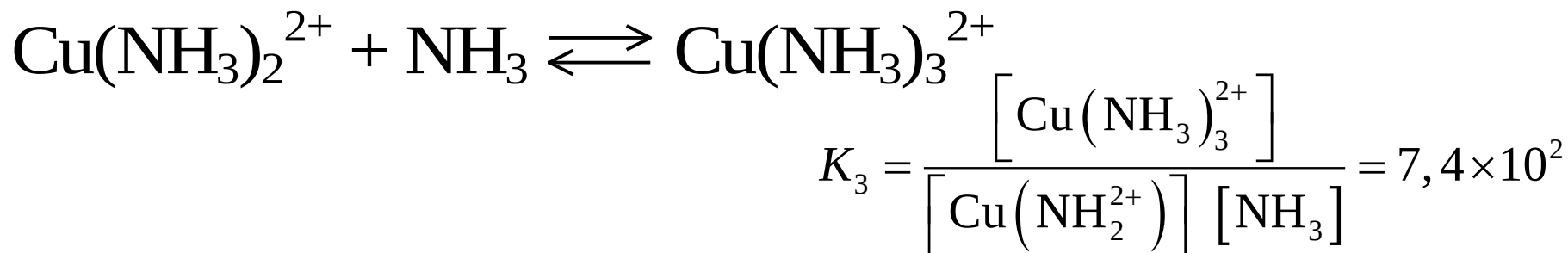
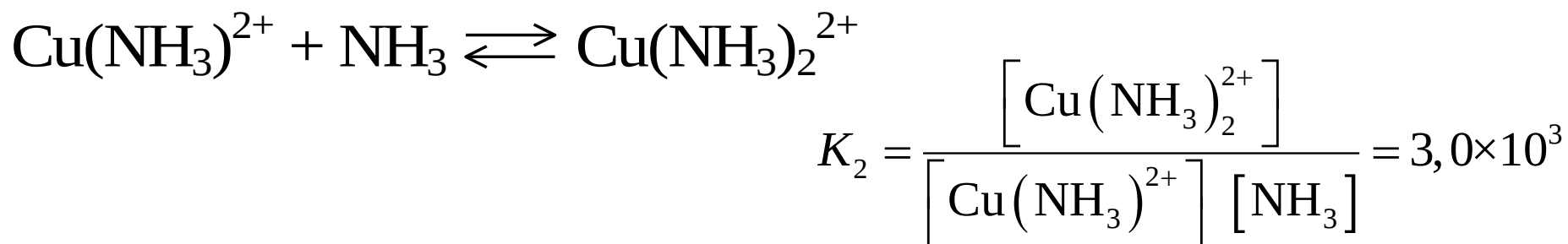
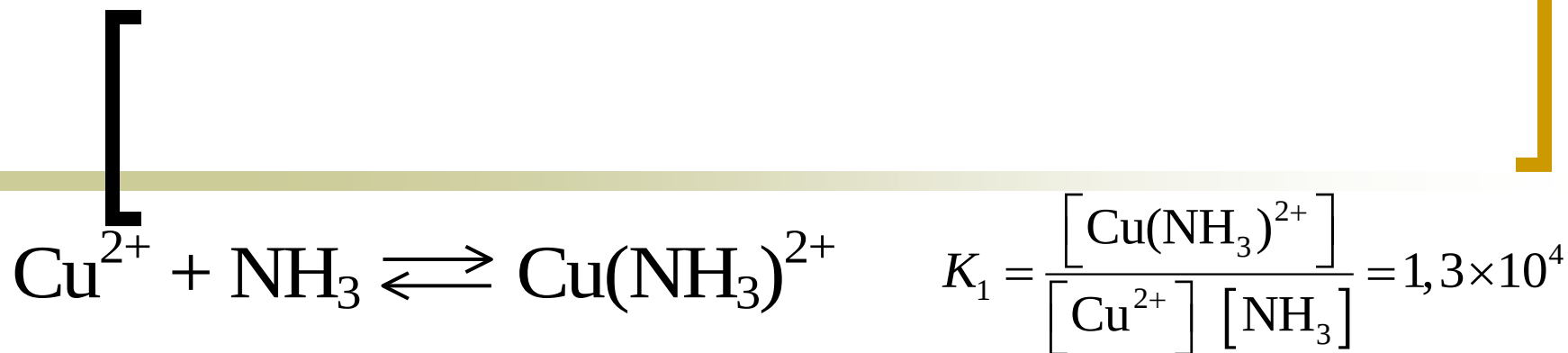
b) **manji broj liganada zasićuje koordinacijski broj metalnog iona i reagira s ionima M^{n+} u jednom stupnju, gradeći kompleks sastava 1:1.**



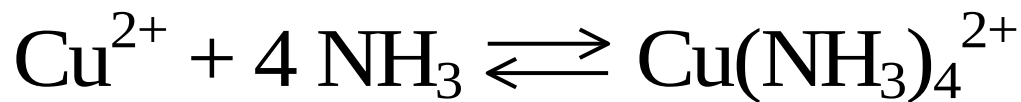
**etilendiamitetroctena
kiselina - heksadetatni
ligand**

EDTA ili H_6Y

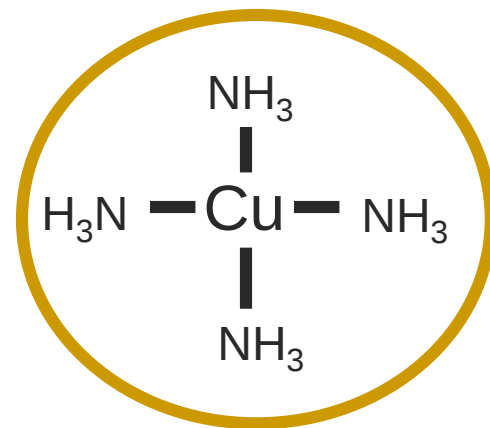




Nastajanje $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ može se prikazati i ukupnom reakcijom formiranja uz pripadajuću konstantu.



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}$$



$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

$$\beta_4 = 1,3 \cdot 10^4 \cdot 3,0 \cdot 10^3 \cdot 7,4 \cdot 10^2 \cdot 1,3 \cdot 10^2$$

$$\beta_4 = 3,8 \cdot 10^{12}$$

[

]

K_1, K_2, K_3, K_4 - su pojedinačne konstante stabilnosti, a ukupna konstanta β_4 je umnožak svih ovih konstanti

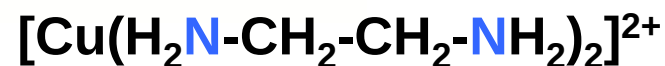
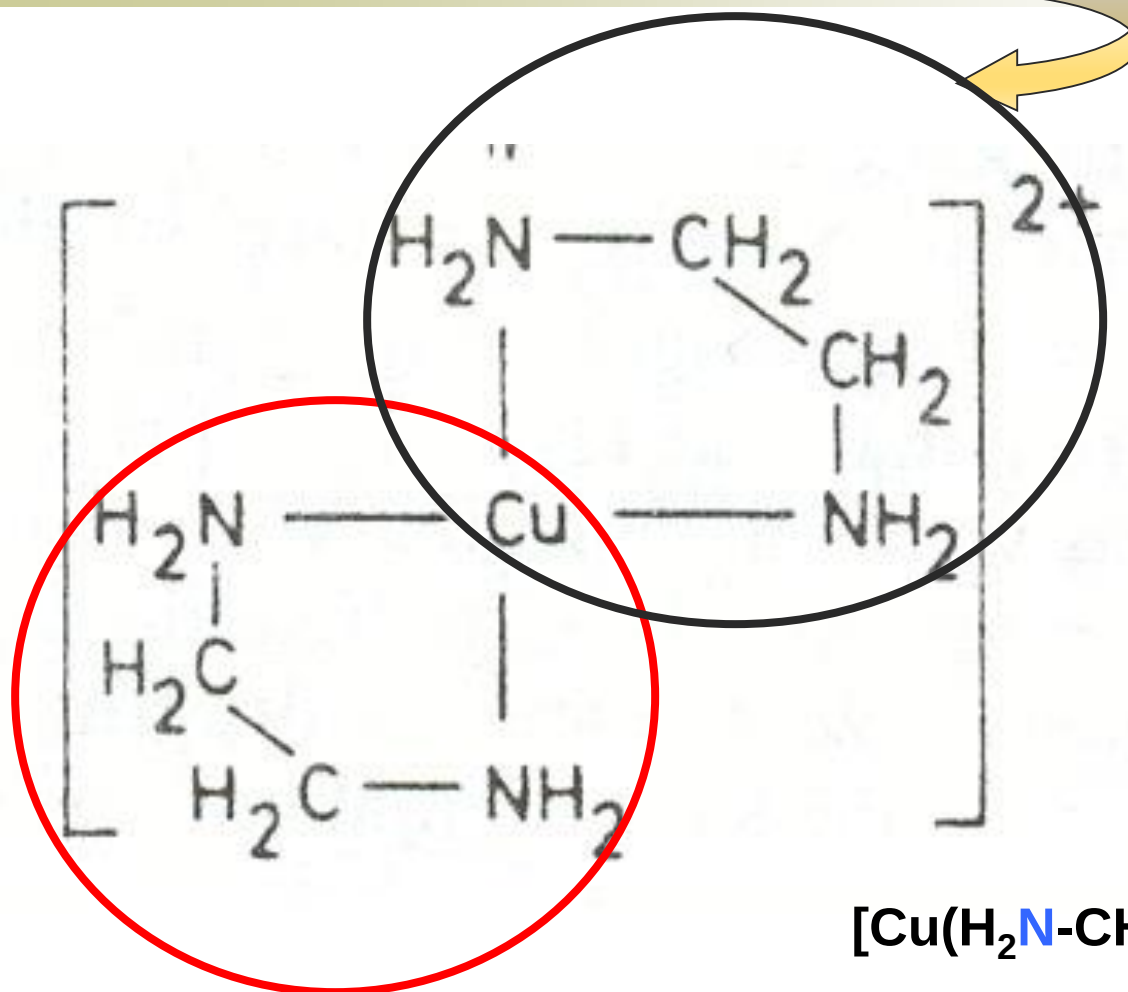
$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ i odnosi se na ovu ravnotežu:

pri čemu je samo $\beta_1 = K_1$, a za sve ostale konstante vrijedi:

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

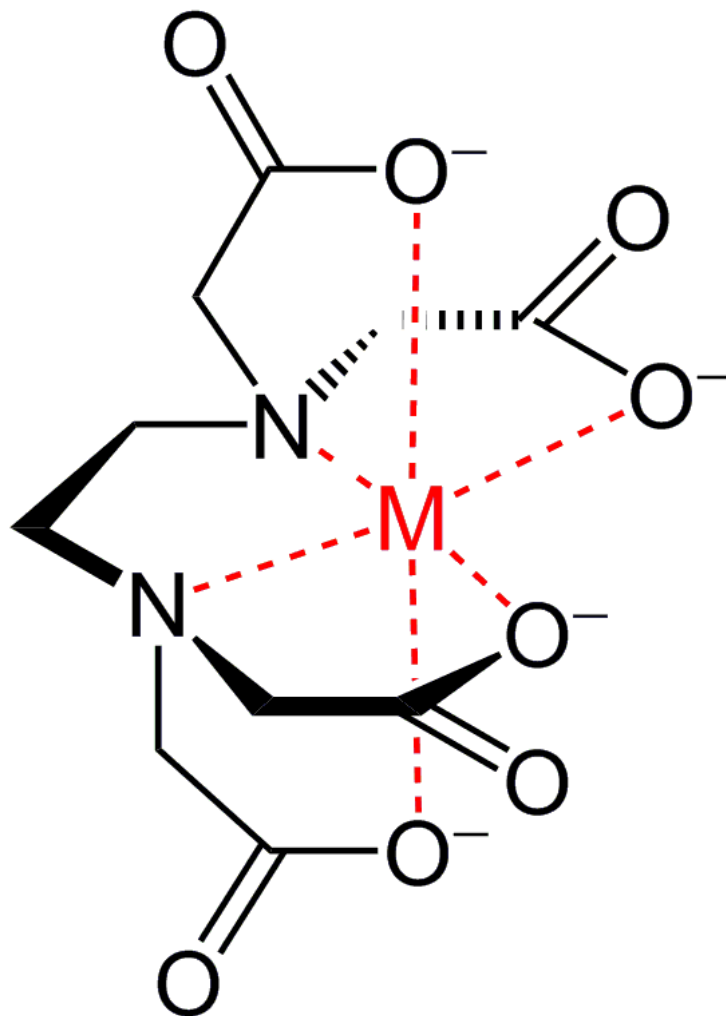
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ etilendiamin



$\beta_2 = K_1 \times K_2 = 3,85 \times 10^{19}$

$\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA} = \text{kompleks } 1:1, \text{ u}$
 jednom stupnju!!

$\text{Cu -EDTA kompleks } K = \beta = 6,3 \times 10^{18}$

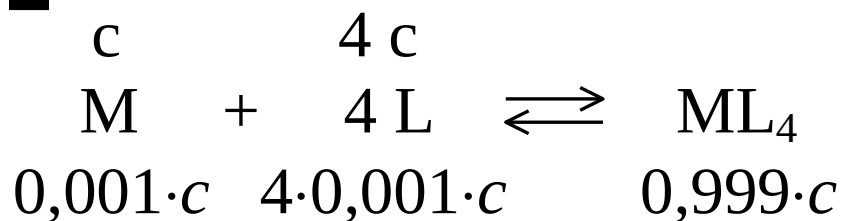


Potpunost reakcije

Kvantitativnost reakcije

- Poznavanjem stehiometrije reakcije formiranja kompleksa mogu se izračunati vrijednosti konstanta stabilnosti kompleksa koje omogućavaju željenu (99,9%-tnu) kvantitativnost reakcije.
- Za reakciju formiranja kompleksa, u kojoj je stehiometrijski odnos 1:4, potrebna vrijednost konstante za 99,9%-tnu kvantitativnost ovisi o analitičkoj koncentraciji, c , i računa se kako slijedi:

[Stehiometrijski odnos 1:4

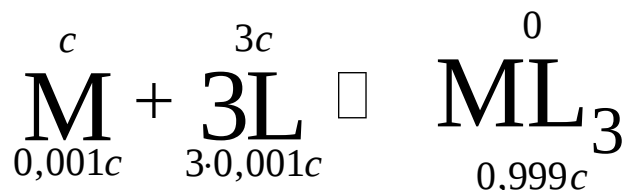


$$\beta_4 = K_f = \frac{[ML_4]}{[M] [L]^4} = \frac{0,999 \cdot c}{0,001 \cdot c \cdot (4 \cdot 0,001 \cdot c)^4}$$

$$K_f = \frac{3,9 \cdot 10^{12}}{c^4}$$

$$\left\{ c = 0,01 \text{ M} \Rightarrow K_f = 3,9 \cdot 10^{20} \right\}$$

[Stehiometrijski odnos 1:3

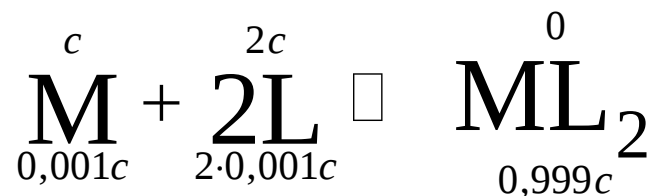


$$\beta_3 = K_f = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{M}] [\text{L}]^3} = \frac{0,999 \cdot c}{0,001 \cdot c \cdot (3 \cdot 0,001 \cdot c)^3}$$

$$K_f = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{c^3}$$

$$\{c = 0,01 \text{ M} \Rightarrow K_f = 3,7 \cdot 10^{16}\}$$

[Stehiometrijski odnos 1:2

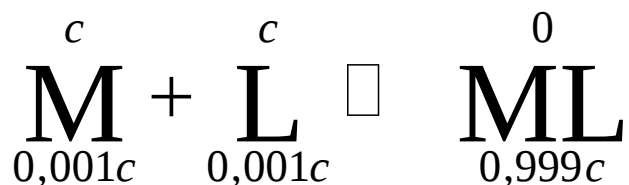


$$\beta_2 = K_f = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}] [\text{L}]^2} = \frac{0,999 \cdot c}{0,001 \cdot c \cdot (2 \cdot 0,001 \cdot c)^2}$$

$$K_f = \frac{2,5 \cdot 10^8}{c^2}$$

$$\{c = 0,01 \text{ M} \Rightarrow K_f = 2,5 \cdot 10^{12}\}$$

[Stehiometrijski odnos 1:1



$$\beta_1 = K_f = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]} = \frac{0,999 \cdot c}{0,001 \cdot c \cdot 0,001 \cdot c}$$

$$K_f = \frac{1,0 \cdot 10^6}{c^2}$$

$$\{c = 0,01 \text{ M} \Rightarrow K_f = 1,0 \cdot 10^8\}$$

Alfa vrijednosti (udjeli) kod formiranja kompleksa

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots [ML_n]$$

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n$$

$$c_M = [M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n)$$

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M}, \quad \alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M}, \quad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}, \quad \dots, \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

$$\alpha_M + \alpha_{ML} + \alpha_{ML_2} + \dots + \alpha_{ML_n} = 1$$

Poznavanjem K stabilnosti nastalih kompl. I konc. slobodnih L moguće je računati udio svakog pojedinog oblika u svakom sustavu kako slijedi:

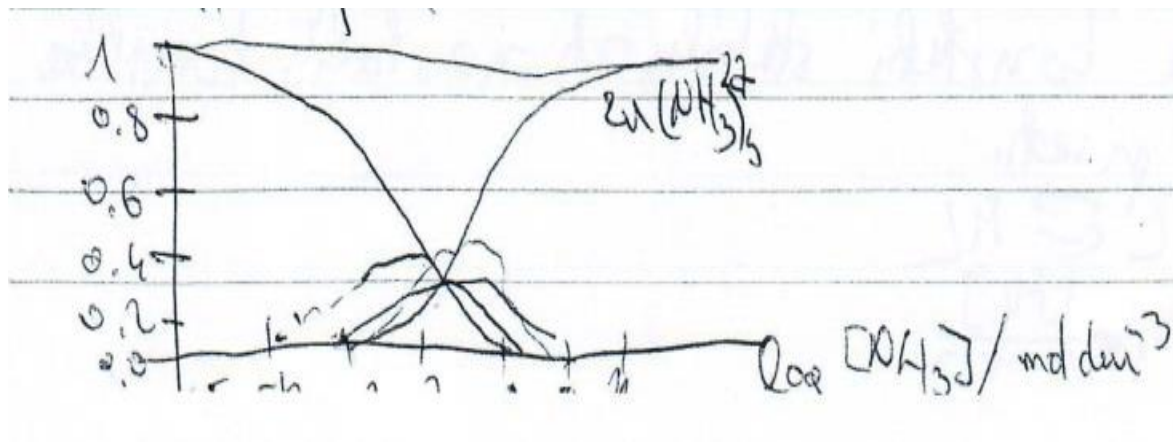
$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

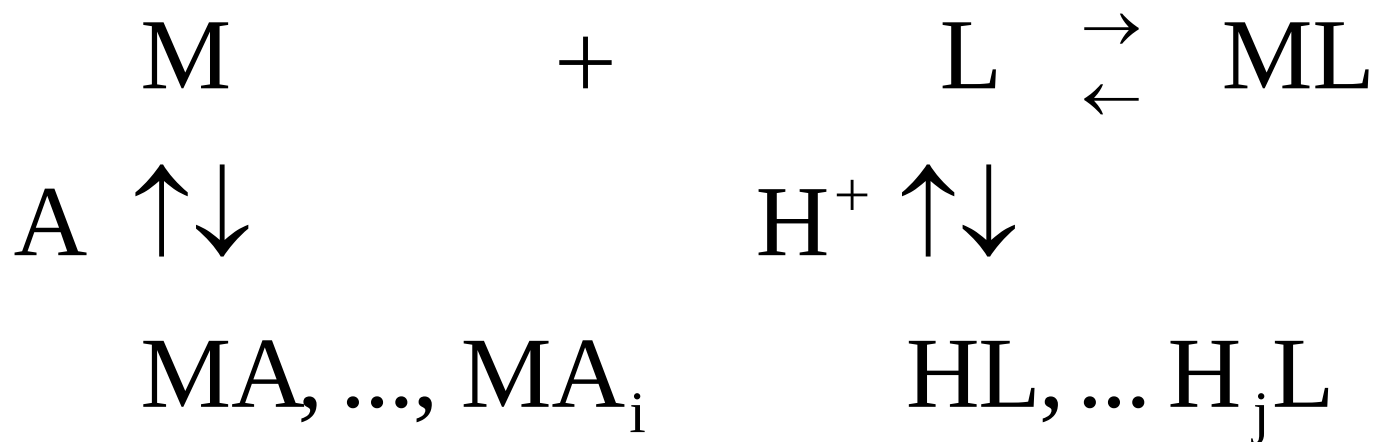
$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

*nazivnik kod računanja ostalih udjela ostaje isti, a u brojniku se mjenjaju članovi nazinika.
Iz računanja je uočljivo da konc. M ne utječe na α vrijednost



Utjecaj paralelnih reakcija na reakcije stvaranja kompleksa, uvjetne konstante formiranja



Utjecaj paralelnih (sporednih) reakcija na osnovnu reakc. stvaranja kompleksa može se iskazati preko Uvjetna K
 Uvjetna konstanta formiranja kada oba reaktanta sudjeluju u paralelnim reakcijama

$$K_f'' = \frac{[ML]}{c_M \cdot c_L}$$

$$K_f'' = \frac{[ML]}{\frac{[M]}{\alpha_M} \cdot \frac{[L]}{\alpha_L}}$$

$$K_f'' = \frac{[ML]}{[M][L]} \alpha_M \cdot \alpha_L$$

$$K_f'' = K_f \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L$$

$$\{[X] = c_x \cdot \alpha_x\}$$

Zaključak:

K'' će biti jednaka ili manja od konc. konst. nastajanja komp. Ukoliko nema paralelnih reakcija α_M i α_L su 1 i uvjetna konst jednaka je koncentracijskoj.

Konkurentnost paralelnih reakcija: vrijednost α opada i uvjetna konst. form. komp. pada ispod granice analitičke iskoristivosti.

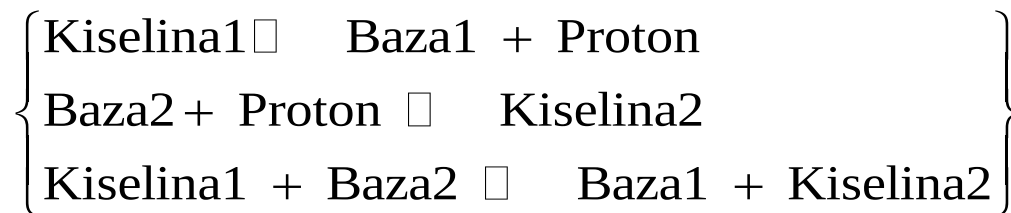
Oksidacijsko-redukcijske reakcije (Redoks reakcije)

- Kemijske reakcije kod kojih se elektroni prenose s jednog reaktanta na drugi nazivaju se *oksidacijsko-redukcijskim reakcijama*, koje se uobičajeno nazivaju redoks reakcijama.
- Redoks reakcije imaju značajnu primjenu u analitičkoj kemiji u postupcima dokazivanja i/ili određivanja analita u uzorku.
- Jednostavan primjer oksidacijsko-redukcijske reakcije je oksidacija željezovih(II) s cerijevim(IV) kationima. Ova reakcija se može prikazati jednadžbom:



Posljednja jednađžba se može rastaviti na dvije polureakcije iz kojih postaje vidljivo koja jedinka se reducira (prima elektrone), a koja se oksidira (daje elektrone).

- $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ (Redukcija Ce^{4+})
- $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ (Oksidacija Fe^{2+})
- Polureakcija je teorijski pojam. Polureakcija se ne može dogoditi sama u otopini. Uz nju uvijek teče druga polureakcija.
- Oksidacijsko-redukcijske reakcije u otopini mogu se prikazati na sličan način kao i kiselo-bazne reakcije.



- Dvije polureakcije:



- zbrojno daju redoks reakciju:



- koja spontano teče u pravcu nastajanja slabijeg reducensa i slabijeg oksidansa. Analogno kiselo-baznim reakcijama može se reći da u redoks reakciji sudjeluju dva konjugirana redoks para.

Kemijske i elektrokemijske redoks reakcije

- Oksidacijsko-redukcijske reakcije kod kojih dolazi do neposredne razmjene elektrona između oksidirajućeg i reducirajućeg reagensa nazivaju se *kemijske redoks-reakcije*. (neposredni kontakt dva redoks para)
- Ako oksidacijsko-redukcijska reakcija teče izmjenom elektrona između kemijske supstancije, oksidansa ili reducensa, i metalne elektrode takve reakcije nazivamo *elektrokemijskim reakcijama*. Na jednoj elektrodi (katodi) događa se redukcija, a na drugoj elektrodi (anodi) događa se oksidacija.

Ponovimo: kemijske reakcije

- kemijskih reakcija se odvijaju na račun utroška električne energije ili pak služe kao izvor električne energije.
- U elektrokemijskoj redoks-reakciji ne smije biti izravnog dodira između reaktanata, a da bi se promjena Gibbsove energije [*Ona pokazuje da je ravnotežni napon ili elektromotorna sila članka (napon pri otvorenom krugu struje)*] određen Gibssovom energijom, tj. kemijskim afinitetom reakcije članka.] pojavila u obliku električne energije, prijelaz elektrona mora biti usmjeren. Budući da su u elektrokemijskoj reakciji redoks sustavi prostorno odijeljeni, elektroni od jednog do drugog redoks sustava moraju putovati ne samo u istom smjeru, nego i istim putem, koji se ostvaruje uranjanjem dviju metalnih pločica (ili dvaju grafitnih štapića) u vodenu otopinu elektrolita, međusobno povezanih metalnim vodičem konačnog otpora (bakrena žica)

Oksidacijsko-redukcijske ravnoteže

- Oksidacijsko-redukcijske ravnoteže mogu se proučavati mjerenjem potencijala elektrokemijskog članka u kojem dvije polureakcije formiraju ravnotežnu reakciju. Elektrokemijski članak se formira na način da se dva vodiča koje se nazivaju *elektrodama* urone u odvojene otopine povezane elektrolitnim mostom.
- Elektrokemijski članci mogu biti *galvanski i elektrolitički*.
- $E_{\text{članka}}$ određen je relacijom:
- $$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

Elektrokemijski članci - sustavi u kojima dolazi do pretvorbe kemijske energije u električnu i obrnuto

Vrste članaka • Galvanski članci: Spontana kemijska reakcija kao posljedica razlike potencijala elektroda

• Elektrolitički članci: Kemijska reakcija omogućena „vanjskim” izvorom električne energije

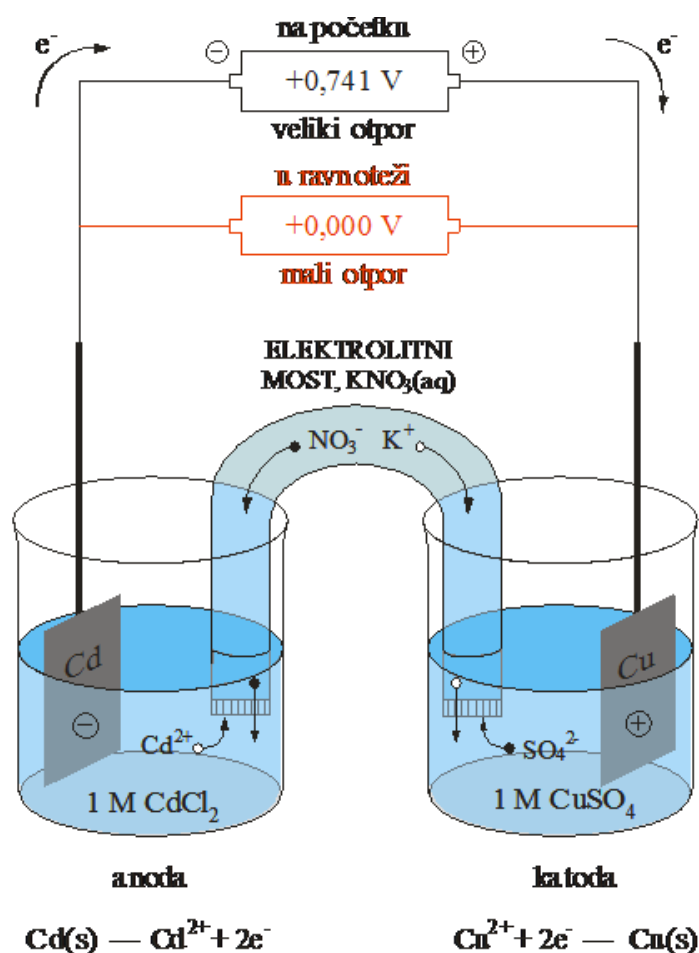
Ponovimo:

- Kod elektrokemijskih redoks reakcija prisutne su 2 elektrode od kojih je jedna katoda a druga anoda.
- Katoda je ona elektroda na kojoj se odvija redukcija, a na anodi se odvija oksidacija



Galvanski ili tzv. Voltin članak

pohranjuje električnu energiju. Reakcije na njegovim elektrodama se odvijaju spontano.



Galvanski članak (naponski članak, Voltin članak) jest elektrokemijski članak u kojem se kemijska energija spontano pretvara u električnu. Galvanski članak sastoji se od dva polučlanka, a svaki polučlanak od elektrode uronjene u elektrolit. Elektrolit može biti zajednički za obje elektrode ili različit za svaku elektrodu. Dva elektrolita odvajamo polupropusnom membranom ili ih spajamo elektrolitskim mostom. Ako se elektrode povežu nekim vodičem, elektroni putuju kroz vodič od negativnog pola prema pozitivnom polu.

Danielov članak je primjer galvanskog članka. Sastoji se od bakrene i kadmijeve elektrode, a kao elektrolit služe otopine bakrova(II) sulfata i kadmijeva klorida odijeljene polupropusnom membranom. Kada se elektrode spoje električnim vodičem kroz strujni krug će proteći električna struja. Na negativnom polu (kadmijevoj elektrodi) zbiva se proces oksidacije A na pozitivnom polu (bakrenoj elektrodi) zbiva se proces redukcije.

[

]

- Elektromotornu silu galvanskog članka možemo izračunati iz razlike redoks potencijala tvari koja se reducira (bakra) i tvari koja se oksidira (kadmija).
- $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,337 \text{ V}$
- $E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = - 0,763 \text{ V}$
- $\text{EMS} = E^{\circ}(\text{red}) - E^{\circ}(\text{oks})$
- $\text{EMS} = +0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = +1.100 \text{ V}$
- Galvanski članak može se shematski prikazati upotrebom okomite crte. Uobičajeno je da se oksidirana vrsta piše s lijeve strane. (linijski dijagram)

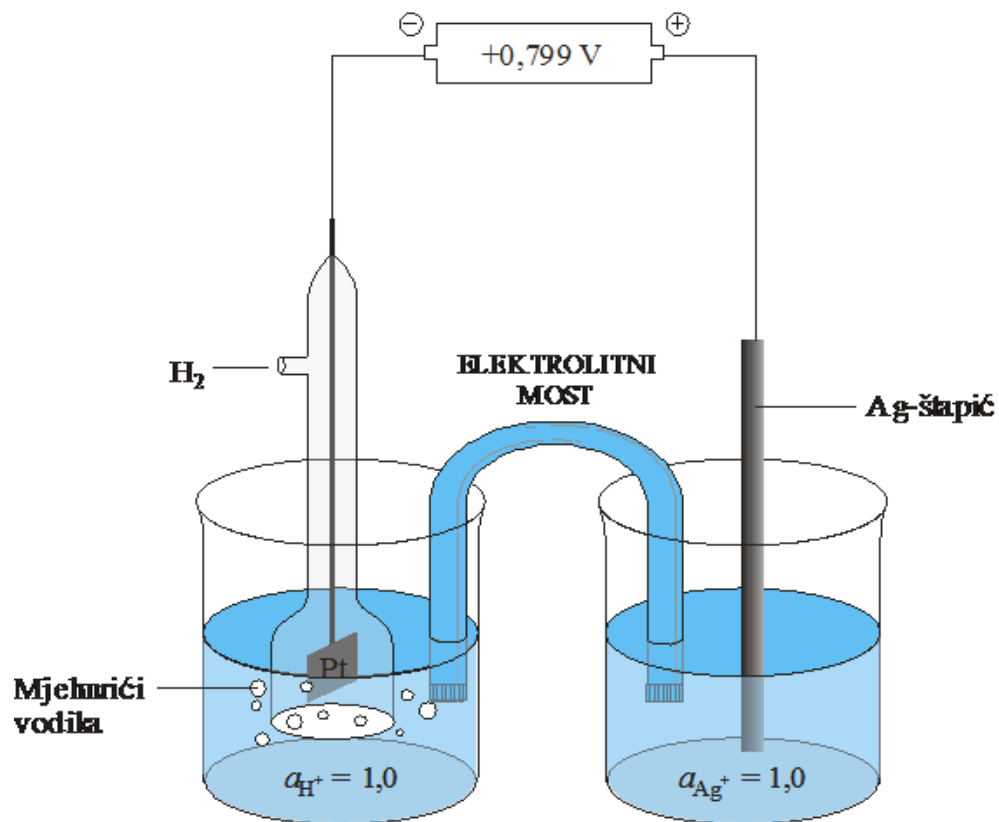
[Linijski dijagram]

- Prethodni članak se može prikazati i linijskim dijagramom.
- $\text{Cd(s)} \mid \text{CdCl}_2(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$
- Simboli: $\mid$ granica faza $\parallel$ solni most
- $E_{\check{c}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$ ili
- $E_{\check{c}} = E_{\text{d}} - E_{\text{l}}$ ili
- $E_{\check{c}} = E_{+} - E_{-}$
- U posljednjoj jednadžbi E_{+} označava potencijal elektrode priključen na pozitivni ulaz potenciometra, a E_{-} potencijal elektrode priključen na negativni ulaz potenciometra.

Ponovimo: jačina okidansa i reducensa

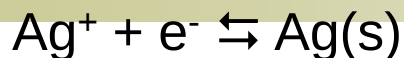
- Jačina nekog oksidansa određena je njegovom težnjom da primi elektrone, suprotno tome jačina reducensa određena je njegovom težnjom da daje elektrone.
- Ukoliko oksidans ima izrazitu težnju da prima elek. njegov konjugirani reducens ima izrazitu težnju da daje elektr.
- Jačina nekog okso/redu. Određena je njegovim redukcijским potencijalom koji se naziva relativni elektrodni potencijal. Za svaki redoks par se elektrodni potencijal može izmjeriti ako bismo elektrodu od interesa kao katodu sa standardnom vodikom elektrodom kao anodom. Pojedinačni E^0 se ne može samostalno mjeriti već samo u odnosu na neku drugu elektrodu.

Jačina oksidansa i reducensa, elektrodni potencijal



Elektrokemijski članak za mjerenje elektrodnog potencijala za reakciju: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$

Članak na prethodnom crtežu pokazuje definiciju elektrodnog potencijala za polureakciju



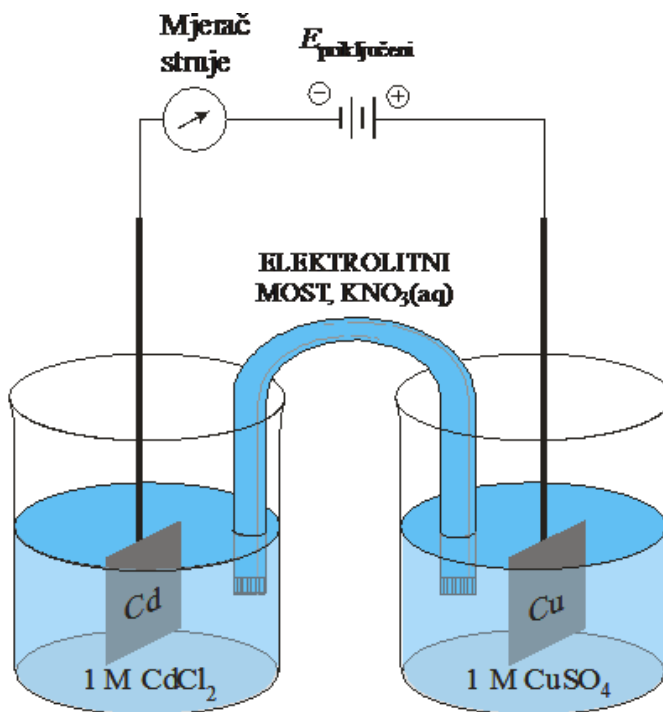
- Na desnoj je strani polučlanak sastavljen od srebrnog štapića uronjenog u otopinu srebrovog iona aktiviteta 1,0 i povezanog vodičem s milivoltmetrom. Na lijevoj strani je standardna vodikova elektroda. Prikazani **galvanski** članak razvija napon od + 0,799 V. Srebrna elektroda djeluje kao katoda, a u članku teče spontana reakcija:
- $$\text{Ag}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{H}^+$$
- Kako srebrna elektroda služi kao katoda, izmjereni je potencijal, prema definiciji, **elektrodni potencijal** srebrovog para. Srebrna elektroda je pozitivna u odnosu na vodikovu elektrodu što znači da će elektroni putovati od negativne vodikove anode na srebrnu katodu. Elektrodnog potencijal srebrovog para stoga je dan s pozitivnim predznakom.
- $$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \quad E^\circ = + 0,779 \text{ V}$$

E° elektromotorna sila članka izmjerena pri standardnim uvjetima za reakciju u kojoj molekulski vodik oksidira u solvativirani proton pri čemu svi reaktanti i produkti imaju aktivitete 1 mol L⁻¹

[Elektrodni potencijal]

- Kao mjerilo oksidirajuće odnosno reducirajuće jačine nekog redoks para uzima se *redukcijski potencijal* redoks para odnosno *elektrodni potencijal*.
- Elektrodni potencijal je definiran kao napon članka sastavljenog od određene elektrode kao katode i *standardne vodikove elektrode* (SVE) kao anode.
- Ako u galvanskom članku rabimo standardnu vodikovu elektrodu, čiji je potencijal prema međunarodnom dogovoru 0,000 V pri svim temperaturama, onda zabilježeni potencijal članka odgovara *relativnom elektrodnom potencijalu* ili kratko *elektrodnom potencijalu* .

Za rad *elektrolitičnog* (*elektroliznog*) članka potreban je vanjski izvor električne energije.



$$E_{\text{priključeni}} < E_{\text{članka}} \quad i \leftarrow \{e^- \rightarrow\}$$

$$E_{\text{priključeni}} = E_{\text{članka}} \quad i = 0$$

$$E_{\text{priključeni}} > E_{\text{članka}} \quad i \rightarrow \{e^- \leftarrow\}$$

$$E_{\text{priključeni}} < E_{\text{članka}} \quad i \leftarrow \{e^- \rightarrow\}$$

$$E_{\text{priključeni}} = E_{\text{članka}} \quad i = 0$$

$$E_{\text{priključeni}} > E_{\text{članka}} \quad i \rightarrow \{e^- \leftarrow\}$$

Elektrodni potencijal, Nernstova jednađžba

- Kada se inertna Pt-elektroda uroni u otopinu redoks para, za primjer Fe^{3+} , Fe^{2+} , nakon kratkog vremena metal uspostavi električni potencijal u odnosu na otopinu. Potencijal je posljedica dinamičke ravnoteže procesa redukcije
- $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ i oksidacije $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ na površini elektrode.
- Matematički izraz za potencijal redoks para, odnosno polureakcije $\text{Oks} + z \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ dan je Nernstovom jednađžbom.
- {Potencijal jedne elektrode, jednog redoks para nije moguće izmjeriti. Uvijek se mjeri potencijal članka!}

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Oks}}}$$

- E° – standardni elektrodni potencijal, konstanta za dotični redoks par, a predstavlja elektrodni potencijal E kada su *aktiviteti* oksidansa i reducensa *jednaki jedinici*,
- R – plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\text{V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T – temperatura u K (kelvinima)
- z – broj molova elektrona koji se pojavljuju u polureakciji za elektrodnu reakciju kao što je napisano
- F – Faradayeva konstanta, 96487 C (kulona)
- $\ln$ – prirodni logaritam $= 2,303 \cdot \log$

Pri 25 °C

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oks}]}$$

- Za složeniju polureakciju
- $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
- U kojoj velika slova označavaju jedinice (atomi, molekule, ioni) koje sudjeluju u procesu, a mala slova stehiometrijske odnose, elektrodni potencijal dan je jednačinom

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[Računanje konstante ravnoteže oksidacijsko-redukcijske reakcije]

- Elektrokemijski članak pogodan za računanje konstante ravnoteže može se prikazati linijskim dijagramom
- $\text{Pt(s)} \mid \text{Fe}^{3+}(\text{aq}, a=1), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, a=1) \parallel \text{Ce}^{4+}(\text{aq}, a=1), \text{Ce}^{3+}(\text{aq}, a=1) \mid \text{Pt(s)}$
- Potencijal članka računa se u skladu s prethodnim razmatranjima.
- $E_{\text{č}} = E_{+} - E_{-}$

Promjena *Gibbsove slobodne energije* za razmatranu redoks reakciju:



$$E_+ = E_+^{\circ} - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} = E_+^{\circ} = + 1,700 \text{ V (1M HClO}_4\text{)}$$

$$E_- = E_-^{\circ} - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} = E_-^{\circ} = + 0,767 \text{ V (1 M HClO}_4\text{)}$$

- $E_{\text{c}} = E_+ - E_- = 1,700 - 0,767 = 0,933 \text{ V}$
- $\Delta G = -z F E$
- $= - 1 \cdot 96487 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,933 \text{ J C}^{-1} \{ \text{V} = \text{J C}^{-1} \}$
- $= - 90 \text{ kJ mol}^{-1}$

Spontana kemijska reakcija (negativan ΔG)
[uzrokovana je pozitivnim potencijalom
članka.]

- U ravnotežnom stanju potencijal članka je 0 !
- Konstanta se računa iz jednadžbe:

$$\log K = \frac{z (E_+^{\circ} - E_-^{\circ})}{0,0592} \quad (\text{pri } 25^{\circ}\text{C})$$

$$\log K = \frac{1 (1,700 - 0,767)}{0,0592} = 15,76$$

$$K = 5,8 \times 10^{15}$$

Standardni potencijali (E°) Formalni potencijali (E°' ili E°)

- Redoks par: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

$$E = E^\circ - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} \quad (a_{\text{Ce}^{3+}} = a_{\text{Ce}^{4+}}; E = E^\circ)$$

$$E = E^{\circ'} - 0,0592 \log \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} \quad (c_{\text{Ce}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{4+}}; E = E^{\circ'})$$

$$\{ a_i = c_i \cdot \alpha_i \cdot f_i = [i] \cdot f_i \}$$

Utjecaj stvaranja kompleksa na elektrodni potencijal

- Redoks par: $M^{n+} + z e^- \rightleftharpoons M^{(n-z)+} \quad (E^\circ)$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \log \frac{c_{M^{(n-z)+}} \cdot \alpha_{M^{(n-z)+}} \cdot f_{M^{(n-z)+}}}{c_{M^{n+}} \cdot \alpha_{M^{n+}} \cdot f_{M^{n+}}}$$

$$E = E^{\circ'} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{c_{M^{(n-z)+}}}{c_{M^{n+}}}$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \log \frac{\alpha_{M^{(n-z)+}} \cdot f_{M^{(n-z)+}}}{\alpha_{M^{n+}} \cdot f_{M^{n+}}}$$

$$f_{M^{(n-z)+}} \approx f_{M^{n+}} \approx 1$$

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \log \frac{\alpha_{M^{(n-z)+}}}{\alpha_{M^{n+}}}$$

Utjecaj pH na elektrodni potencijal

- $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Općenito: $\text{Oks} + z\text{e}^- + m\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Red} + m/2\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oks}] [\text{H}^+]^m}$$

$$E = \underbrace{E^\circ + \frac{0,0592}{z} \log [\text{H}^+]^m}_{E^{0'}} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oks}]}$$

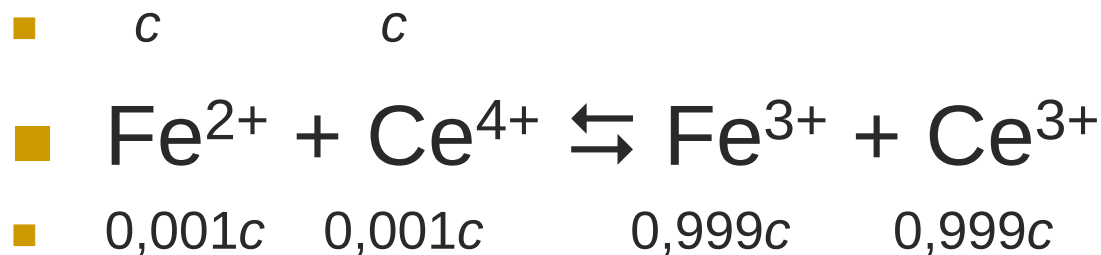
$$E = \underbrace{E^\circ - \frac{0,0592 \cdot m}{z} \text{pH}}_{E^{0'}} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oks}]}$$

$$E = E^{0'} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oks}]}$$

[Ograničenja u primjeni elektrodnih potencijala]

- Reverzibilnost
- Brzina
- Nemogućnost primjene odgovarajućih katalizatora

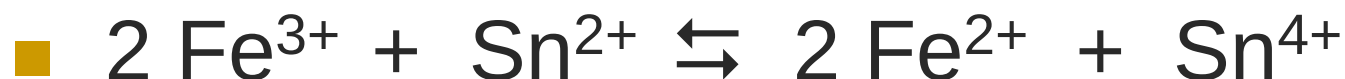
[Kvantitativnost (doseg) redoks reakcije
99,9%; $K = ?$]



$$K = \frac{0,999 \, c \cdot 0,999 \, c}{0,001 \, c \cdot 0,001 \, c} \cong 1 \times 10^6$$

Stehiometrijski omjer i veličina konstante (Kvantitativnost: 99,9 %)

■ c $0,5c$



■ $0,001c$ $0,0005c$ $0,999c$ $0,4995c$

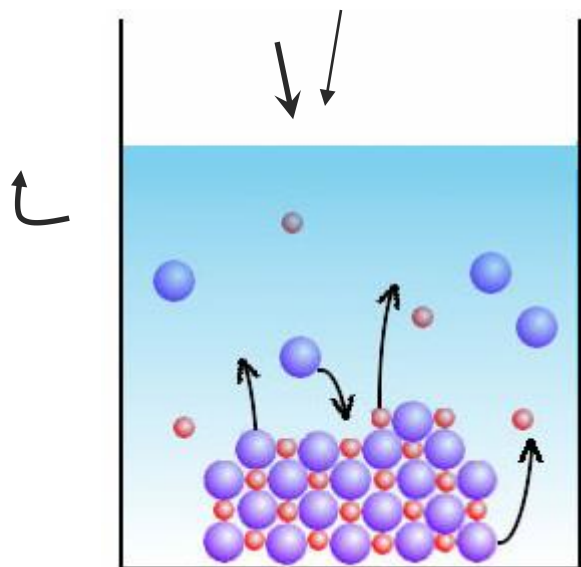
$$K = \frac{(0,999c)^2 \cdot 0,4995c}{(0,001c)^2 \cdot 0,0005c} \cong 1 \times 10^9$$

Stehiometrija značajno utječe na iznos teorijske konstante za 99,9 % kvantitativnost!

[Heterogene ravnoteže od večeg značaja za analitičku kemiju]

- Ravnoteže čvrsto-otopina (taloženje i otapanje)
- Ravnoteže plinovito-kapljevina (tekuće): otapanje plinova
- Ravnoteže na granici otopina-otopina (tekuće-tekuće): ekstrakcija
- Kromatografija: tankoslojna, tekućinska i plinska kromatografija

Reakcije taloženja i otapanja



(tekuća faza)

Zasićena otopina $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Čvrsta faza

AgCl(s)

(talog)

TALOŽENJE $\rightleftharpoons$ OTAPANJE

DINAMIČKA RAVNOTEŽA

Reakcije su pod kontrolom konstante produkta topljivosti!

TALOŽENJE $\rightleftharpoons$ OTAPANJE



Konstanta ravnoteže

$$K = \frac{[MA(s)]}{[M^+][A^-]} = \frac{1}{K_{sp}}$$

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

množinska topljivost: S (mol L⁻¹)

masena topljivost: S (g L⁻¹)

K_{sp} $\rightarrow$ taloženje nepotpuno – $c \gg 10^{-6} \text{ M}$
 K_{sp} $\rightarrow$ taloženje kvantitativno – $c \leq 10^{-6} \text{ M}$

Kada dolazi do taloženja ?

$[M^+] \cdot [A^-] < K_{sp}(MA)$ ne taloži se

$[M^+] \cdot [A^-] = K_{sp}(MA)$ zasićena otopina

$[M^+] \cdot [A^-] > K_{sp}(MA)$ taloži se

Topljivost (s) *može se* računati:

- u vodi
 - u prisustvu zajedničkog iona
 - u prisustvu neutralnog/stranog iona
 - u prisustvu kompleksirajućeg reagensa
 - pri različitim pH – vrijednostima
- } Paralelne reakcije

[Topljivost u čistoj vodi]



S

S

S



množinska topljivost s (mol L^{-1})

koncentracija iona (mol L^{-1})

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-] = S^2$$

$$S = [\text{M}^+] = [\text{A}^-]$$

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}}$$

Općenito se poznavanjem produkta topljivosti može računati topljivost slabo topljive tvari u vodi.

- Topljinost (S , mol L⁻¹) za spoj MA računa se kako slijedi:

$$[M^+] = [A^-] = S \quad [M^+][A^-] = S \cdot S = K_{sp} \quad S = \sqrt{K_{sp}}$$



$$S = \sqrt[m+a]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot a^a}}$$

Za veće topljivosti $S > 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ izračunava putem:

Aktivitet $\neq$ Koncentracija

$$a_i = f_i [X]_i$$

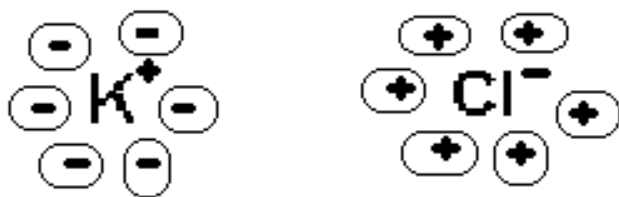
a - efektivna koncentracija iona u otopini – **aktivitet**

$[X]$ - **slobodna** koncentracija iona u otopini, ukoliko nema paralelnih reakcija, slobodna koncentracija je jednaka ukupnoj koncentraciji

f - faktor aktiviteta

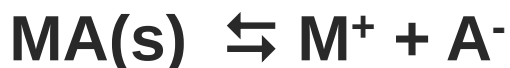
RAZRIJEĐENE OTOPINE

$$a \approx c \quad f \approx 1$$



KONCENTRIRANE OTOPINE

$$a < c \quad f < 1$$



$$K_{\text{MA}}^{\circ} = \frac{a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{MA(s)}}} = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-}$$

$$a_{\text{MA(s)}} = 1$$

Određivanje topljivosti u prisustvu zajedničkog iona



M^+ u suvišku $\text{M}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{MA(s)}$
[A^-] će se smanjiti

A^- u suvišku $\text{M}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons$
 MA(s)
[M^+] će se smanjiti

- Zajednički ion M^+ ili A^- u suvišku smanjenje topljivosti jer dolazi do reakcije između taloga i reaktanata.
- Prekoračenjem K_{sp} dolazi do taloženja

Topljivost u vodi

$$S_{MA} = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{SP}}$$

S' u prisustvu zajedničkog iona S' određuje koncentracija iona koji nije u suvišku

M^+ u višku

A^- u višku

$$S'_{MA} = [A^-] = \frac{K_{MA}}{\uparrow [M^+]}$$

$$S'_{MA} = [M^+] = \frac{K_{MA}}{\uparrow [A^-]}$$

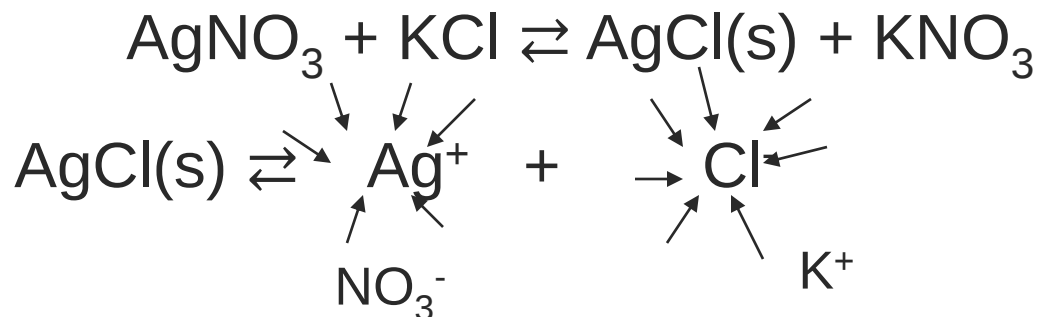
Mali višak taložnog reagensa $S'_{zajed.ion} < S_{H_2O}$

Zašto je važno?

MALI SUVIŠAK TALOŽNOG REAGENSA

(efekt zajedničkog iona) $S > S'$ povećava kvantitativnost taloženja

Utjecaj stranog iona na topljivost



KNO_3 u suvišku: μ raste, a_{Ag^+} i a_{Cl^-} te $f_{\pm}$ se smanjuju, a raste S_{AgCl}

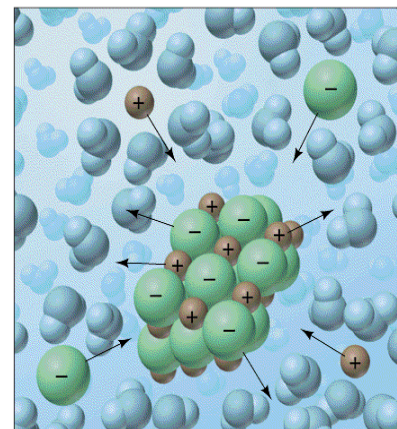
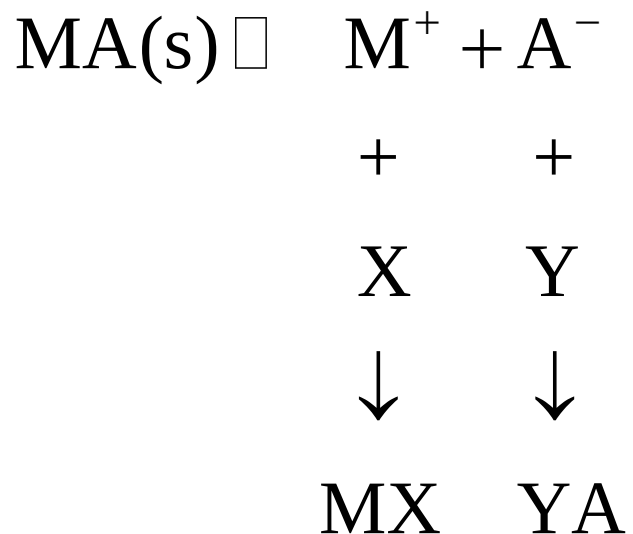
$$S' = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{f_{\text{M}^+} f_{\text{A}^-}}}$$

μ		$f_{\pm 1}$	$f_{\pm 2}$
0,1	↑	↓	↓
0,05			
0,02			
		0.76	0.33
		0.81	0.43
		0.87	0.47

Općenito: porastom ionske jakosti smanjuju se koeficijenti aktiviteta.

Utjecaj paralelnih reakcija na topljivost

- nastanak kompleksnih iona
- utjecaj pH na topljivost



[M] i [A] se smanjuju, ravnoteža je narušena i pomaknuta udesno.

u vodi: $K_{sp} = [M^+] [A^-]$

Kada postoje paralelne reakcije:

$$K_{sp} = [M^+] [A^-] = \alpha_M c_M \alpha_A c_A = K'_{sp} \alpha_M \alpha_A$$

K'_{sp} – uvjetna konstanta produkta topljivosti

c_M, c_A – ukupne koncentracije svih otopljenih vrsta koje sadrže M^+ ili A^-

α_M, α_A – koeficijenti koji izražavaju dio od ukupnih koncentracija c_M i c_A koji se kao slobodni ioni M^+ , odnosno A^- nalaze u otopini

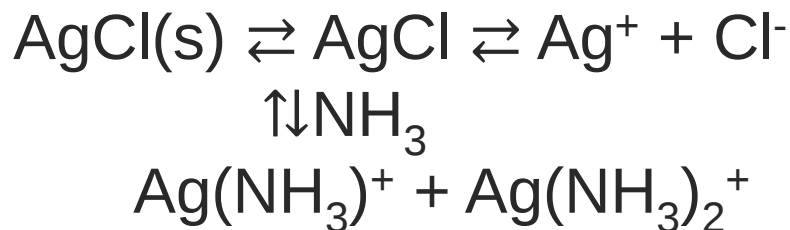
$K_{sp}' = c_M \cdot c_A$ uvjetni produkt topljivosti

$$\alpha_{M^+} = \frac{[M^+]}{c_{M^+}}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{c_{A^-}}$$

$$S'_{MA} = c_{M^+} = c_{A^-} = \sqrt{K'_{MA}} = \sqrt{\frac{K_{MA}}{\alpha_{M^+} \alpha_{A^-}}}$$

Utjecaj nastanka kompleksa na topljivost taloga



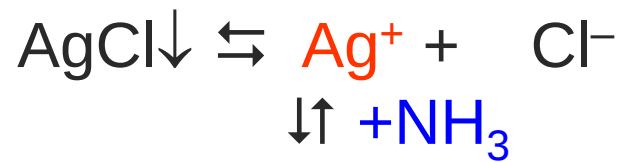
Reakcija otapanja

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

Povećanjem $[\text{NH}_3]$ smanjuje se $[\text{Ag}^+]$, a povećava se S'_{AgCl}

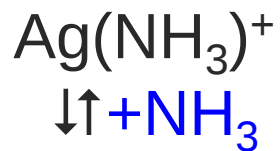
PRIMJER: Izračunati S'_{AgCl} u 0,1 M NH_3

Koliko je puta S'_{AgCl} veća od S_{AgCl} (u vodi) ?



$$K_1 = 2,51 \cdot 10^3$$

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = 1 \cdot 10^4$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]}$$

Ukupna (zbrojna) konstanta stabilnosti:



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 2,51 \times 10^7$$

$$S'_{\text{AgCl}} = [\text{Cl}^-] = c_{\text{Ag}}$$

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + \underset{\substack{\text{iz} \\ K_1}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} + \underset{\substack{\text{iz} \\ K_1 \cdot K_2}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2$$

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+] \cdot K_1 \cdot [\text{NH}_3] + [\text{Ag}^+] \cdot \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2$$

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] (1 + K_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2)$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{c_{\text{Ag}^+}}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = c_{\text{Ag}} \cdot \alpha_{\text{Ag}} \cdot [\text{Cl}^-]$$

S' S'

$$K_{\text{AgCl}} = S'^2 \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2,51 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 2,51 \cdot 10^7 (0,1)^2}$$

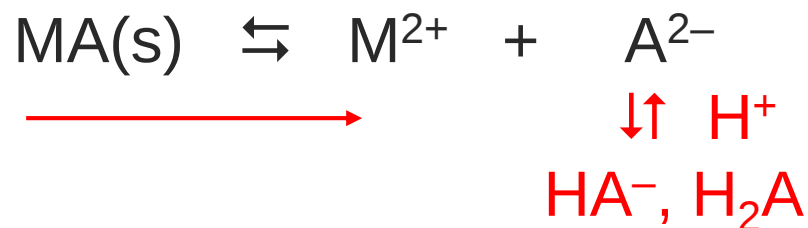
Topljivost u 0,1 M NH_3 $S' = \sqrt{\frac{K_{\text{AgCl}}}{\alpha_{\text{Ag}^+}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{4 \cdot 10^{-6}}} = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Topljivost u H_2O $S = \sqrt{K_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\frac{S'_{\text{AgCl}} (\text{u } 0,1 \text{ M } \text{NH}_3)}{S_{\text{AgCl}} (\text{u vodi})} = \frac{6,71 \cdot 10^{-3}}{1,34 \cdot 10^{-5}} = 500$$

Utjecaj pH na topljivost slabo topljivog taloga

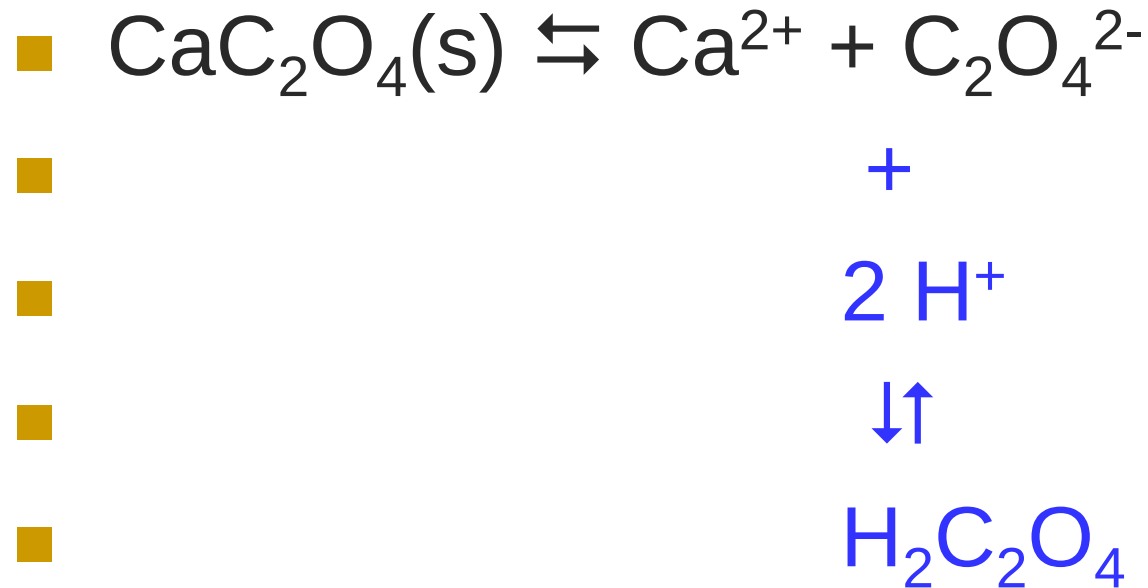
- Vrijedi za slučaj kada je anionski dio slabo topljivog taloga konjugirana baza slabe kiseline



Utječe na: F^- , CN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$...

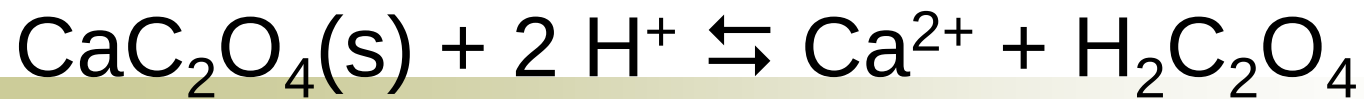


Utjecaj $[H^+]$ na topljivost taloga kalcijevog oksalata (CaC_2O_4)





Zbrojna ravnoteža



- Pripadajuća konstanta

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} \quad \bigg| \quad \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{\underbrace{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}_{K_{\text{a}}}}$$

Topljivost $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ u kiseloj sredini

- $S = [\text{Ca}^{2+}]$
- $S = c(\text{oksalata}) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$
- $K_{\text{sp}}' = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{oksalata})$
- $c(\text{Ca}^{2+}) = [\text{Ca}^{2+}]$
- $K_{\text{sp}}' = [\text{Ca}^{2+}] \cdot c(\text{oksalata})$
- $\{[\text{Ca}^{2+}] = c(\text{oksalata})\}$

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}'}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$= \underset{\text{S}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot c(\text{oksalata}) \cdot \underset{\text{S}}{\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$$

$$S^2 = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

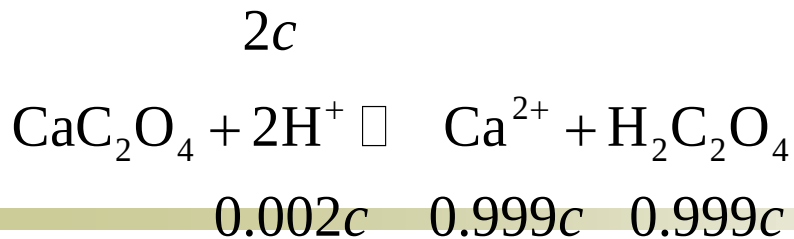
$$S = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}} \cong \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^\circ}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

$$(K_{\text{a1}} = 5,6 \cdot 10^{-2} ; K_{\text{a2}} = 5,4 \cdot 10^{-5})$$

[Konstanta reakcije otapanja]

- Što se može zaključiti iz konstante reakcije otapanja slabo topljivog taloga kada se doda tvar s kojom će ioni iz slabo topljivog taloga reagirati u paralelnim reakcijama?
 - Što je konstanta veća, talog se bolje otapa
 - Kako se računa konstanta?
 - Primjer olovljev(II) sulfid i kalcijev oksalat



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{CaC}_2\text{O}_4][\text{H}^+]^2} = \frac{0.999c \times 0.999c}{(0.002c)^2} \cong 2.5 \times 10^5$$

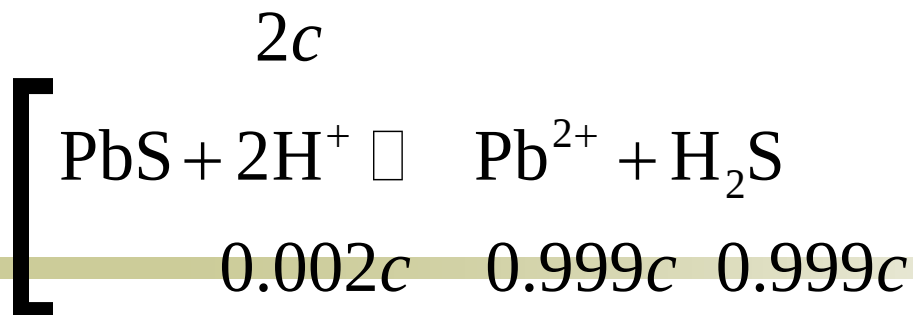
Ovo je teorijski izračunata konstanta. Sljedeći korak jest računanje stvarne:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{CaC}_2\text{O}_4][\text{H}^+]^2} \times \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^5$$

Budući da potrebna konstanta i stvarna nisu značajno različite, na topljivost kalcijevog oksalata, pH vrijednost otopine će značajnije utjecati.

Vrijednost ove konst. Veća od 10^{-4} omogućava kvantitativnost otapanja.



$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0.999c \times 0.999c}{(0.002c)^2} \cong 2.5 \times 10^5$$

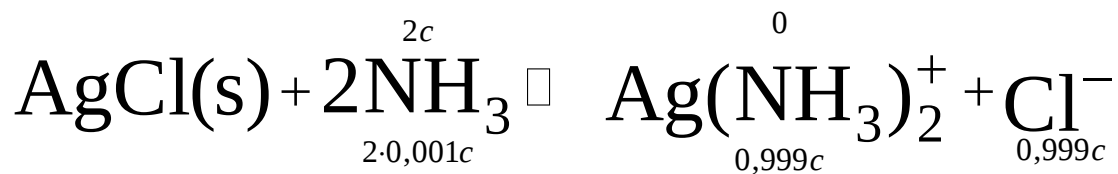
$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \times \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]}$$

$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1 \times 10^{-28}}{1 \times 10^{-21}} = 1 \times 10^{-7}$$

Usporedimo li dobivene vrijednosti za oba slabo topljiva taloga, vidjet ćemo značajnu razliku. Budući da potrebna konstanta i stvarna nisu značajno različite, na topljivost kalcijevog oksalata, pH vrijednost otopine će značajnije utjecati, dok na olovljev(II) sulfid neće.



- Primjer: srebrov jodid i srebrov klorid



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

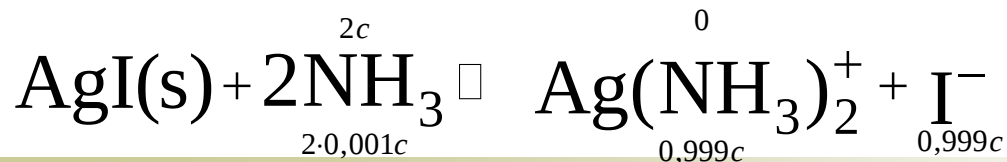
Konstanta za 99,9% reakciju otapanja će iznositi:

$$K = \frac{0,999c \cdot 0,999c}{(2 \cdot 0,001c)^2} = 2,5 \cdot 10^5$$

Kada se gornji izraz proširi množenjem i dijeljenjem s $[\text{Ag}^+]$, dobije se:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}$$

$$K = \beta_2 \cdot K_{\text{sp, AgCl}} = 2,51 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 4,52 \cdot 10^{-3}$$



$$K = \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Konstanta za 99,9% reakciju otapanja će iznositi:

$$K = \frac{0,999c \cdot 0,999c}{(2 \cdot 0,001c)^2} = 2,5 \cdot 10^5$$

Kada se gornji izraz proširi množenjem i dijeljenjem s $[\text{Ag}^+]$, dobije se:

$$K = \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+][\text{I}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}$$

$$K = \beta_2 \cdot K_{\text{sp, AgI}} = 2,51 \cdot 10^7 \cdot 8,5 \cdot 10^{-17} = 2,13 \cdot 10^{-9}$$

Usporede li se konstante za reakciju otapanja srebrovog klorida i srebrovog jodida, može se zaključiti da će dodatak amonijaka otapati jedino srebrov klorid.

Taloženje kao način odjeljivanja kationa

- Jedan od najstarijih načina odjeljivanja kationa iz homogene otopine
- Taloženjem s hidroksidima i sulfidima
- Kontrolom pH reakcijske otopine osigurava se selektivnost reakcije
- Drži se da je taloženje kvantitativno provedeno kada koncentracija kationa koji gradi slabo topljiv talog padne ispod $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Taloženje metala u obliku hidroksida

- $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,01 \text{ M}$
- $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}} = 3,2 \times 10^{-38}$
- $[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{\text{sp}} = 7,2 \times 10^{-15}$
- Kada taloženje počinje? (kad se zadovolji K_{sp})
- Početak taloženja Fe^{3+} :
- $[\text{OH}^-] = (3,2 \times 10^{-38} / 0,01)^{1/3} = 1,48 \times 10^{-12} \text{ M}$
- $\text{pOH} = 11,83$ ($\text{pH} = 2,17$)

Za potpunost taloženja nekog iona treba izračunati konc. OH^- kod koje je zaostala konc. Iona M u otopini manja od 10^{-6}

- Potpunost taloženja Fe^{3+}
- $[\text{OH}^-] = (3,2 \times 10^{-38} / 1 \times 10^{-6})^{1/3} = 3,18 \times 10^{-11} \text{ M}$
- $\text{pOH} = 10,50$ (**$\text{pH} = 3,50$**)
- Početak taloženja Cd^{2+}
- $[\text{OH}^-] = (7,2 \times 10^{-15} / 0,01)^{1/2} = 8,49 \times 10^{-7} \text{ M}$
- $\text{pOH} = 6,07$ (**$\text{pH} = 7,93$**)
- Potpunost odvajanja: **$3,50 < \text{pH} < 7,93$**
- **Ako održavamoa pH manju od 7,939 a veću od 3,5 može se izdvojiti $\text{Fe}(\text{OH})_3$ od Cd^{2+}**

Taloženje metala u obliku sulfida

- $c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{Ni}^{2+}) = 0,01 \text{ M}$
- $[\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} = 2,5 \times 10^{-27}$
- $[\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} = 3,2 \times 10^{-19}$
- $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$; $c\{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})\} \sim 0,1 \text{ M}$
- $c(\text{H}_2\text{S}) = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$
- $[\text{S}^{2-}] = c(\text{H}_2\text{S}) \cdot \alpha(\text{S}^{2-})$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$
$$(K_{\text{a1}} = 5,7 \times 10^{-8} ; K_{\text{a2}} = 1,2 \times 10^{-15})$$

[pH područje odvajanja Pb^{2+} od Ni^{2+}]

- U kiseloj sredini:

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} \cong \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$(K_{\text{a1}} = 5,7 \cdot 10^{-8} ; K_{\text{a2}} = 1,2 \cdot 10^{-15})$$

$$[\text{S}^{2-}] \approx 0,1 \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}} \approx \frac{6,8 \times 10^{-24}}{[\text{H}^+]^2}$$

- Početak taloženja Pb^{2+} :
- $[\text{S}^{2-}] = 2,5 \times 10^{-27} / 0,01 = 2,5 \times 10^{-25} \text{ M}$

$$\frac{[\text{S}^{2-}]}{c(\text{H}_2\text{S})} = \alpha_{\text{S}^{2-}} \cong \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$(K_{\text{a1}} = 5,7 \cdot 10^{-8} ; K_{\text{a2}} = 1,2 \cdot 10^{-15})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{6,8 \cdot 10^{-24}}{2,5 \cdot 10^{-25}}} = \sqrt{\frac{6,8 \cdot 10^{-24}}{2,5 \cdot 10^{-25}}} = 5,22 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -0,72$$

- Potpunost taloženja Pb^{2+}
- $[\text{S}^{2-}] = (2,5 \times 10^{-27} / 1 \times 10^{-6}) = 2,5 \times 10^{-21} \text{ M}$
- $\text{pH} = 1,28$
- Početak taloženja Ni^{2+}
- $[\text{S}^{2-}] = (3,2 \times 10^{-19} / 0,01) = 3,2 \times 10^{-17} \text{ M}$
- $\text{pH} = 3,34$
- Potpunost odvajanja: $1,28 < \text{pH} < 3,34$

- Dodatak istovrsnog iona: smanjuje topljivost , određuje je ion u manjku.
- Dodavanjem istovrsnog iona u velikom suvišku topljivost bi se mogla smanjiti do nule. Smanjenje topljivosti dodatkom istovrsnog iona je ograničeno dosega, velikom gomilanjem istovrsnog iona topljivost se ne samo smanjuje nego se čak i povećava. Pr. Topljivost AgCl u čistoj vodi je reda veličine 10^{-5} . Svaka konc. Cl^- iona iznad 10^{-5} djeluje efektom istovrsnog iona i smanjuje topljivost. Porastom koncentracije istovrsnog iona topljivost se smanjuje. Nakon određene konc. Istovrsnog iona stvaraju se uvjeti reakcije stvaranja kompleksa zbog čega topljivost raste.
- Konc. H^+ iona povećava topljivost onih taloga čiji je anionski dio konjugirana baza slabe kiseline. Konstanta ravnoteže procesa otapanja TTT određena je odnosom K_{sp} i K_a . Vrijednost konst. Veća od 10^{-4} omogućava kvantitativnost otapanja.
- Ioni metala s većim stupnjem oksidacije u pravilu grade manje topljive hidrokside od iona metala nižeg stupnja oksidacije
- Za potpunost taloženja nekog iona treba izračunati je li zaostala koncentraciju iona metala u otopini manja ili jednaka 10^{-6}

Otapanje plinova u tekućinama

- Topljivost plina u kapljevini
- Prijelaz iz tekućeg (kapljevine) u plinovito stanje – *isparavanje*
- Prijelaz iz plinovitog stanja u kapljevinu – *kondenzacija*
- Isparavanje → kondenzacija (*Destilacija*)
- Termini: *plin*, *para*
- *Plin*: tvari koje su pri sobnoj temperaturi u plinovitom stanju
- *Para*: tvari koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom ili tekućem stanju

[Toplјivost plinova u tekućini]

- Ovisi o:
 - Tlaku
 - Temperaturi
 - Prirodi plina

- 
- Topljivost plinova u vodi opisana je Henryjevim zakonom koji kaže da je *pri konstantnoj temperaturi topljivost plina u tekućini proporcionalna parcijalnom tlaku plina u atmosferi koja je u kontaktu s tekućinom.*
 - Ravnotežno stanje koje opisuje Henryjevim zakon za neki plin X može se prikazati sljedećom ravnotežom:
 - $$X(g) \rightleftharpoons X(aq)$$

Utjecaj homogenih ravnoteža na topljivost plinova

- Prethodna ravnoteža u obzir ne uzima dodatne *homogene* ravnoteže u vodi kao na primjer:
- $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- ili
- $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2(\text{aq})$
- Prema Henryjevom zakonu koncentracija otopljenog plina u vodi određena je jednačinom:

$$[\text{X}(\text{aq})] = K \cdot p(\text{X})$$

- 
- A large black left square bracket and a large yellow right square bracket are positioned at the top of the slide, with a thin yellow horizontal line spanning the width of the page between them.
- u kojoj $[X(\text{aq})]$ označava koncentraciju plina u vodi (mol L^{-1}), $p(X)$ tlak plina u kontaktnoj atmosferi (bar, 10^5 Pa) i K konstantu Henryjeva zakona ($\text{mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).
 - Konstante za neke plinove navedene su u sljedećoj tablici.

Tablica 1-1. Konstante Henry-jeva zakona za određene plinove u vodi kod 25 °C

Plin	$K, \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
O_2	$1,28 \times 10^{-3}$
CO_2	$3,38 \times 10^{-2}$
H_2	$7,90 \times 10^{-4}$
CH_4	$1,34 \times 10^{-3}$
N_2	$6,48 \times 10^{-4}$
NO	$2,0 \times 10^{-4}$
SO_2	1,2

[

Kod računanja topljivosti nekog plina u vodi valja uzeti u obzir i parcijalni tlak vodene pare u atmosferi pri zadanoj temperaturi.

$$p(\text{O}_2) = (1,0000 \text{ bar} - 0,0313 \text{ bar}) \cdot 0,2095 = 0,2029 \text{ bar}$$

$$[\text{O}_2(\text{aq})] = K \cdot p(\text{O}_2) = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{bar}^{-1} \cdot 0,2029 \text{ bar}$$

$$[\text{O}_2(\text{aq})] = 2,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

1,0000 bar – tlak atmosfere (zraka) iznad vode

0,0313 bar – parcijalni tlak vodene pare

0,2095 – množinski udio kisika u atmosferi (zraku) iznad vode

Različiti postupci odvajanja u analitičkoj kemiji – heterogene ravnoteže

- Većina analitičkih metoda nije selektivna, stoga je za određivanje analita potrebno ukloniti interferencije, u praktičnom radu često se suočava s postupcima odvajanja prije određivanja
- Odvajanje se temelji na **raspodjeli kemijske vrste od interesa (analita)** između dviju faza koje se mogu fizički razdvojiti. Ta je raspodjela ravnotežan proces karakterističan za svaku kemijsku vrstu. Kako se postupci odvajanja temelje na ravnotežnim stanjima, 100% odvajanje nikad neće biti moguće.

- 
- A large black left bracket and a yellow right bracket are positioned at the top of the slide, with a horizontal olive-green line passing between them.
- Ranije razmatrani proces taloženja iona metala u obliku hidroksida i sulfida je najstariji postupak odvajanja. U tom se procesu kemijska vrsta raspodjeljuje između čvrste (metalni hidroksid ili sulfid) i tekuće faze (**kvantitativnost taloženja!**). Od “starih”, tradicionalno korištenih, postupaka odvajanja često se koristi destilacija.
 - **Odvajanje se može ostvariti i drugim postupcima, npr. ekstrakcijom, ionskom izmjenom i kromatografijom.**
 - Sve prethodno nabrojane metode su **metode odvajanja, ne određivanja!**

Odvajanje ekstrakcijom

Vrste ekstrakcijskih postupaka

- Tri vrste ekstrakcijskih postupaka - jednostavna, iscrpna i protustrujna ekstrakcija.
- Temelje se na ravnotežama raspodjele između otapala koja se međusobno ne miješaju.

Jednostavna ekstrakcija

- Ako se koeficijenti odvajanja (K_0) odnosno koncentracijske raspodjele (R_c ili D) za dvije komponente dovoljno razlikuju, moguće je njihovo razdvajanje jednostavnom (jednokratnom ili višekratnom) ekstrakcijom. ($K_0 = ?$; $R_c = ?$)

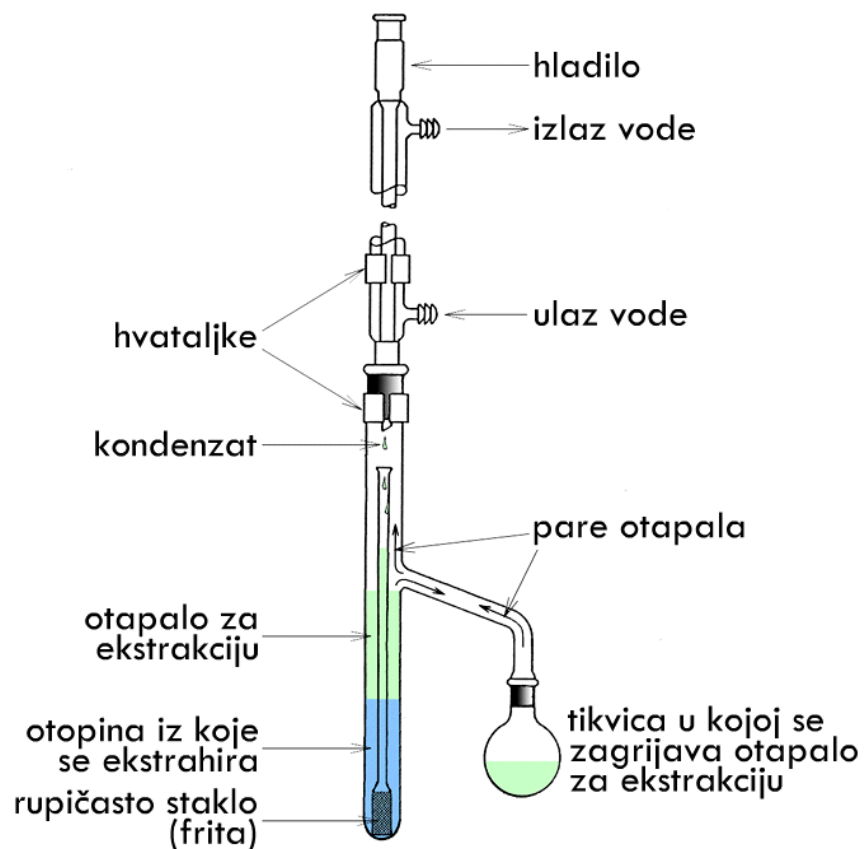
- 
- A large black left square bracket and a large yellow right square bracket are positioned at the top of the slide, with a thin yellow horizontal line spanning the width of the page between them.
- **Ravnoteža raspodjele** kemijske vrste Z između dvije faze određena je koeficijentom odvajanja (K_0) .
 - Dvije se vrste mogu razdvojiti postupkom jednostavne ekstrakcije jedino ako se njihovi koeficijenti odvajanja značajno razlikuju.
 - Za uspješnost ekstrakcije osim koeficijenta odvajanja značajna je i koncentracijska raspodjela (R_c), a ona je omjer c_1 i c_2 , gdje c_1 označava analitičku koncentraciju analita u organskoj fazi, a c_2 analitičku koncentraciju analita u vodenoj fazi.

Iscrpna ekstrakcija

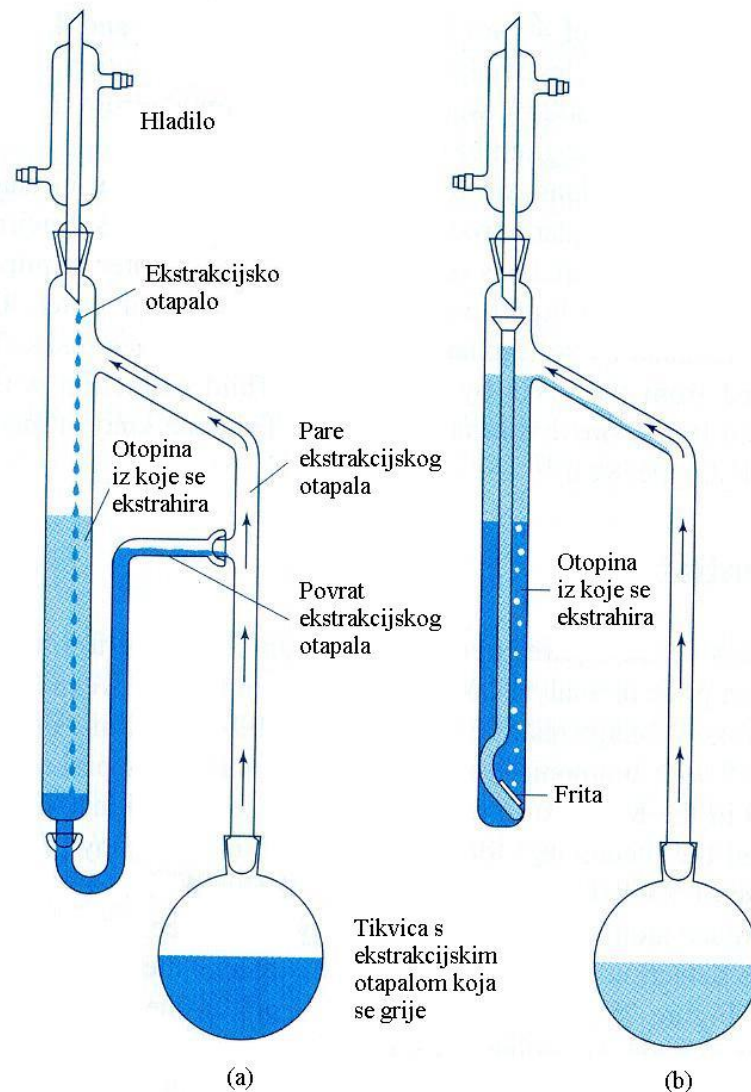
- Primjenom iscrpne ekstrakcije moguće je izdvojiti komponentu koja ima izrazito malu koncentracijsku raspodjelu.
- Moguće je razdvojiti komponente čije su koncentracijske raspodjele po iznosu male, ali dovoljno različite.
- Primjer: moguće je odvojiti komponentu čija je koncentracijska raspodjela manja od 1 ($R_c < 1$) od komponente čija se koncentracijska raspodjela približava nuli (ne teži prelasku iz jedne u drugu fazu).

- 
- A large black left bracket and a yellow right bracket are positioned at the top of the slide, with a horizontal line spanning between them.
- Iscrpna ekstrakcija se ostvaruje korištenjem aparature u kojoj se organsko otapalo automatski destilira, kondenzira i usmjeruje na neprekinuti prolaz kroz vodeni sloj.
 - Primjenom iscrpne ekstrakcije ostvaruje se učinak ekvivalentan s nekoliko stotina ekstrakcija sa svježim otapalom u vremenu kraćem od jednog sata. Za iscrpnu ekstrakciju koristi se tzv. **Soxhletov ekstraktor**.

Soxhletov ekstraktor



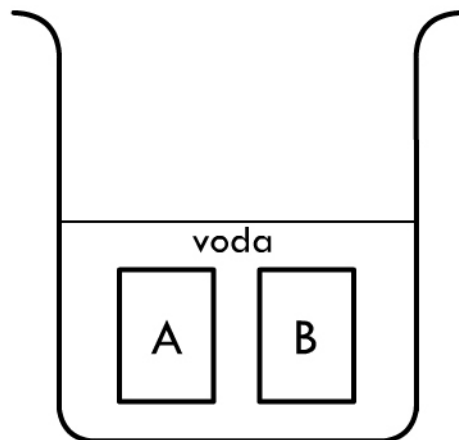
SL. 80 Soxhletov ekstraktor.



Aparatura za kontinuiranu ekstrakciju tekuće-tekuće za slučaj kada je otapalo: a) teže od otopine iz koje se ekstrahira, b) lakše od otopine iz koje se ekstrahira.

[Protustrujna ekstrakcija (Instrumentna tehnika)]

- Protustrujna ekstrakcija se ostvaruje primjenom automatskih uređaja koji omogućavaju uzastopno izvođenje stotina automatskih ekstrakcija. Korištenjem ovih instrumenata razdvajanje komponenata se odigrava po protustrujnoj shemi prilikom čega se raspodjela između svježih obroka obiju faza zbiva kroz veliki broj zasebnih stupnjeva.
- Protustrujnom ekstrakcijom moguće je razdvojiti komponente čiji se koeficijenti odvajanja neznatno razlikuju.
- Prethodno je rečeno da se svi postupci odvajanja temelje na raspodjeli kemijske vrste od interesa između dviju faza koje se mogu fizički razdvojiti. Kod ekstrakcije to je raspodjela kemijske vrste između dvaju otapala koja se ne miješaju, najčešće vode i organskog otapala. Raspodjela neke kemijske vrste između dviju faza ravnotežan je proces karakterističan za svaku kemijsku vrstu.



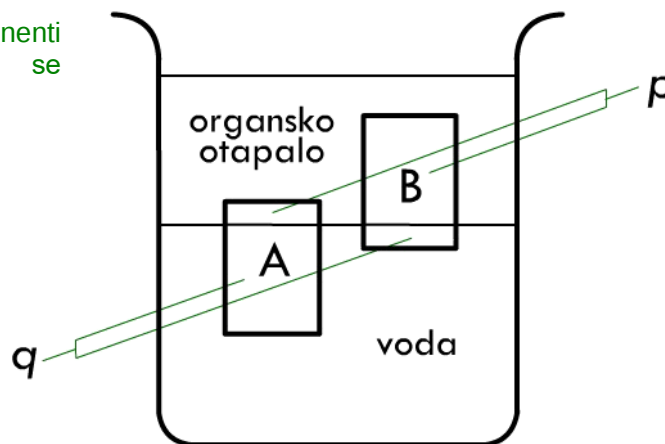
SL. 81a Čaša s otapalom u kojem se nalaze dvije komponente.

Otapalo je voda, a A i B su ilustrativno prikazane komponente odnosno u vodi otopljene supstancije.

SL. 81b Raspodjela komponenti između dvaju otapala koja se međusobno ne miješaju.

Kada se vodi doda drugo otapalo (organsko otapalo) koje se s njom fizički ne miješa i koje se od nje može razdvojiti, komponente se raspodjeljuju između dviju faza.

Komponenta B je u ovom slučaju dominantno prešla u gornju, organsku fazu, dok je komponenta A dominantno u donjoj, vodenoj fazi.



Veličine p i q označavaju udio komponente koji je prešao u organsku fazu (p) odnosno koji je zaostao u vodenoj fazi (q).

A large black left square bracket and a large yellow right square bracket are positioned at the top of the slide, with a thin yellow horizontal line between them.
$$p + q = 1$$

$$p \cdot 100 = \% \text{ ekstrakcije}$$

$$K_o = \frac{[X]_1}{[X]_2}$$

koeficijent odvajanja

$$R_c = \frac{c(X)_1}{c(X)_2}$$

koncentracijska raspodjela

*c₁ označava analitičku koncentraciju analita u organskoj fazi, a c₂ analitičku koncentraciju analita u vodenoj fazi.*²³⁶

JEDNOSTAVNA JEDNOKRATNA EKSTRAKCIJA

	Prije ← Ekstrakcija → Nakon	
Faza 1	$c(Z) = 0$ Volumen: V_1	$c(Z): c_1$ $n(Z) = c_1 \cdot V_1$
Faza 2	$c(Z): c_o$ Volumen: V_2 $n(Z) = c_o \cdot V_2$	$c(Z): c_2$ $n(Z) = c_2 \cdot V_2$

SL. 84 Prikaz množine ekstraktibilne vrste kod jednokratne ekstrakcije prije i poslije uspostavljanja ravnotežnog stanja.

- Udjeli u pojedinim fazama nakon ekstrakcije mogu se iskazati kako slijedi.

- Udio u organskoj fazi:
$$p = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_0 \cdot V_2}$$

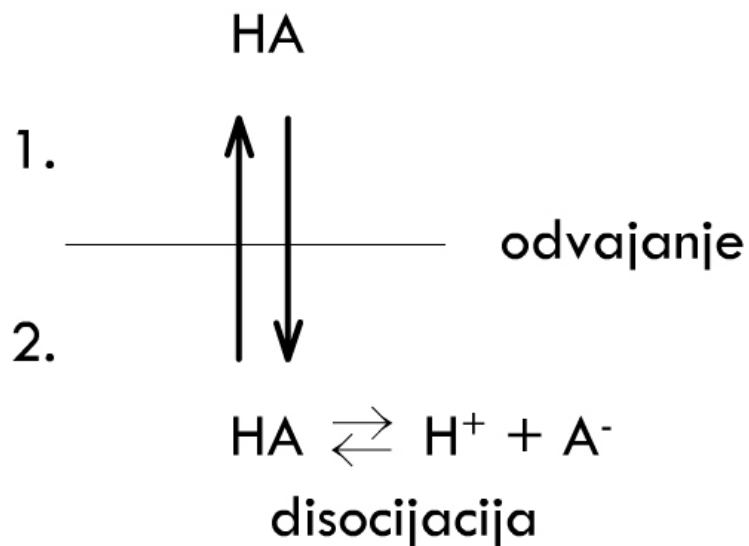
- Udio u vodenoj fazi:
$$q = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_0 \cdot V_2}$$

- Ako se omjer volumena V_1/V_2 označi s V' dobit će se:

$$p = \frac{R_c \cdot V'}{R_c \cdot V' + 1}$$

$$q = \frac{1}{R_c \cdot V' + 1}$$

Ekstrakcija slabe organske kiseline



SL. 85 Raspodjela slabe organske kiseline između dvije faze.

$$R_c = K_o$$

ako ekstraktivna vrsta ne sudjeluje u paralelnim reakcijama u jednoj ili drugoj fazi

- Slaba organska kiselina (HA) raspodjeljuje se između dvije faze. U vodenoj fazi djelomično disocira. Deprotonirani oblik kiseline nije ekstraktibilan. Stanje se može iskazati preko nekoliko konstanti. Prva je koeficijent odvajanja koji je jednak omjeru koncentracije HA u fazi 1 i koncentracije HA u fazi 2. U vodenoj otopini ravnoteža disocijacije kiseline određena je konstantom kiseline (K_a).

$$K_o = \frac{[HA]_1}{[HA]_2}$$

$$K_a = \frac{[HA]_2 [A^-]}{[HA]_2}$$

- Uspješnost ekstrakcije iskazana je koncentracijskom raspodjelom:

$$R_c = \frac{c_1}{c_2} = \frac{[HA]_1}{[HA]_2 + [A^-]_2}$$

- Kombinacijom ovih izraza dobije se:

$$R_c = \frac{K_o \cdot [H^+]_2}{[H^+]_2 + K_a}$$

- Postavlja se pitanje kako što uspješnije ekstrahirati slabu organsku kiselinu i utječe li koncentracija iona H^+ u vodenoj fazi na njenu ekstrakciju.
- Ako je konstanta disocijacije razmatrane slabe kiseline red veličine 10^{-5} ($K_a = 10^{-5}$), onda može postojati koncentracija iona H^+ u vodenoj otopini puno veća od konstante kiseline i koncentracija iona H^+ puno manja od konstante kiseline.

- Ukoliko je koncentracija iona H^+ veća od konstante kiseline (K_a) (u ovom slučaju 10^{-4} ili veća), onda je koncentracijska raspodjela (R_c) jednaka koeficijentu odvajanja.

$$[H^+] \gg K_a \quad R_c = \frac{K_o \cdot [H^+]_2}{[H^+]_2} \quad R_c = K_o$$

- Koncentracija iona H^+ može biti i manja od konstante kiseline, u tom slučaju vrijedi:

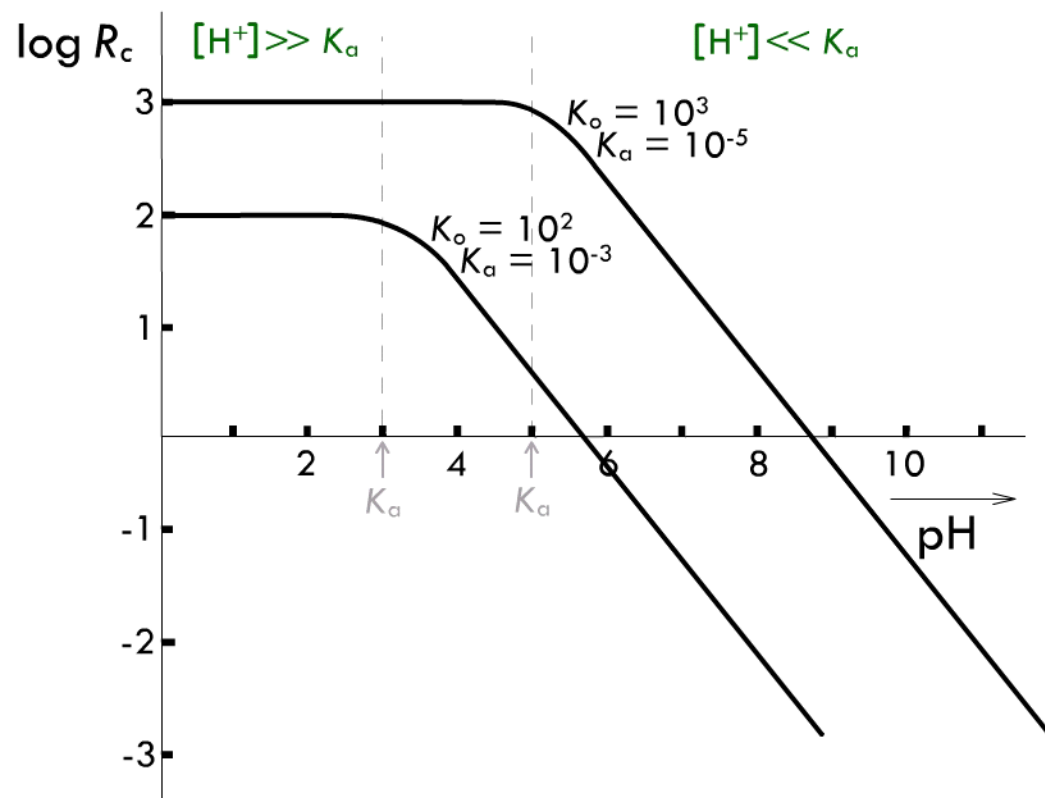
$$[H^+] \ll K_a \quad R_c = \frac{K_o \cdot [H^+]_2}{K_a}$$

$$R_c = K_o$$

$$R_c = \frac{K_o \cdot [H^+]_2}{K_a}$$

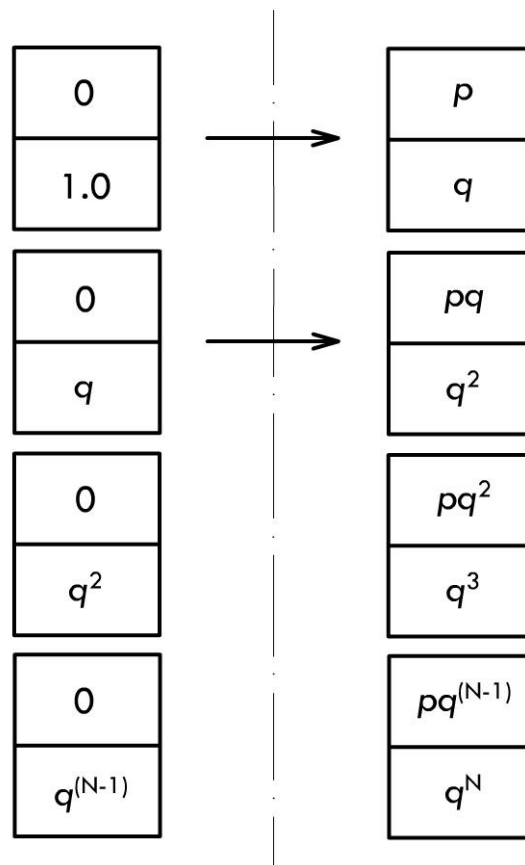
- Kada se gore navedeni izrazi logaritmiraju, dobije se:
- $\log R_c = \log K_o$
- $\log R_c = \log K_o + \log [H^+] - \log K_a$
- Budući da su koeficijent odvajanja i konstanta kiseline na zadanoj temperaturi konstantni, $\log K_o$ i $\log K_a$ prevode se u konstantu i može se pisati:

$$\log R_c = \text{konstanta} - \text{pH}$$



SL. 87 Utjecaj pH-vrijednosti vodene faze na uspješnost ekstrakcije slabe organske kiseline.

JEDNOSTAVNA VIŠEKRATNA EKSTRAKCIJA



Ilustrirani prikaz ekstrakcije s N ponovljenih istih volumena svježe organske faze

Množine i koncentracije vrste Z nakon
N ekstrakcija u pojedinim fazama

$$n(Z)_1 = p \cdot q^{N-1} \cdot c_0 \cdot V_2$$

$$n(Z)_2 = q^N \cdot c_0 \cdot V_2$$

$$c_1 = \frac{p \cdot q^{N-1} \cdot c_0 \cdot V_2}{V_1} = \frac{p \cdot q^{N-1} \cdot c_0}{V'}$$

$$c_2 = \frac{q^N \cdot c_0 \cdot \cancel{V_2}}{\cancel{V_2}} = q^N \cdot c_0$$



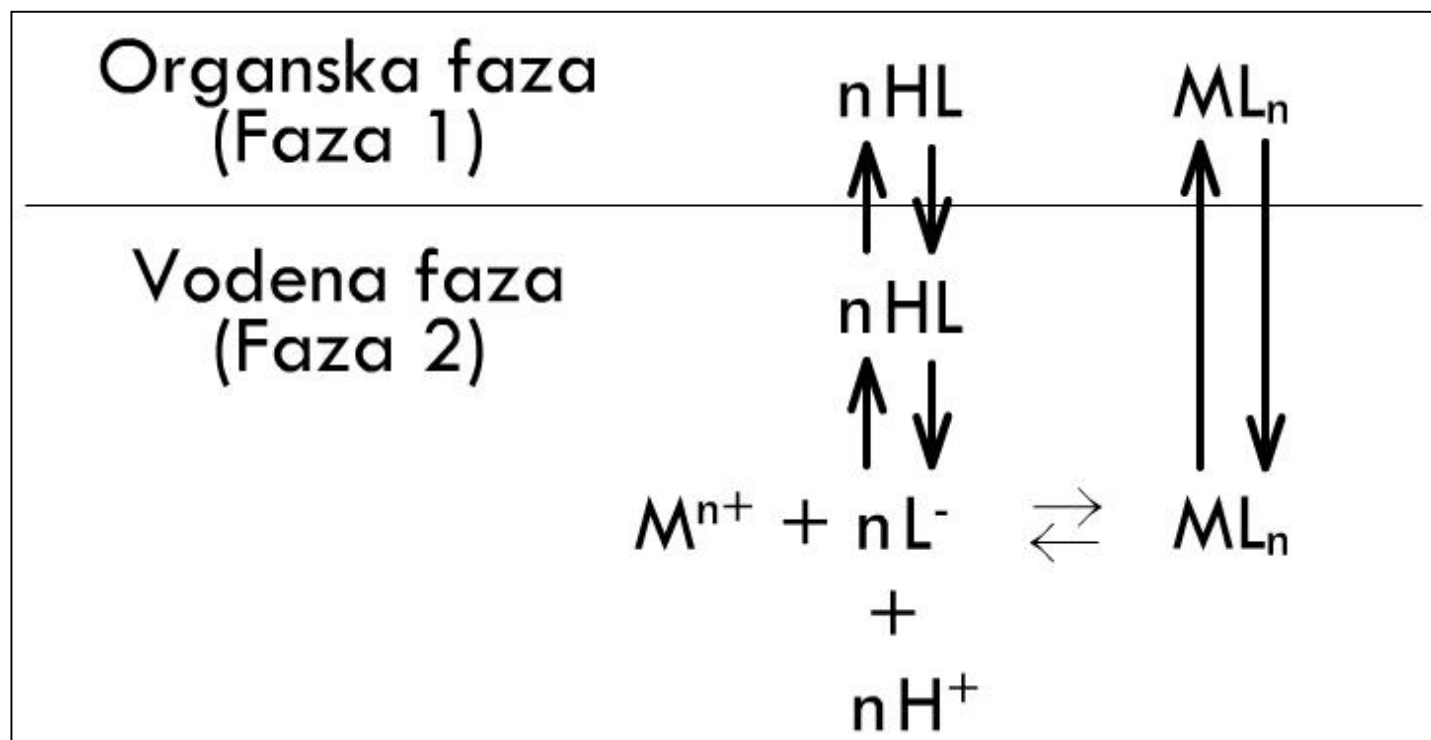
[Ukupna množina ekstrahirane vrste Z nakon N-ekstrakcija

$$n(Z) = (p + pq + pq^2 + \dots + pq^{N-1}) \cdot c_0 \cdot V_2$$

ili

$$n(Z) = (1 - q^N) \cdot c_0 \cdot V_2$$

EKSTRAKCIJA IONA METALA S ORGANSKIM OTAPALOM KOJE SADRŽI KOMPLEKSIRAJUĆI REAGENS (LIGAND)



Ravnotežna stanja kod ekstrakcije iona metala s organskim otapalom koje sadrži kompleksirajući reagens (anionski dio monoprotonske kis.).²⁴⁸

Ukupno ravnotežno stanje u ekstrakcijskom sustavu kontroliraju sljedeće značajke

$$K_o(\text{HL}) = \frac{[\text{HL}]_1}{[\text{HL}]_2}$$

$$K_a(\text{HL}) = \frac{[\text{L}^-]_2 [\text{H}^+]_2}{[\text{HL}]_2}$$

$$K_o(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]_1}{[\text{ML}_n]_2}$$

$$K_f(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]_2}{[\text{M}^{n+}]_2 [\text{L}^-]_2^n}$$

$$R_c = \frac{c(\text{M})_1}{c(\text{M})_2}$$

Ukoliko se zanemare kompleksi s brojem liganada manjim i većim od n , dobije se:

$$R_c = \frac{[\text{ML}_n]_1}{[\text{M}^{n+}]_2 + [\text{ML}_n]_2}$$

Ako ML_n značajno teži prelasku u organsku fazu njegova koncentracija u vodenoj fazi se može zanemariti:

- U tom slučaju vrijedi
 - Kombinacijom izraza može se dobiti
 - Konačno
-
- U posljednjem izrazu sve su **konstante** osim dviju eksperimentalnih veličina. Ako se sve konstante objedine u **uvjetnu konstantu ekstrakcije** (K'_{ekstr}) dobiva se:

$$R_c \cong \frac{[ML_n]_1}{[M^{n+}]_2}$$

$$R_c = K_o(ML_n) \cdot K_f \cdot [L^-]_2$$

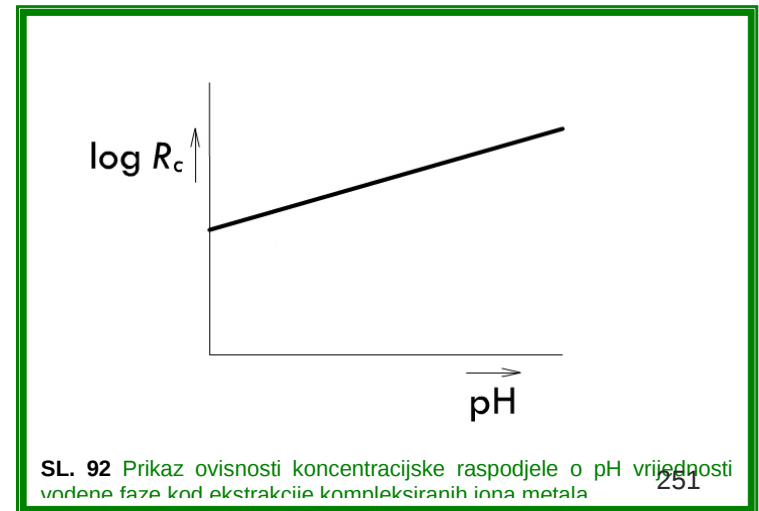
$$R_c = \frac{K_o(ML_n) \cdot K_f \cdot K_a^n \cdot [HL]_1^n}{K_o^n(HL) \cdot [H^+]_2^n}$$

$$R_c = K'_{\text{ekstr}} \frac{[HL]_1^n}{[H^+]_2^n}$$

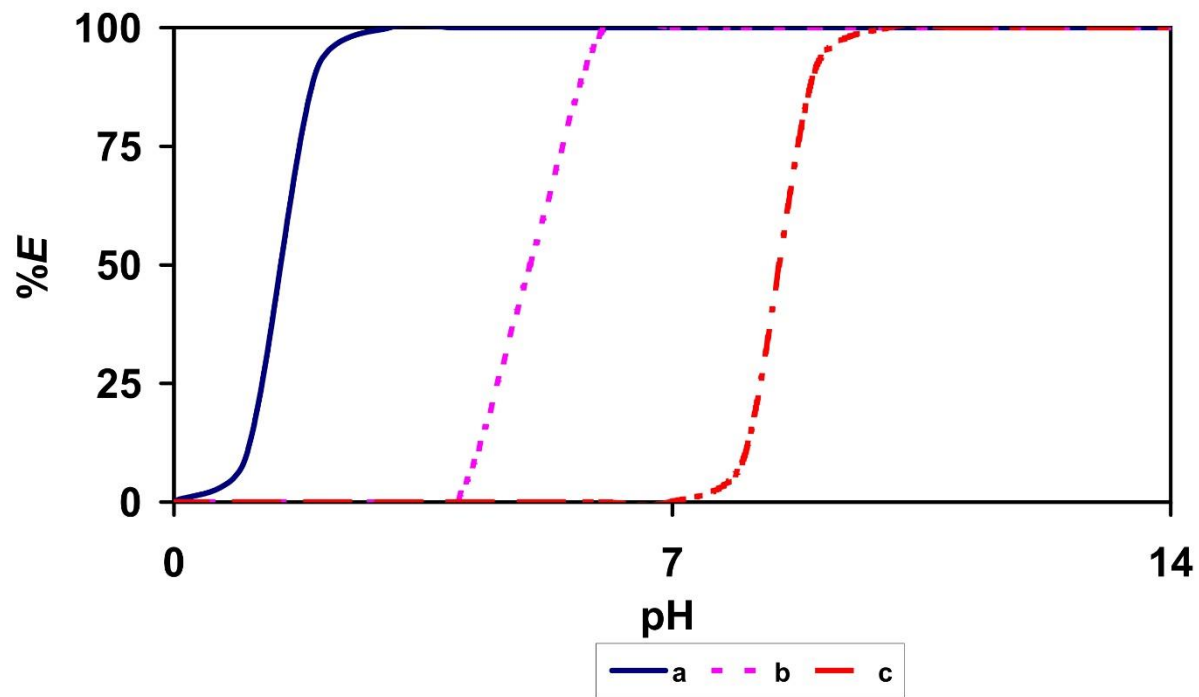
- Logaritmiranjem posljednjeg izraza dobije se
- Ako je $[HL]_1$ tijekom eksperimenta konstantna
- Grafička ovisnost ekstrakcije o pH vodene faze

$$\log R_c = \log K'_{\text{ekstr}} + n \cdot \log [HL]_1 - n \cdot \log [H^+]_2$$

$$\log R_c = n \cdot \text{pH} + \text{konstanta}$$



Ovisnost postotka ekstrakcije o pH i K_a



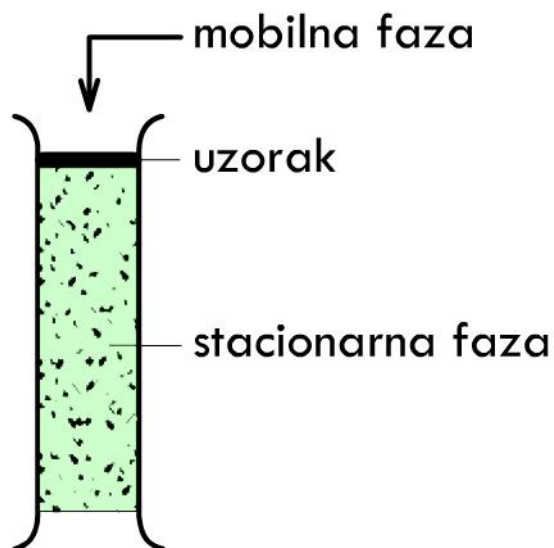
KROMATOGRAFSKE METODE

KARAKTERISTIKE I PODJELA KROMATOGRAFSKIH TEHNIKA

- Prve kromatografske eksperimente (kromatografija – “ispis bojama”) izveo je ruski botaničar i biokemičar M. Cvet 1901.-1906.
- U cjevčicu je bio stavljen smrvljeni vapnenac (CaCO_3) i kroz njega propuštena eterska otopina biljnog pigmenta. Daljnjim dodavanjem otapala (etera) komponente iz smjese su se razdvojile kroz kolonu i obojale je.
- Rezultati Cvetovih istraživanja dočekan su isprva sa sumnjom, a počeli su se primjenjivati tek nakon 1940. godine. Njegova je zasluga što je utemeljio kromatografiju, fizikalno-kemijsku tehniku za analitička i preparativna odjeljivanja sastojaka smjese.

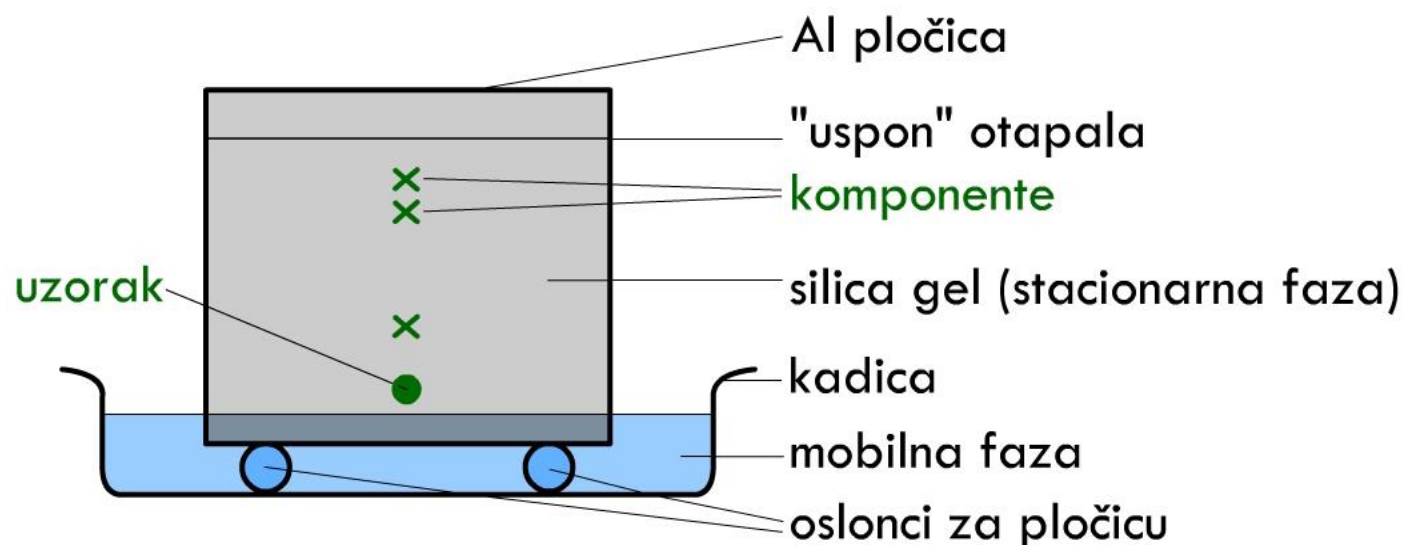
Kod svih kromatografskih metoda postoji nepokretna ili stacionarna faza i pokretna ili mobilna faza. Komponente i smjese razdvajaju se na temelju njihovog većeg ili manjeg afiniteta prema stacionarnoj fazi.

- Kromatografske se metode u osnovi dijele na kolonsku (u literaturi: “kromatografija na koloni”) i plošnu kromatografiju.
- Kod kolonske kromatografije (primjer su HPLC i plinska kromatografija) stacionarna ili nepokretna faza se drži u uskoj cjevčici, a mobilna ili pokretna faza se potiskuje kroz cjevčicu djelovanjem gravitacije ili povećanog tlaka preko crpke (najčešći slučaj).



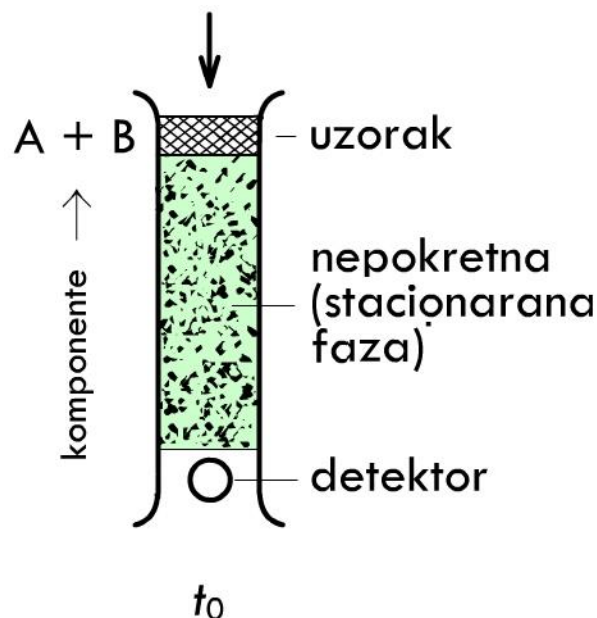
- Uzorak se dodaje na vrh kolone, a može biti u čvrstom ili tekućem stanju. Ukoliko je u čvrstom stanju, mora biti topljiv u mobilnoj fazi (u ionskoj izmjeni mobilna faza sadrži uzorak; ovdje to nije slučaj!). Brzina kojom mobilna faza raznosi uzorak se razlikuje i to je osnov njihovog odvajanja.

Kod plošne kromatografije (primjer su papirna i tankoslojna kromatografija) stacionarna ili nepokretna faza smještena je na ravnu podlogu



KROMATOGRAFIJA ELUIRANJEM (ISPIRANJEM)

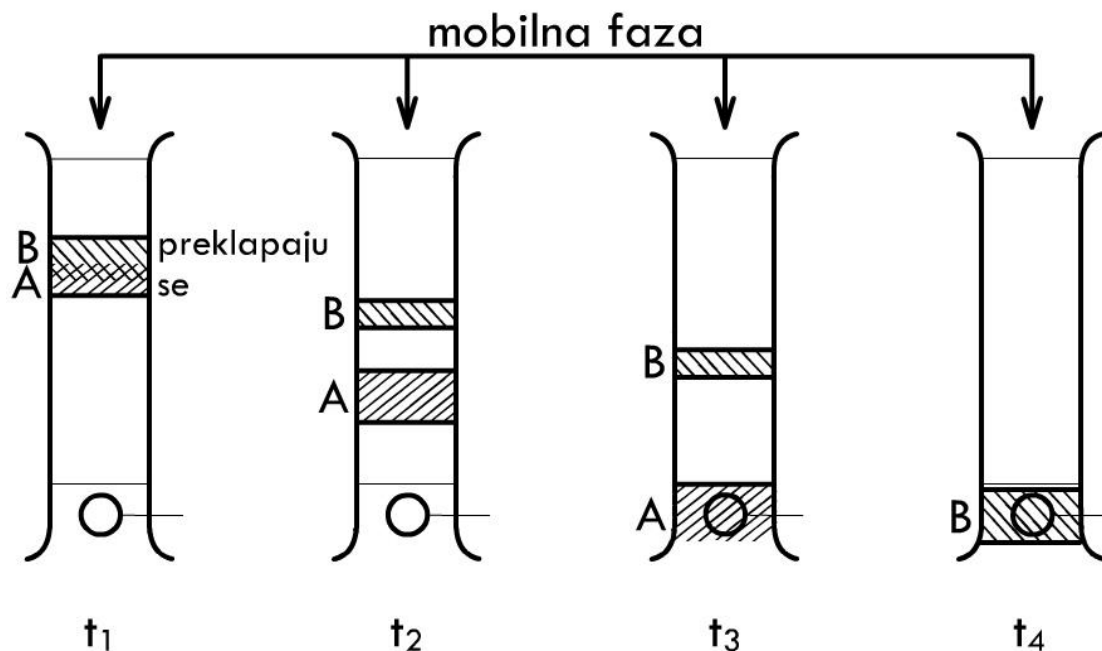
Prvi kromatografski eksperiment zapravo je bila kromatografija eluiranjem!



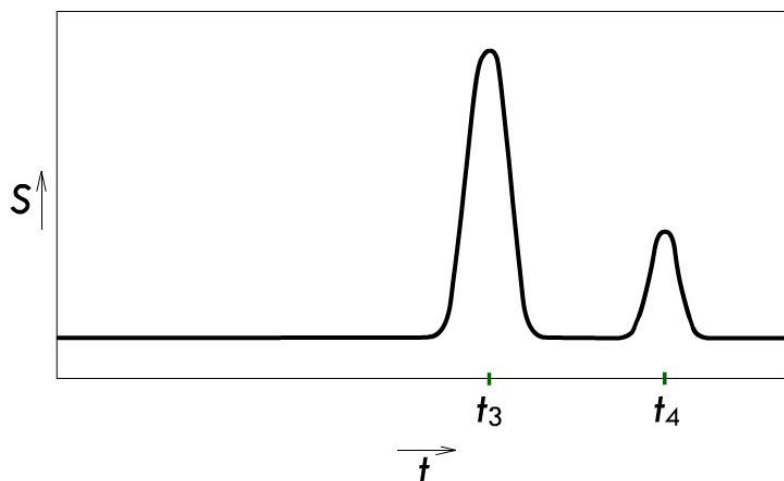
- a) Dodavanje dvokomponentnog uzorka na vrh kolone.
- Kolona je punjena stacionarnom fazom - sitnim česticama određenog sastava. Uzorak je sastavljen od dvije komponente, A i B.
- Uzorak koji je u tekućoj fazi dodaje se na vrh kolone u vremenu t_0 .

b) Razdvajanje komponenata.

Konstantnim dodavanjem mobilne faze koja ispire uzorak u vremenu $t_1 - t_4$ postiže se razdvajanje komponenata. Komponenta A u ovom slučaju brže prolazi kroz kolonu jer se komponenta B jače veže uz čvrstu fazu i sporije putuje. Kako komponenta A brže prolazi kroz kolonu, dolazi na detektor u vremenu t_3 , a komponenta B u vremenu t_4 .

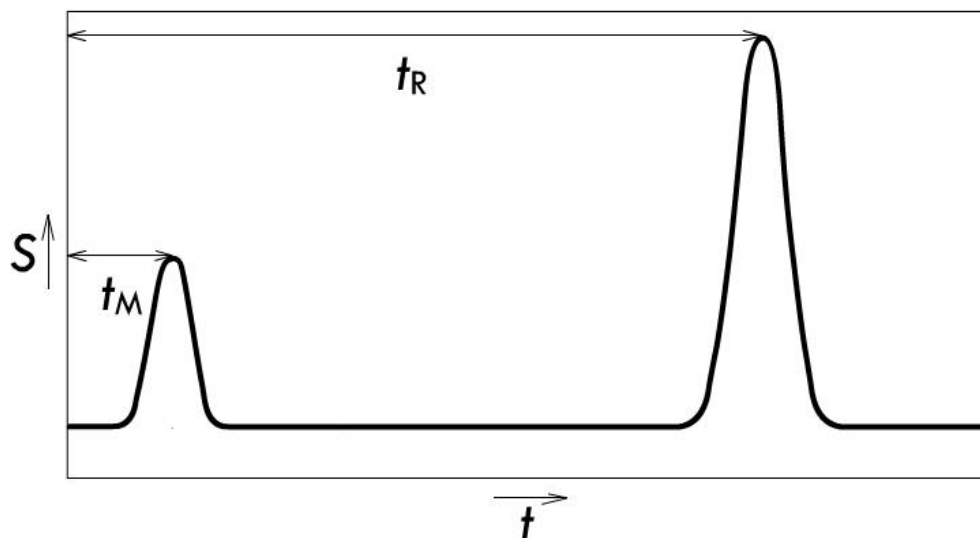


Karakteristika kromatografske metode je zbrojni vremenski signal!



- Grafički prikaz odnosa signala i vremena za dvokomponentni uzorak čije je razdvajanje prikazano na prethodnoj slici.
- U vremenu t_0 , t_1 i t_2 na detektoru nema ničega. Signal se registrira tek u vremenu t_3 . Teoretski, komponente A u vremenu t_3 ima i iznad i ispod detektora, ali je glavnina na detektoru, pa zato na ovom mjestu nije “štap”, već “brijeg”.

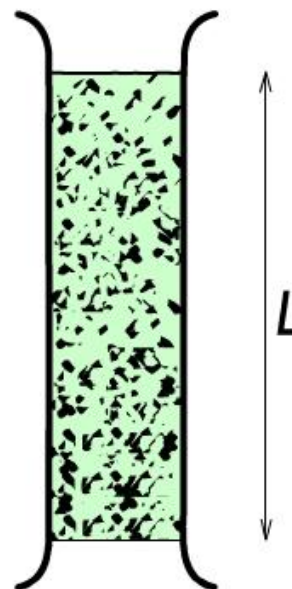
ZAPIS KOD KROMATOGRAFIJE - KROMATOGRAM



Kromatogram za uzorak koji sadrži jednu komponentu

[Brzine komponenti i otapala]

$$\bar{v} = \frac{L}{t_r}$$



$$u = \frac{L}{t_m}$$

Prosječna linearna brzina gibanja komponente v

L duljina punila u koloni

t_r vrijeme zadržavanja

t_m vrijeme koje je potrebno da tvar koju kolona ne zadržava stigne do detektora (mrtvo vrijeme)

U prosječna linearna brzina gibanja molekula mobilne faze

BRZINA KOMPONENTE I KOEFIČIJENT RASPODJELE

*K. ravnoteže/ omjer raspodjele ili koeficijent raspodjele
cs molarna analitička konc. Sastojaka u stacionarnoj a cm u
mobilnoj fazzi*

$$\bar{v} = u \cdot \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

$$\bar{v} = u \cdot \frac{n_m}{n_m + n_s}$$

$$\bar{v} = u \cdot \frac{c_m \cdot V_m}{c_m \cdot V_m + c_s \cdot V_s}$$

$$\bar{v} = u \cdot \frac{1}{1 + \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m}}$$

$$\left\{ K = \frac{c_s}{c_m} \right\}$$

$$\bar{v} = u \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \frac{V_s}{V_m}}$$

BRZINA GIBANJA KOMPONENTE I FAKTOR KAPACITETA

- Za neku komponentu A faktor kapaciteta bit će k'_A . (K_A omjer raspodjele za analit)
- Faktor kapaciteta može se iskazati preko eksperimentalnih veličina (onoga što se može zabilježiti eksperimentalnim radom).

$$k'_A = K_A \cdot \frac{V_s}{V_m}$$

$$\bar{v} = u \cdot \frac{1}{1 + k'_A}$$

$$\bar{v} = \frac{L}{t_r}$$

$$u = \frac{L}{t_m}$$

- Faktor kapaciteta može se dobiti na temelju zapisa na kromatogramu.
- Faktor kapaciteta za pojedinu komponentu pogodan je kada je između 1 i 5. Ako je vrijednost manja od 1, komponenta brzo prolazi kroz kolonu, pa je vrijeme zadržavanja teško odrediti. Ako je faktor kapaciteta mnogo velik (20-30), onda je eksperiment jako spor.

$$\bar{V} = u \cdot \frac{1}{1 + k'_A}$$

$$\frac{L}{t_r} = \frac{L}{t_m} \cdot \frac{1}{1 + k'_A}$$

$$k'_A = \frac{(t_r)_A - t_m}{t_m}$$

DIFERENCIJALNE BRZINE GIBANJA –

FAKTOR SELEKTIVNOSTI (koeficijent selektivnosti α)

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A}$$

K_B je omjer raspodjele za snažnije zadržan analit B a K_A za slabije zadržan, odnosno brže eluiran analit; uvijek veći od 1)=

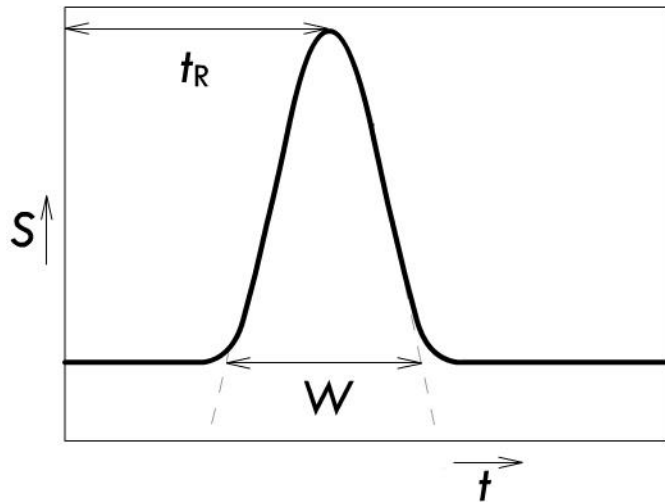
$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A}$$

Odnos koeficijenta selektivnosti i faktora kapaciteta za dva analita

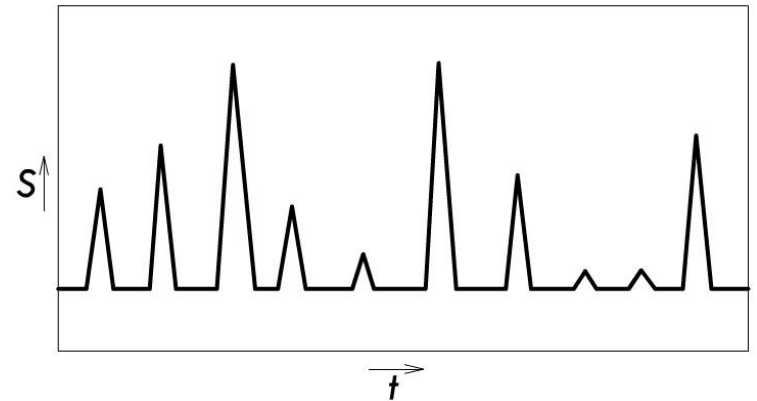
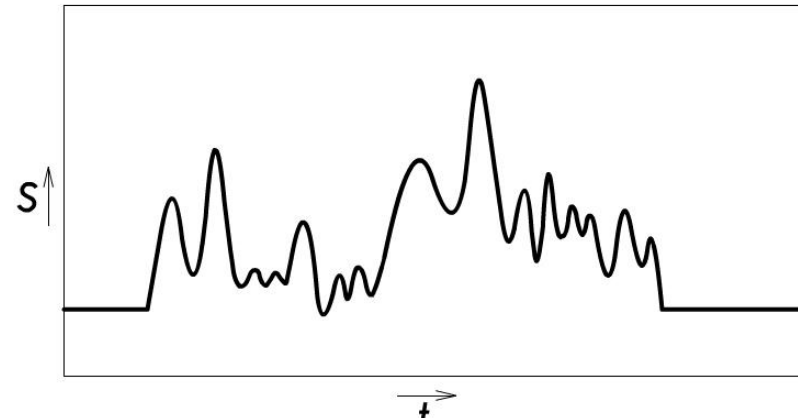
$$\alpha = \frac{\frac{(t_r)_B - t_m}{t_m}}{\frac{(t_r)_A - t_m}{t_m}} = \frac{(t_r)_B - t_m}{(t_r)_A - t_m}$$

DJELOTVORNOST ODVAJANJA U/NA KOLONI (KVANTITATIVNA DEFINICIJA)

$$N = \frac{L}{H}$$



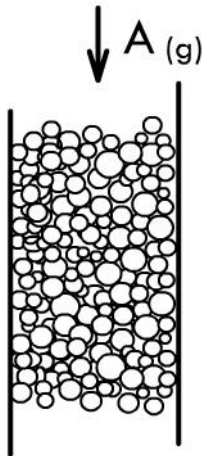
$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_r}{W} \right)^2$$



SUVREMENE KROMATOGRAFSKE METODE

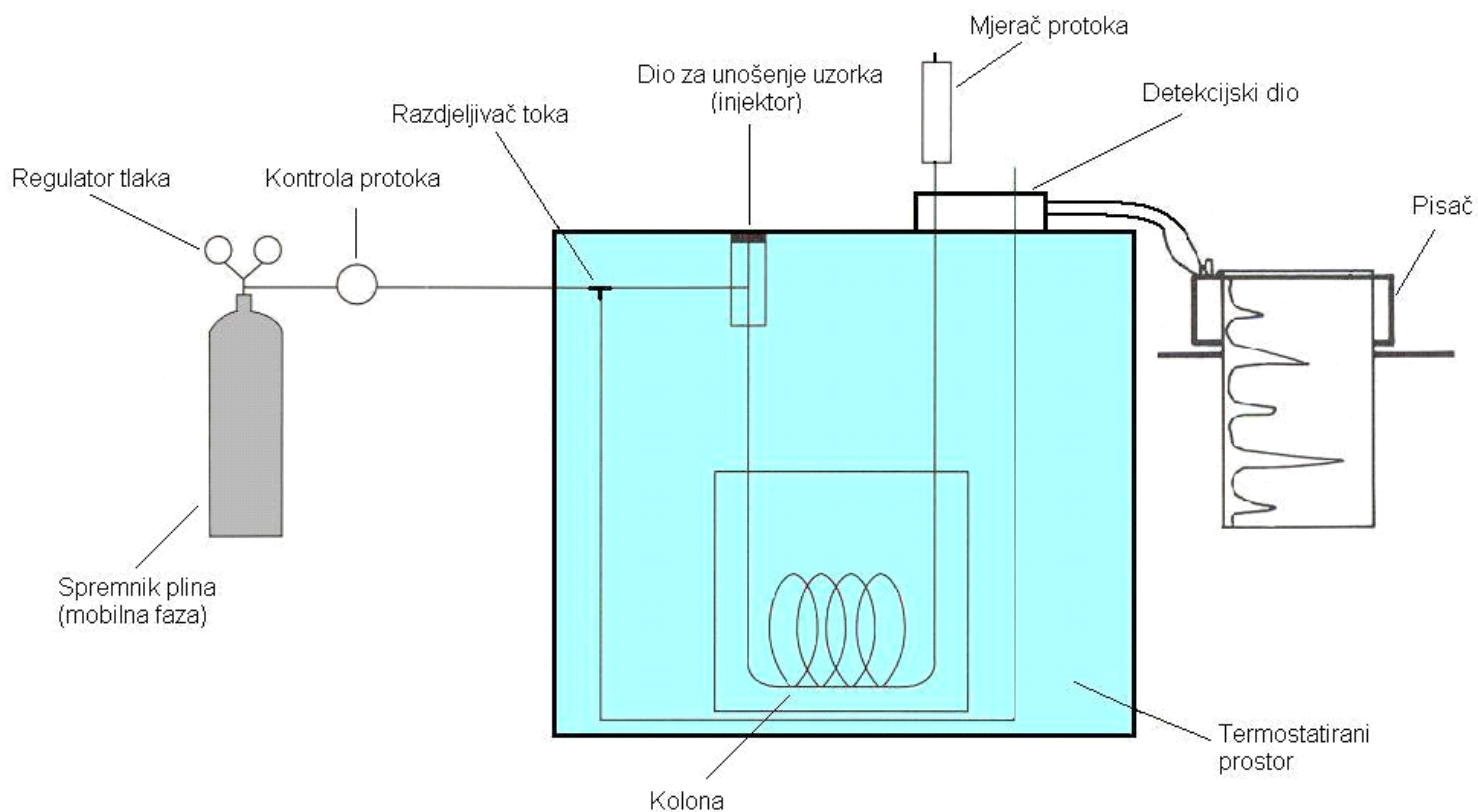
- Suvremene kromatografske metode su plinska kromatografija, tekućinska kromatografija i kromatografija na bazi izmjenjivača iona.
- Kod plinske kromatografije mobilna faza je plin.
- Kada je stacionarna faza kruta, čestice mogu biti namočene otapalom, pa se ravnotežno stanje uspostavlja na granici tekućeg i plinovitog.
- Kod plinske kromatografije mobilna faza je plin, a stacionarna faza je čvrsta ili tekuća faza (ovisno o tome razlikujemo punjenu i kapilarnu kolonu). Ako je stacionarna faza tekuća, tekućina ne smije biti hlapljiva na radnoj temperaturi kromatografa. Uzorak za analizu mora biti u tekućem ili plinovitom stanju, ali u fazi eksperimenta uvijek mora biti preveden u plinovito stanje, tj. na radnoj temperaturi kromatografa mora biti u plinovitom stanju.

Uvećani segmenti kolona

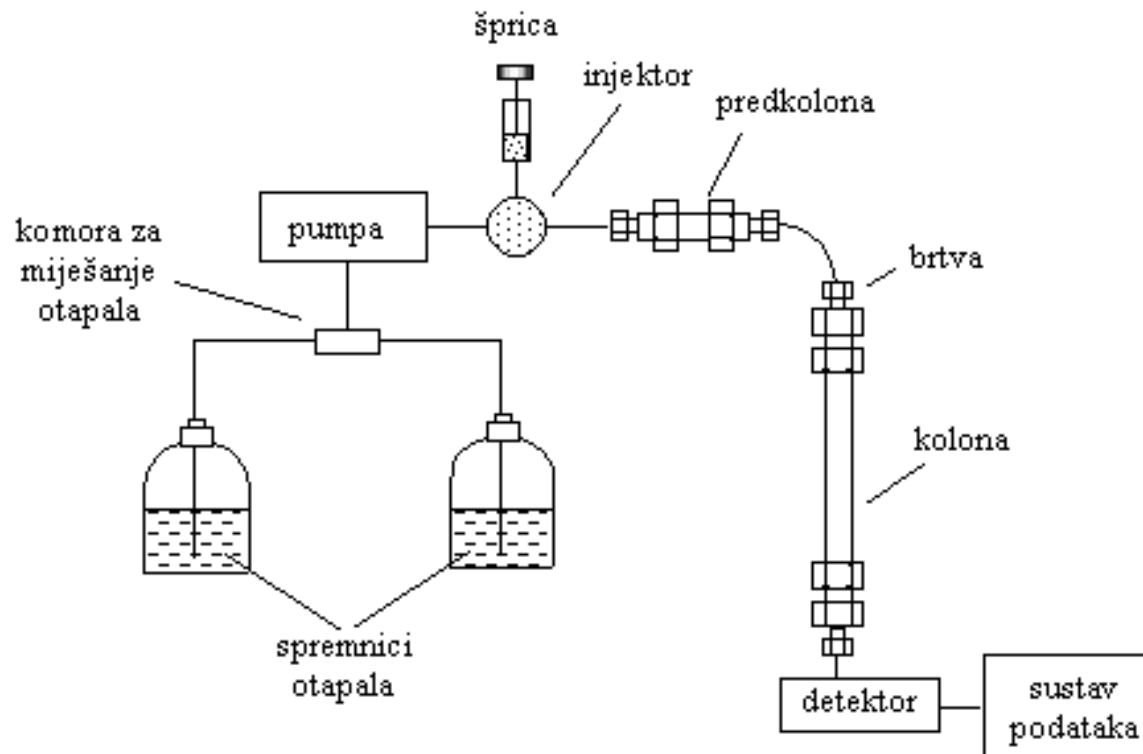


- Uvećani segment punjene kolone. Unutarnji promjer 2 – 4 mm. Duljina 2 – 3 m.
- Uzorak s analitom je u plinovitom stanju.
- Kada je stacionarna faza kruta, čestice mogu biti namočene otapalom, pa se ravnotežno stanje uspostavlja na granici tekućeg i plinovitog.
- Uvećani segment kapilarne kolone. Unutarnji promjer $\sim 0,3$ mm.

Shematski prikaz plinske kromatografije

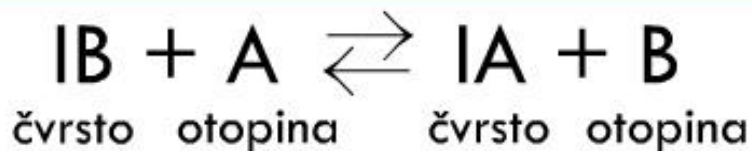


Shematski prikaz tekućinske kromatografije
Uzorak se injektira u kolonu punjenu krutim česticama.
Komponenta A u ovom slučaju prva dolazi na detektor.



ODVAJANJE IONSKOM IZMJENOM

- Osim ekstrakcijom, odvajanje vrste od interesa iz (otopine) uzorka može se ostvariti i uz pomoć ionskih izmjenjivača ili odvajanjem ionskom izmjenom.
- Ionski izmjenjivači su u vodi netopljive supstancije, prirodne ili sintetizirane, koje imaju osobinu ione iz svoje strukture zamjeniti s ionima iz otopine s kojom su u kontaktu. Odvajanje ionskom izmjenom je proces kod kojeg se ioni smješteni u strukturi netopljive čvrste faze izmjenjuju s ionima iz otopine koja je dovedena u kontakt sa čvrstom fazom. Taj se proces može prikazati:

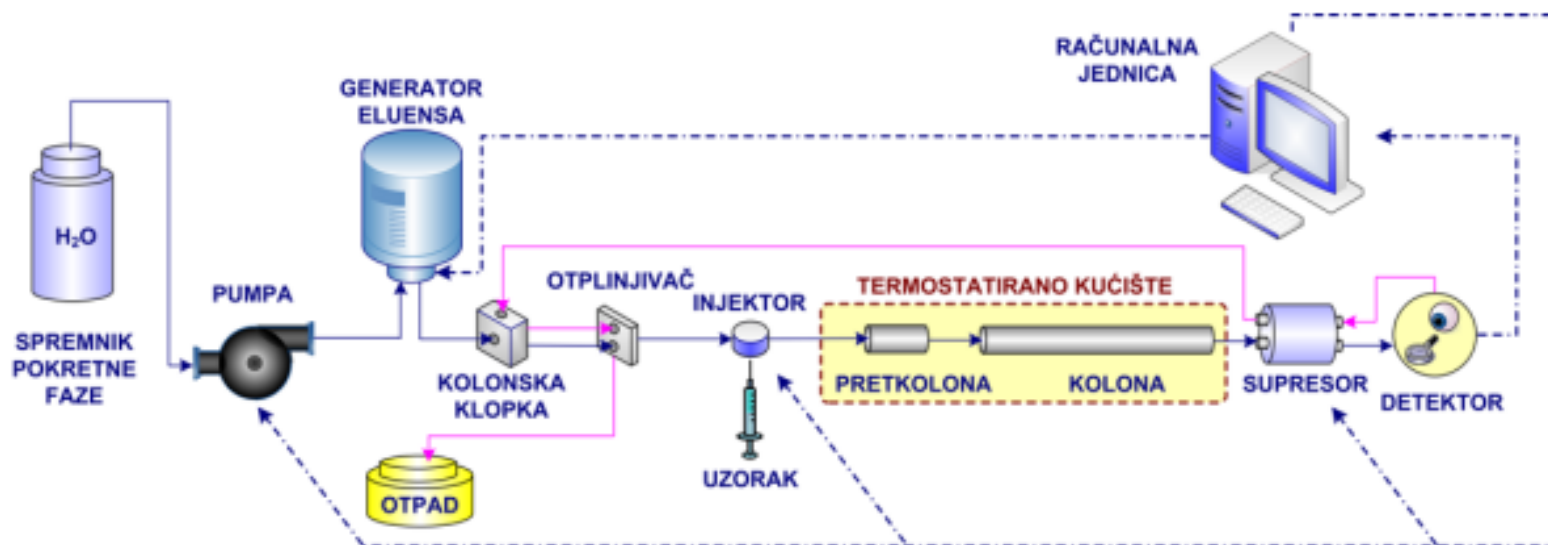


U prethodnom su prikazu A i B ioni u otopini, a IB i IA isti ioni u čvrstoj fazi. Proces je reverzibilan, što znači da se ioni koji su se jednom vezali na čvrstu fazu mogu ponovo iz nje osloboditi.

- Afinitet izmjenjivača iona prema pojedinom ionu iz otopine može se iskazati preko konstante ravnoteže:

$$K = \frac{c(A) \cdot [B]}{c(B) \cdot [A]}$$

- gdje $c(A)$ odnosno $c(B)$ označava koncentraciju iona u izmjenjivaču, a $[A]$ i $[B]$ koncentraciju slobodnog iona u otopini. Što je konstanta ravnoteže veća, veći je afinitet izmjenjivača iona prema dotičnoj kemijskoj vrsti.



Shematski prikaz ionskog izmjenjivača

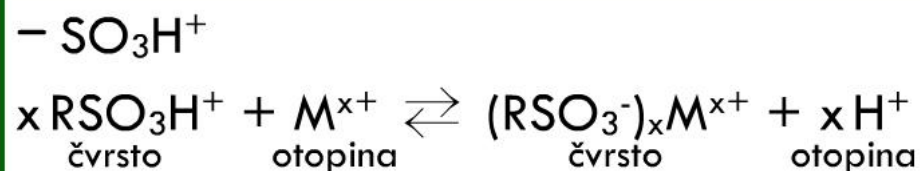


- U kolonu u koju je stavljen ionski izmjenjivač (čvrsta faza) dodaje se otopina uzorka.
- Željeni ioni iz uzorka (npr. kalcijevi, magnezijevi, karbonatni, ...) prolaze kroz kolonu i vežu se na strukturu ionskog izmjenjivača; dolazi do razmjene iona.
- U drugoj se fazi vezani ioni s ionskog izmjenjivača mogu prevesti u otopinu čime se postiže ciljano izdvajanje iona iz otopine uzorka.

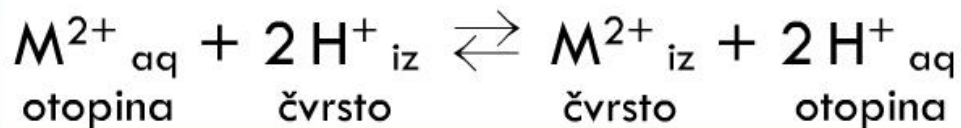
- 
- A large black left square bracket and a yellow right square bracket are positioned at the top of the slide, with a thin yellow horizontal line spanning the width of the page between them.
- Kod ionske se izmjene uvijek postiže elektroneutralnost. To znači da se ista količina bilo pozitivnog bilo negativnog naboja veže odnosno otpušta iz ionskog izmjenjivača.
 - Ionski izmjenjivači svoju osobinu temelje na funkcionalnim skupinama. S obzirom na funkcionalne skupine koje imaju u strukturi, ionski izmjenjivači mogu biti kationski i anionski, i to: jako kiseli ili jako bazični, slabo kiseli ili slabo bazični.

- 
- A large black left square bracket and a large yellow right square bracket are positioned at the top of the slide, with a thin yellow horizontal line spanning the width of the page between them.
- Ako se u strukturi ionskog izmjenjivača nalaze i kisele i bazične funkcionalne skupine govorimo o amfoternom ili bipolarnom izmjenjivaču iona.
 - Funkcioniranje ionskih izmjenjivača može se pojasniti na primjeru ugradnje kationske vrste u strukturu jako kisele čvrste faze (jako kiselog ionskog izmjenjivača).
 - Kiseli ionski izmjenjivači imaju sulfonske kisele grupe, $-\text{SO}_3 \text{H}^+$. Ovakvih je skupina u strukturi čvrste faze jako puno. Ako su u otopini uzorka prisutni primjerice M^{x+} , A^{x-} , ... kiselí će ionski izmjenjivač vezati kationske vrste.

- To se može ilustrirati kako slijedi:



- gdje x u $x \text{ RSO}_3\text{H}^+$ označava broj sulfonskih grupa koje su vezane na radikal R.
- Važno je napomenuti da se neće svi ioni metala vezati; to ovisi o jačini veze!
- Ion-izmjenjivačka ravnoteža koja se uspostavlja može se ilustrirati nešto općenitije i jednostavnije.



- Dat je uopćeni pojednostavljeni prikaz ravnoteže koja se uspostavlja na granicama jako kiselog ionskog izmjenjivača.
Ukoliko nije u nekom drugom spoju, ion metala u vodenoj otopini oko sebe vezuje molekule vode pa kažemo da je u akvatiziranom stanju. $\text{M}^{2+}_{\text{aq}}$ označava metalne ione u otopini; H^{+}_{iz} je izmjenjivač.
- $\rightleftharpoons$ označava ravnotežnu reakciju.
- $\text{M}^{2+}_{\text{iz}}$ su ioni metala u izmjenjivaču, a H^{+}_{aq} zapravo su hidronijevi ioni (H_3O^{+}).
- Valja napomenuti da je do sada bila riječ samo o kationskim izmjenjivačima (vežu se kationi iz otopine, a u otopinu ulaze ioni H^{+} , tj. H_3O^{+}).

Ako se na posljednju ravnotežu primjeni zakon o djelovanju masa, dobije se:

$$K = \frac{[M_{\text{izmjenjivač}}^{2+}][H_{\text{aq}}^+]^2}{[M_{\text{aq}}^{2+}][H_{\text{izmjenjivač}}^+]^2}$$

- K je konstanta ravnoteže i govori hoće li se M^{2+} vezati na ionski izmjenjivač ili ne. Ako je konstanta dovoljno velika, željeni će se ion iz otopine uzorka vezati na ionski izmjenjivač što je bit izdvajanja.
- U praktičnoj se primjeni ionska izmjena odvija u uvjetima kada je jedan ion dominantan u obje faze.

Svježi ionski izmjenjivač zadovoljava kriterij da je koncentracija iona H^+ u izmjenjivaču puno veća od koncentracije iona M^{2+} u izmjenjivaču!

$$\left[H^+_{\text{izmjenjivač}} \right] \square \left[M^{2+}_{\text{izmjenjivač}} \right]$$

- U kiseloj otopini uzorka koncentracija iona H^+ puno je veća od koncentracije iona M^{2+} :

$$\left[H^+_{\text{aq}} \right] \square \left[M^{2+}_{\text{aq}} \right]$$

Kad je ionski izmjenjivač svjež, koncentracija iona H^+ u njemu je maksimalna, a koncentracija iona metala teži ili je prihvatljivo jednaka nuli.

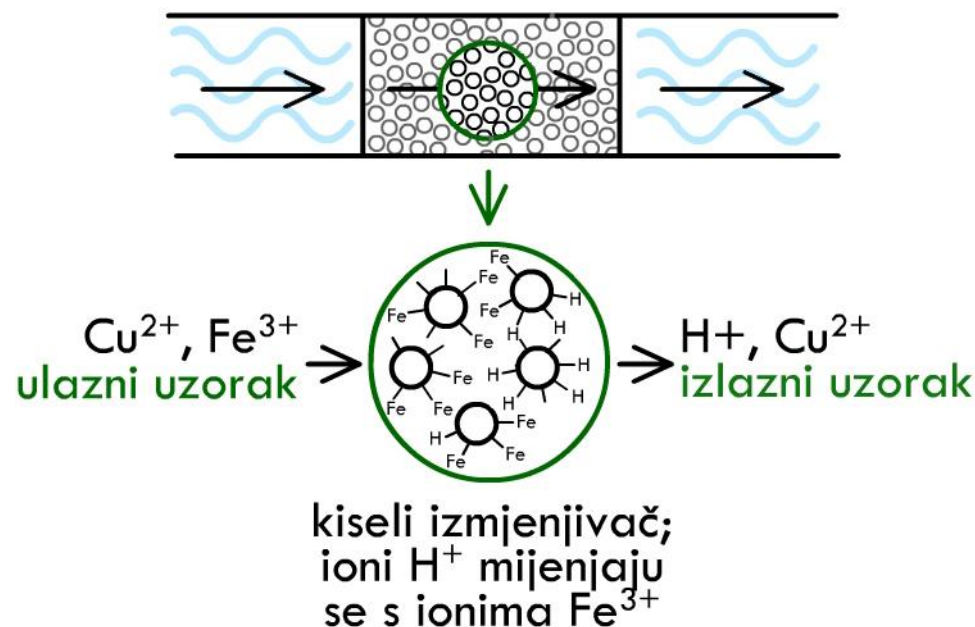
- Polazeći od pretpostavljenog (gornjih koncentracija), koncentracija iona H^+ je u obje faze (čvrstoj i tekućoj) prihvatljivo konstantna, pa iz:

$$K = \frac{[M_{\text{izmjenjivač}}^{2+}][H_{\text{aq}}^+]^2}{[M_{\text{aq}}^{2+}][H_{\text{izmjenjivač}}^+]^2} \quad \text{dobiva se:} \quad \frac{[M_{\text{izmjenjivač}}^{2+}]}{[M_{\text{aq}}^{2+}]} = K \frac{[H_{\text{izmjenjivač}}^+]^2}{[H_{\text{aq}}^+]^2} = K_o.$$

- Posljednji je izraz analogan koeficijentu odvajanja kod ekstrakcijske ravnoteže. Valja naglasiti da K_o u posljednjem izrazu predstavlja afinitet smole prema ionima metala M^{2+} u odnosu na drugi ion koji sudjeluje u ravnoteži, a to je ion H^+ .

Različiti ioni metala mogu se razdvojiti ionskom izmjenom ako imaju različite (dovoljno različite) koeficijente odvajanja.

Shematski prikaz razdvajanja iona metala primjenom kromatografije na bazi izmjenjivača iona.



U prvom se koraku iz otopine uzorka vežu ioni Fe^{3+} .
U sljedećem se koraku ti ioni oslobađaju, pa zbog toga
putuju sporije od iona Cu^{2+} .