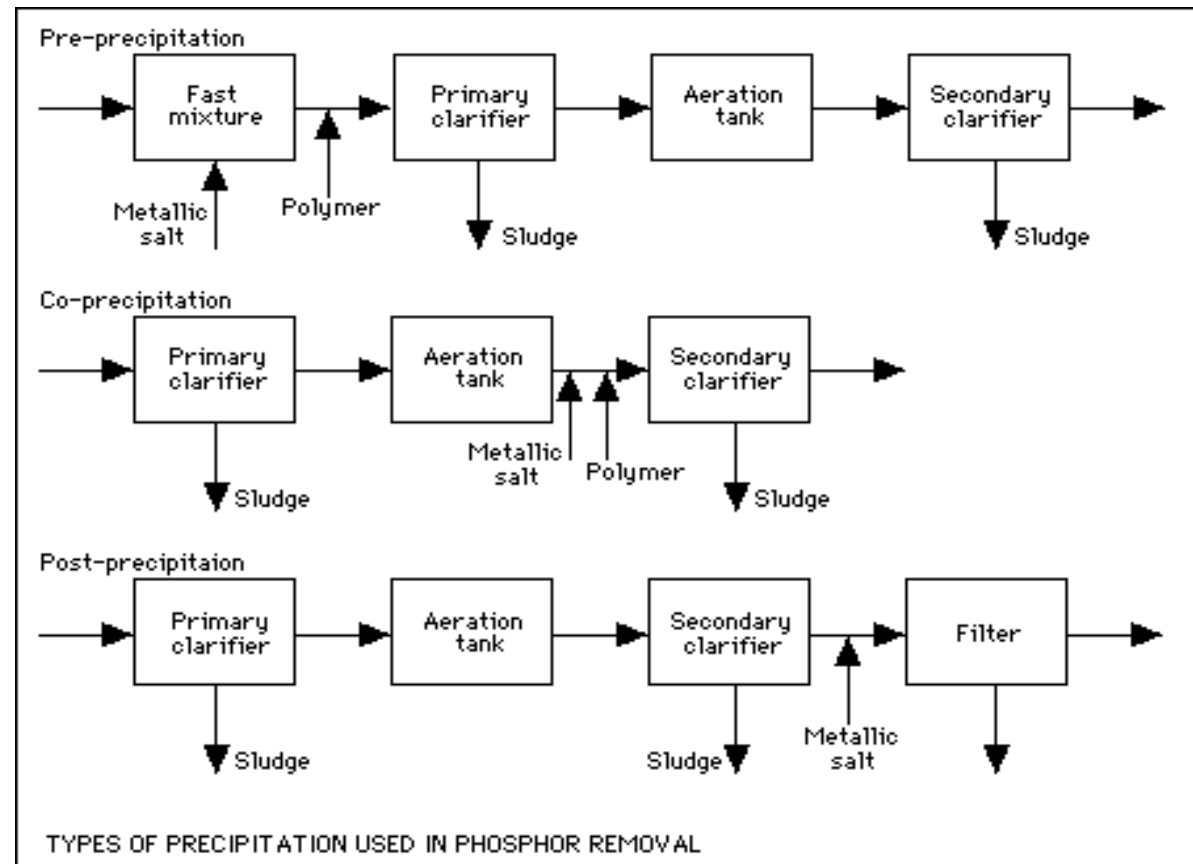




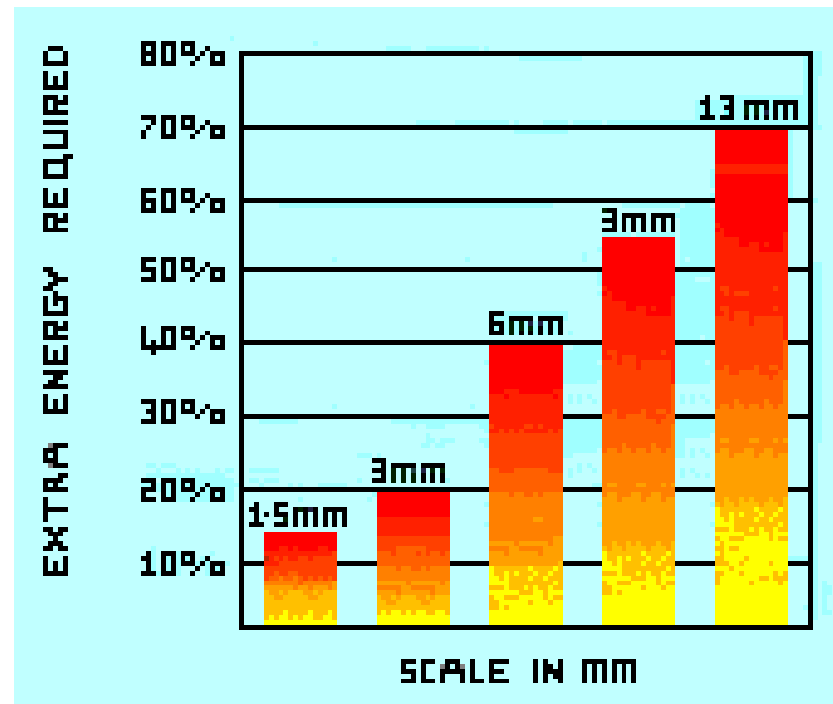
Precipitacija i otapanje

- Uklanjanje karbonatne tvrdoće vode
 - $\text{CaCO}_3 (c) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
- Uklanjanje toksičnih iona teških metala
 - $\text{Pb(OH)}_2 (c) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- Uklanjanje željeza i mangana
 - $\text{Fe(OH)}_3 (c) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$
- Uklanjanje fosfata
 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (c) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$
-

Precipitacija / obrada otpadnih voda



Nastajanje kamenca i njegovo uklanjanje





Topljivost metala

- Anioni dominantni u kontroli taloženja:
 - CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}
 - H_2S , HS^- , S^{2-} (u redukcijskim uvjetima)
- Tri vrste osnovnih precipitata u vodi
 - Sulfidi, karbonati i hidroksidi
 - Topljivi metali: metalni spojevi s Cl^- , SO_4^{2-} , osim AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4
 - Netopljivi ($< 10 \text{ mg} / 100 \text{ ml H}_2\text{O}$): CO_3^{2-} , S^{2-} , OH^-

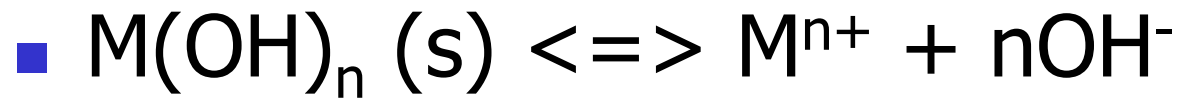


Konstanta produkta topljivosti i topljivost

- $A_zB_y (s) \rightleftharpoons zA^{y+} + yB^{z-}$
- Konstanta produkta topljivosti je ravnotežna konstanta:
$$K_{sp} = [A]^z[B]^y$$
- Topljevost: Količina neke tvari izražena u mol/L ili mg/L koja može biti otopljena pri određenim uvjetima (tlak, temperatura)
- Topljevost nije jednaka konstanti topljivosti – obje vrijednosti su u međusobnoj korelaciji



Metalni hidroksidi (OH⁻)



$$K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n \quad [OH^-] = K_w/[H^+]$$

$$pM = -\lg[M^{n+}], \quad pK_{sp} = -\lg K_{sp}$$

- $pM = n \text{ pH} + pK_{sp} - 14n$

- nagib = n; odsječak = $pK_{sp} - 14n$

- Topljivost se smanjuje s povećanjem pH
maximum koncentracija metala:

- $[M^{n+}] = K_{sp}/[OH^-]^n$



Metalni sulfidi (S^{2-})

- K_{sp} mnogo manja od $K_{sp} M(OH)^{n+}$; Mnogi metalni sulfidi su slabo topljivi osim MnS, FeS, NiS, CoS and ZnS u kiselim uvjetima
- Produkt topljivosti: $K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}]$
- Koncentracija zasićene otopine (topljivost):

$$[M^{2+}] = K_{sp}/C_{TS} \{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/(K_1K_2)\}$$

$$C_{TS} \text{ (ukupni otopljeni anorganski sumpor)} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$



Metalni sulfidi (S^{2-})

- $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $K_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S]$, $pK_1=7.05$
 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $K_2 = [H^+][S^{2-}]/[HS^-]$, $pK_2=14.90$
- $S^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MS(s)$ $K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}]$
- $C_{TS} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$
 $[S^{2-}] = C_{TS} \alpha_2 = C_{TS} \{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/(K_1K_2)\}^{-1}$
- $[M^{2+}] = K_{sp} / [S^{2-}]$
 $= K_{sp}/C_{TS} \{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/(K_1K_2)\}$
 $\approx K_{sp} [H^+]^2 / (C_{TS} K_1K_2)$ (budući da je $K_2 \ll K_1$)



Metalni karbonati (CO_3^{2-})

- Topljivost ovisi o CO_2 (l) i pH
- $\text{MCO}_3^{2-} (\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
- $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$, $K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$,
- Konstanta produkta topljivosti: $K_{\text{sp}} = [\text{M}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$
- Ravnotežna konstanta za gornju reakciju:
 $[\text{M}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2/[\text{CO}_2] = K_{\text{sp}} K_1/K_2$
 $\therefore [\text{M}^{2+}] = K_{\text{sp}} K_1 [\text{CO}_2] / \{K_2[\text{HCO}_3^-]^2\}$



Faktori koji utječu na topljivost

■ Temperatura

- Općenito, topljivost se povećava s povećanjem temperature
Osim za CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 and FePO_4

■ Efekt zajedničkog iona

- Kada otopina sadrži ion koji je identičan ionu koji nastaje otapanjem soli (krute tvari) topljivost soli će se smanjiti u odnosu na topljivost u čistoj
- primjer: topljivost AgCl (s) u NaCl < topljivost AgCl (s) u vodi

■ Kompleksiranje

- Kompleksiranje povećava topljivost
- primjer: kompleksiranjem Cd s OH^- (ili Cl^-) povećat će se topljivost $\text{Cd(OH)}_2 \text{ (s)}$



Primjer

- Izračunajte topljivost CaF_2 u čistoj vodi pri 25°C . Izrazite topljivost u mg/L
 - $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$
 - $K_{\text{so}} = 5 \times 10^{-11} \text{ M}^3$



Primjer: Usporedba topljivosti dviju soli

- Koja sol je topljivija?
 - AgCl: $K_{so} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}^2$
 - Ag₂CrO₄: $K_{so} = 2.5 \times 10^{-12} \text{ M}^3$



Primjer:

Utjecaj zajedničkog iona

- Topljivost kositrenog (IV) florida u vodi, SnF_2 (s), pri 20°C iznosi $0.012 \text{ g}/100 \text{ mL}$. Koja je topljivost SnF_2 (s) u 0.08 M otopini NaF?



Elektroanaliza

Mjeri se promjena nekog električnog parametra (potencijal, struja, električni naboj, električna vodljivost) u odnosu na neki kemijski parametar (koncentracija analita)

Selektivnost: pravilan odabir radnog parametra (potencijal, struja i sl...) i/ili vrste elektrodnog materijala

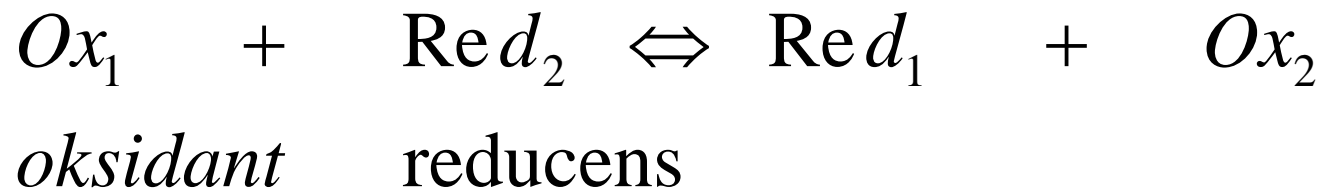
primjena

- Analiza okoliša
- Analiza kvalitete materijala
- Biomedicinaka primjena i drugo



Elektrokemijske reakcije

Redoks reakcije



primjer :





Elektrokemijske ćelije

galvanska:

Spontanom kemijskom reakcijom producira se
Električna energija ($\Delta G = -nFE,$)

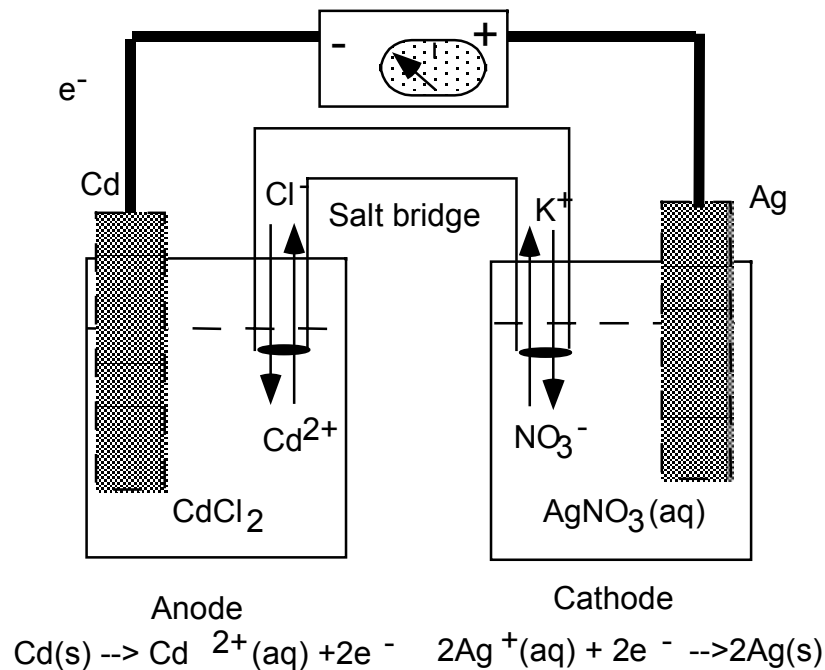
- primjena: baterije (izvori istosmjernog napona),
potenciometrija (pH, ISE)

elektrolitska:

Korist energiju (primjer: primjena napona V) za pokretanje
elektrokemijske reakcije ($\Delta G > 0$)

- primjena: kulometrija, voltometrija

Galvanska ćelija

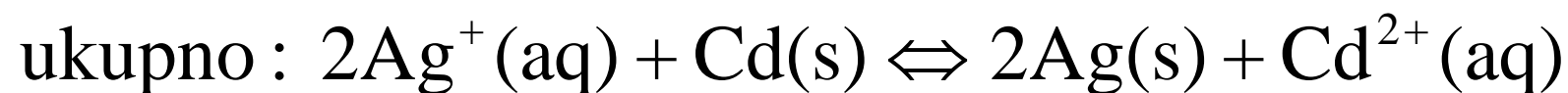
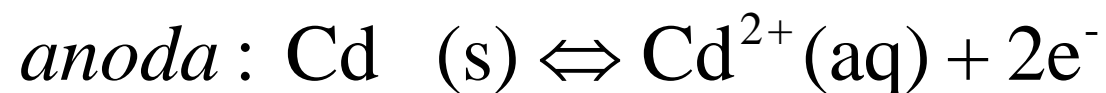
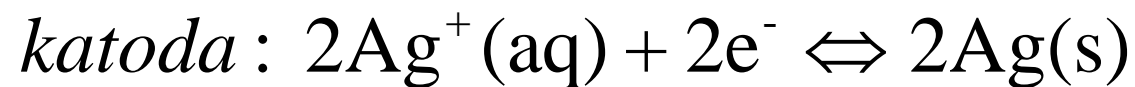


Prikaz galvanske ćelije

| granica dviju faza. || elektrolitski most (elektrolitski kontak dviju otopina)



Elektrokemijske reakcije



$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{katode (+)}} - E_{\text{anode(-)}}$$





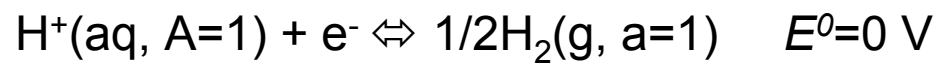
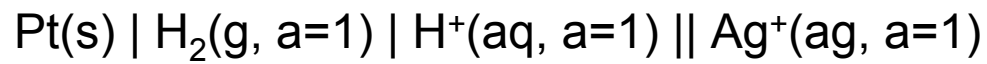
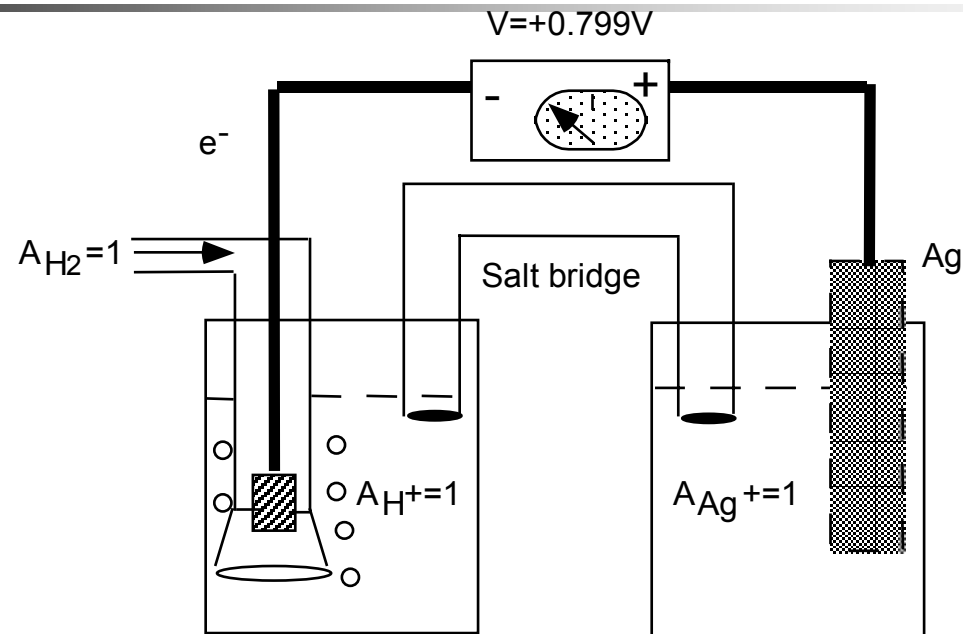
Standardni redukcijski potencijal

Standardni redukcijski potencijal – mjera reaktivnosti oksidansa ili reducensa.

Nemoguće je mjerenje potencijala pojedinačnih reakcija

- **Standardni redukcijski potencijal = 0V** prema kojemu se određuju potencijali polugalvanskih članaka. Svaka komponenta unutar mjerne ćelije ima **jediničnu aktivnost (tlak, konc.)**

Standardna vodikova elektroda



Standardni elektrokemijski potencijali

Reduction half-reactions

oxidant	reducing agent	E^0 (V)
stronger oxidant		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		2.890
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1.720
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$		0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$		0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$		0.695
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$		0.339
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$		0.000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$		-0.402
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$		-0.762
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$		-2.936
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$		-3.040

stronger reducer



Nernstova jednađba

Za potencijal polučlanka
 $a\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons b\text{Red}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{Red}}^b}{a_{\text{Ox}}^a}\right)$$

R= opća plinska konstanta

T= temperatura u kelvinima

n= broj izmjenjenih elektrona

F= Faradayeva konstanta (96485 C/mol)

a= aktivnost



Nernstova rovnice

prevedením **ln** u **log₁₀** (x 2,303) te při
25°C (298.15K)

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Red}}^b}{a_{\text{Ox}}^a}\right)$$



Potenciometrija

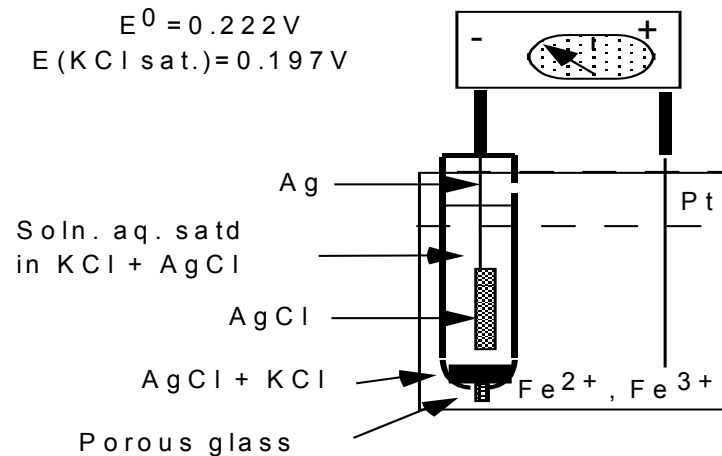
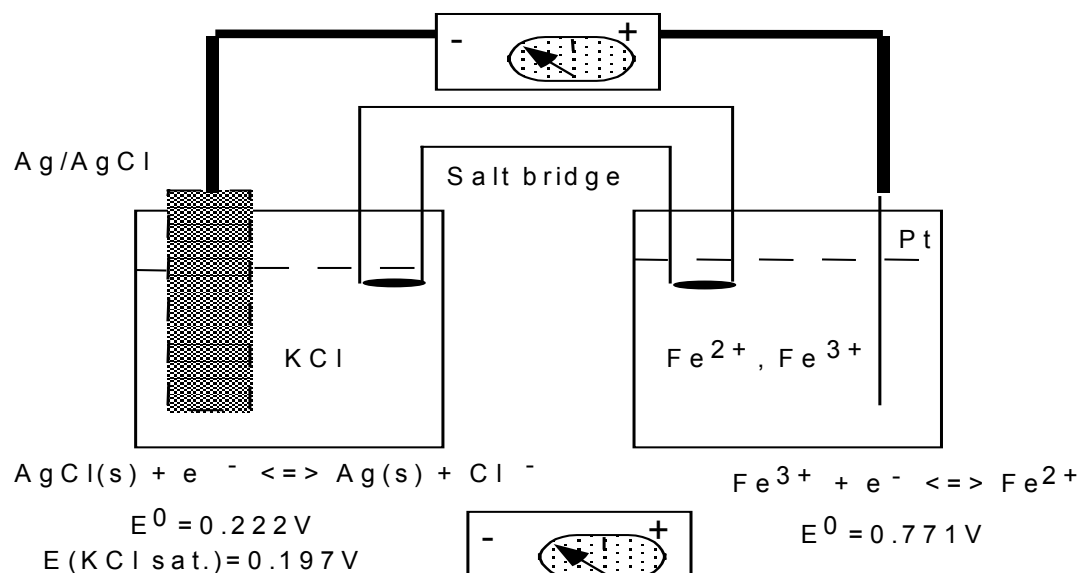
Mjerenjem potencijala elektrokemijskog članka (elektrode) radi dobivanja informacije o konc. ili aktivnosti

Mjeri se razlika potencijala između dvije elektrode :

referentne elektrode (E- konstantno)

indikatorske electrode (signal- $\propto c$ (analita))

Referentne elektrode

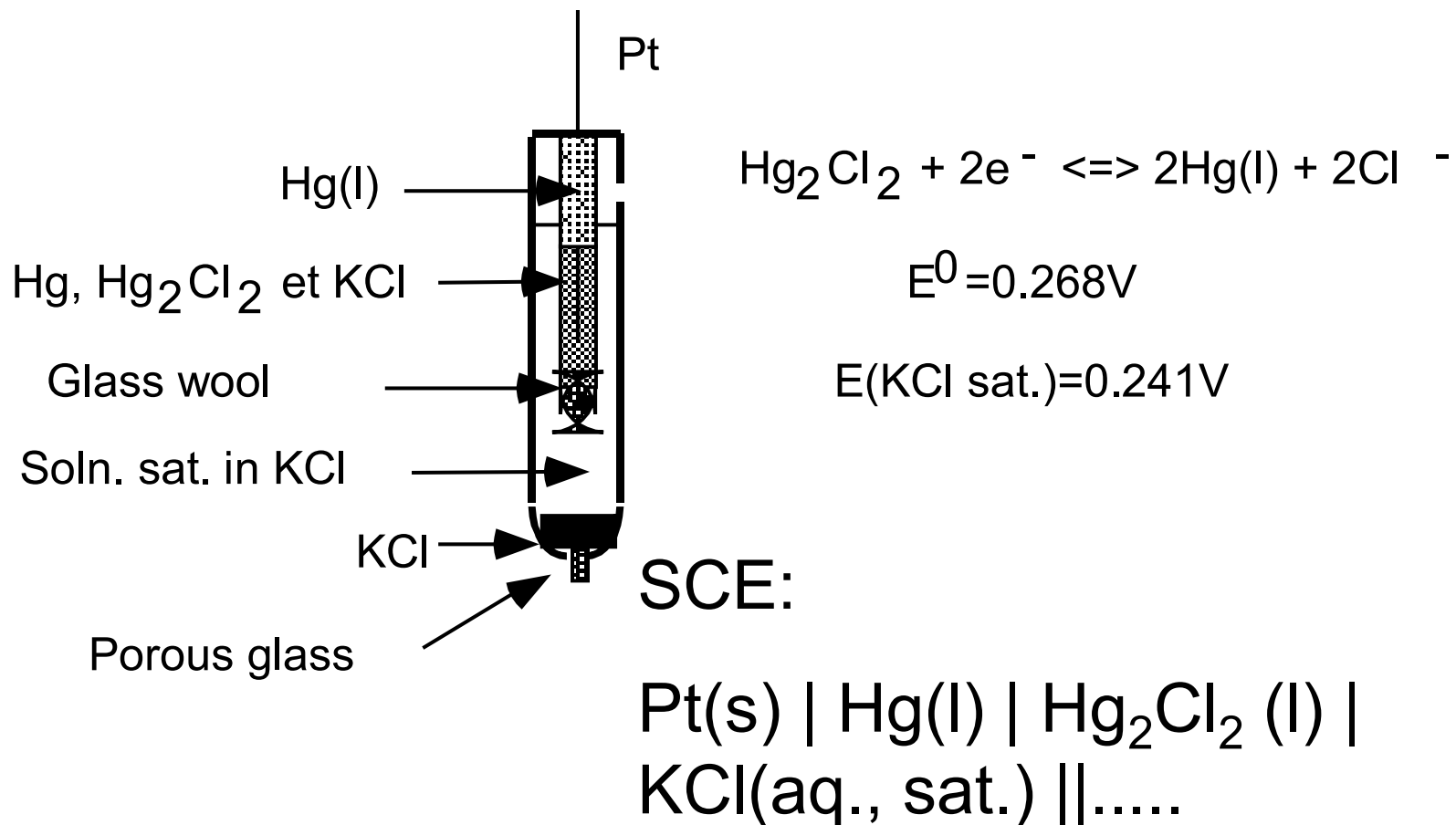


Ag/AgCl:

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(\text{aq}) \parallel \dots$

Pt(s) | Hg(l) | Hg₂Cl₂ (l) | KCl(aq., sat.) ||..... -

referentna elektroda





Indikatorске електроде

- Inertne:
Pt, Au, Carbon. Ne participiraju (sudjeluju) u elektrokemijskoj reakciji.

primjer: SCE || Fe³⁺, Fe²⁺(aq) | Pt(s)

- Neke metalne elektrode: detektiraju svoje ione
(Hg, Cu, Zn, Cd, Ag)

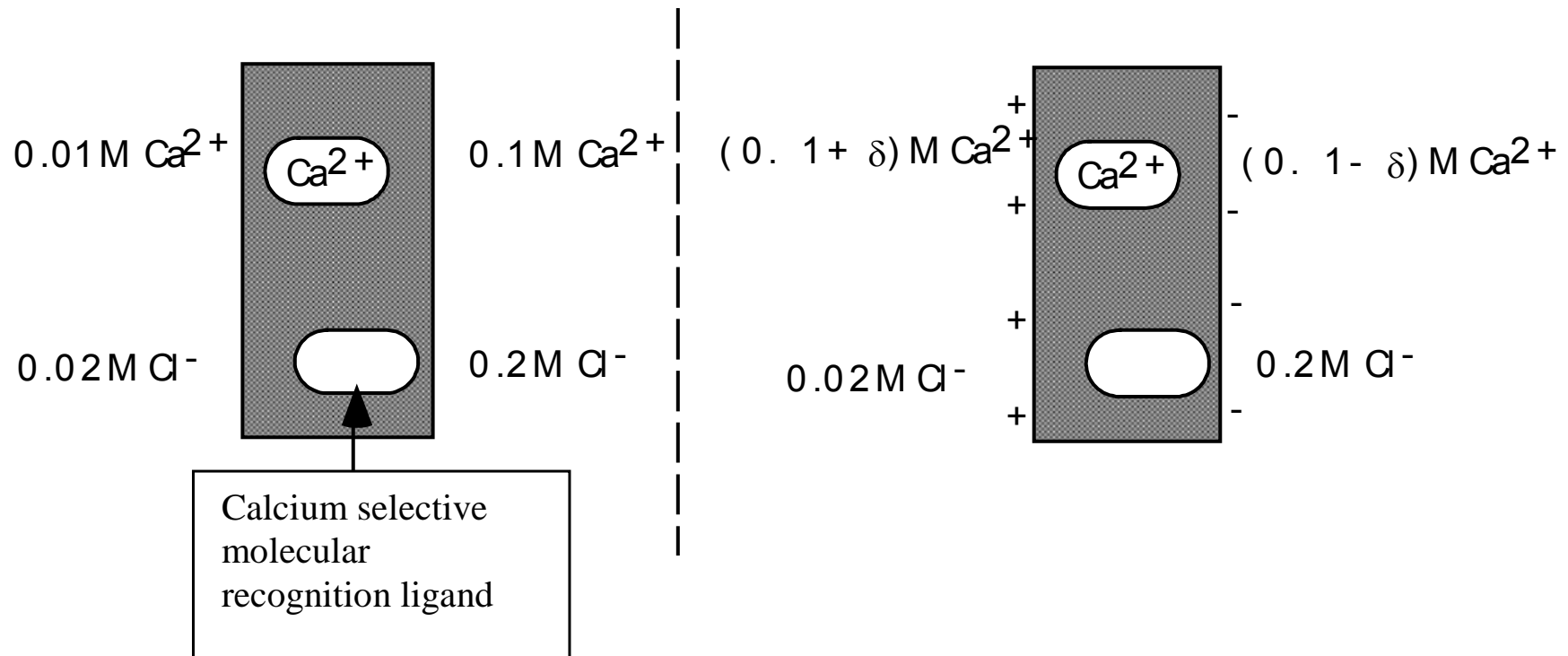
primjer: SCE || Ag⁺(aq) | Ag(s)



$$E = 0.799 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+] - 0.241 \text{ V}$$

Ionsko- selektivne electrode (ISEs)

Razlika u aktivnosti iona s jedne i druge strane membrane rezultira razlikom potencijala



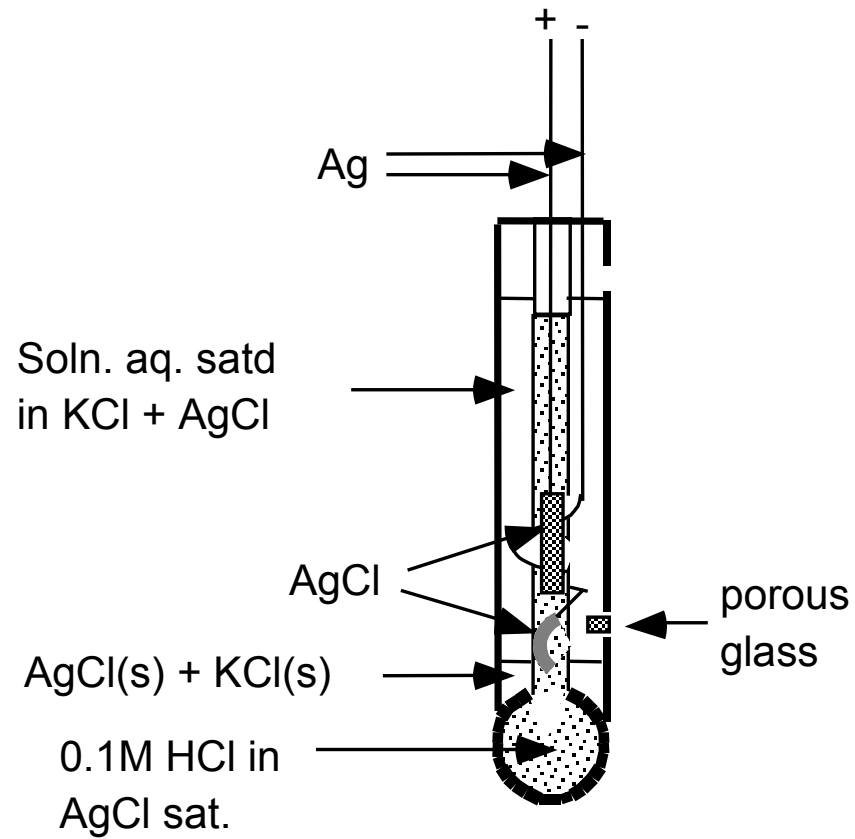


ISE

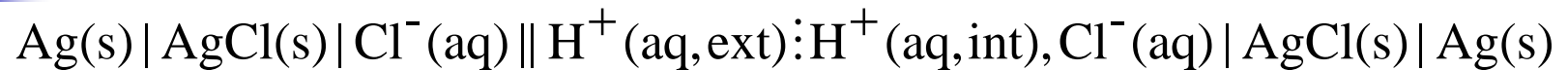
$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_1}{a_2} = -nFE$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (25\text{C})$$

Kombinirana staklena pH Electrode



Kombinirana staklena pH Electrode



ref ext

analyte

H^{+} int

ref int

$$E = \text{constant} + \beta(0.0592) \log\left(\frac{a_{\text{H}_{ext}^{+}}}{a_{\text{H}_{int}^{+}}}\right)$$

$\beta \sim 1$, Konstanta = asimetrični potencijal
(potencijal s obje strane membrane nije isti)



Ostale ISE

- Promjenom kompozicije (sastava) stakla-dobivene ISE za ostale ione (natrijev ion)
- Zamjenom staklene membrane s PVC membranom (perm-selektivna membrana) koja sadrži kemijski selektivnu tvar poput ionofora, ionsko-izmjenjivačku tvar ili srebro sulfid polikristaliničnom membranom dopiranom srebrovim halogenidima pripremljene su ISE za veliki broj iona



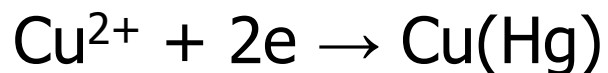
Voltometrija

Voltometrija se temelji na mjerenju promjena električne struje prouzročene promjenom potencijala radne elektrode uronjene u otopinu koja sadrži elektroaktivnu tvar ili tvari.

polarografija:

- Heyrovsky (1922): prvi voltametrijski eksperimenti uz primjenu živine kapajuće elektrode - radna elektroda

U voltametrij, kada se jednom postigne potencijal dovoljno negativan za redukciju metalnog kationa dolazi do prijelaza elektrona s elektrode na elektroaktivne tvari prisutne u otopini:



Hg → tekući metal (površina elektrode uvijek nezagađena)

Polarogram

Za točke a do b

$$I = E/R$$

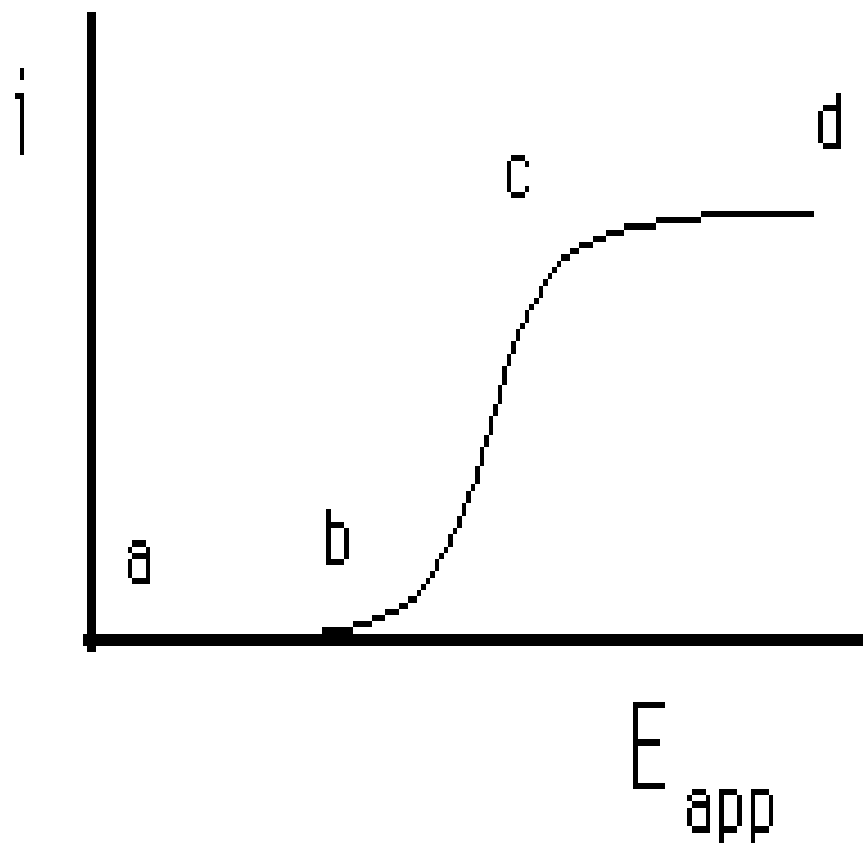
Za točke b to c

Početak prijelaza elektrona na elektroaktivnu tvar.

I (redukcije) ovisi o broju reduciranih molekula: raste s porastom potencijala redukcije E

Za točke c do d

Kada je E dovoljno negativan, svaka molekula koja dođe do površine elektode će se reducirati - maksimalna struja redukcije





Stripping Analiza ili Stripping Voltometrija

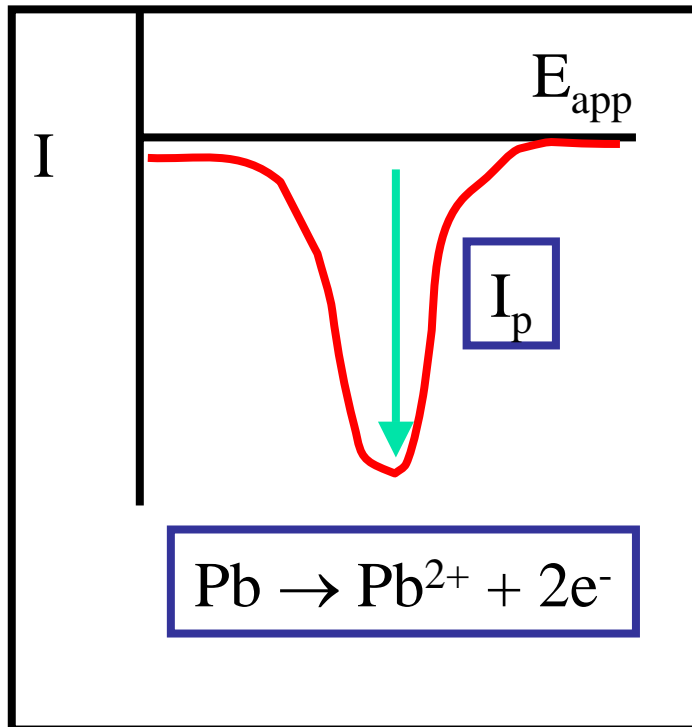
- Postoje dvije vrste stripping voltometrije:
 - Anodna (ASV)
 - Pogodna za mjerenje koncentracije metalnih iona
 - Katodna (CSV)
 - Pogodna za mjerenje koncentracije aniona i oksaniona



Stripping voltametrija - postupak

1. Depozicija
2. Koncentracija
3. Smirivanje otopine
4. Otapanje deponiranog metala

Primjer ASV: Mjerenje koncentracije Pb na HDME



- **Depozicija na katodi reducira se Pb^{2+}**
 - **Mješanje (maksimizira konvekciju)**
 - **Koncentriranje analita (u kapi žive)**
- **Prestanak mješanja = smirivanje otopine**
- **Skeniranje E u anodnom smjeru-crtanje voltamograma**
- **Oksidacija analita (javlja se otapanje reduciranog olova u kapi žive)**



Stripping voltametrija- kvantitativno mjerenje

- $I_p \propto C_o^*$
- Mjerenje koncentracije izvodi se metodom
 - Standardnog dodatka
 - Baždarne krivulje



HDME ASV

- Uobičajno je da je ispitivani metalni kation nižeg standardnog redukcijskog potencijala od žive
 - Primjer: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}
- Za studij metala koji imaju pozitivan standardni redukcijski potencijal od žive koristi se elektroda od staklastog ugljika (GC)
 - EX: Ag^+ , Au^+ , Hg
 - Mogu se analizirati mjerni uzorci koji sadrže veći broj iona uz uvjet da je razlika njihovih standardnih red. potencijala $\Delta E^{\circ} \approx 100 \text{ mV}$