

УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ МЕДИЦИНСКИХ НАУКА



THE UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC
FACULTY OF MEDICAL SCIENCES

РАВНОТЕЖЕ У РАСТВОРИМА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Утицај јонске интеракције на концентрацију

Debye-Hückel

- Константа равнотеже неког система може да се одреди *кондуктометријском методом*. Мерењем проводљивости раствора при неком разблажењу и при бесконачном разблажењу, израчуна се **степен дисоцијације α** .

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty} = \frac{\text{концентрација дисосованих молекула}}{\text{концентрација молекула пре дисоцијације}} = \frac{c}{c_0}$$

$$c = \alpha \cdot c_0 \qquad \textbf{\underline{Ostwald-ов "закон разблажења"}}$$

$$K = \frac{c \cdot c}{c_0 - c} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0(1 - \alpha)}; K = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

Активитет и концентрација

Ефективна концентрација јона(a) – *активитет*
концентрација која је мања од стварне концентрације(c)

$$a_A = f_A c_A$$

где је: a_A = *активитет* јона **A**

f_A = коефицијент активитета јона **A**

c_A = концентрација јона **A**

Коефициент активитета није могуће одредити појединачних јона
већ само средњи коефицијен активитета неког електролита(f_{\pm})



$$f_{\pm} = \sqrt[a+b]{f_A^a \cdot f_B^b}$$

Јонска сила раствора

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

Пример: Израчунати јонску силу раствора у овим растворима.

1. 0,01M KCl

2. 0,01M CaCl₂

3. 0,01M MgSO₄

4. 0,01M KCl + 0,01M MgSO₄

Решење: 1. $I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$

2. $I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03$

3. $I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04$

4. $I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,05$

Debye-Hückel-ова једначина

$$-\log f = \frac{A \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}}$$

- омогућује израчунавање коефицијента активитета у релативно разблаженим растворима до око $I=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-\frac{2}{3}} \quad B = 5029 (\epsilon T)^{-\frac{1}{2}} \quad a - \text{ефективни пречник хидратисаног јона}$$

\downarrow 0,5 \downarrow 78,5 \downarrow 3,3 \downarrow (273 + 25)

$$-\log f = \frac{0,5 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Za $I \leq 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

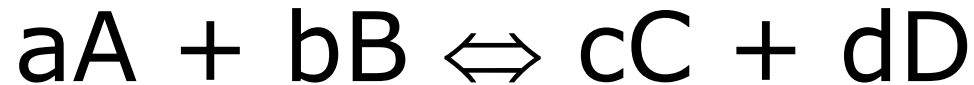
$$-\log f = 0,5 \cdot z^2 \sqrt{I}$$

Проширена једначина

гранични закон *Debye-Hückela*

Ако је $I > 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ни проширена једначине не задовољава, па се морају користити експериментално одређене вредности средњих коефицијената активности.

Термодинамичка равнотежна константа



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

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

$$-\Delta G^0 = RT \ln K^a$$

Аутопротолиза или дисоцијација воде

Вода може бити киселина и база → аутопротолиза.



Интезитет аутопротолизе је веома мали.

Равнотежна константа аутопротолизе је: $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

Концентрација воде је константна.

Па следи: $\underbrace{[\text{H}_2\text{O}]^2 K_c}_{\text{konstanta} = K_w} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ јонски производ - константа воде.

$$\boxed{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{на } 25^\circ\text{C}}$$

Коришћењем K_w можемо израчунати концентрацију H_3O^+ и OH^- у чистој води.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Пошто је $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ у чистој води

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}}$$

pH скала

Дефиниција pH

pH је негативни логаритам моларне концентрације хидронијум-јона.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Често се пише:

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

Друге “p” скале – pOH

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Такође не треба да заборавимо:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Из тога следи: **pH + pOH = 14.00**

$$\begin{aligned} -\log ([H^+] [OH^-]) &= -\log (1 \times 10^{-14}) \\ -\log [H^+] + -\log [OH^-] &= -\log (1 \times 10^{-14}) \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned}$$

Равнотеже у воденим растворима киселина

- **Јаке киселине дисосују потпуно на јоне у води:**



У разблаженим растворима јаких киселина нема недисосованих молекула киселине.

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_0 \quad \text{или} \quad [\text{HA}]_{\text{rav}} = 0$$

$K_k \gg 1$ – константа киселине



Киселинска константа



$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрација воде је висока и не мења се битно у току реакције па је та вредност сађана у киселинску константу.

$$K_k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- За слабе киселине са K_a ($\sim 10^{-2}$), у 1 M раствору степен дисоцијације је $\sim 10\%$
- За слабе киселине са K_a ($\sim 10^{-5}$), у 1 M раствору степен дисоцијације је $\sim 0,3\%$
- За слабе киселине са K_a ($\sim 10^{-10}$), у 1 M раствору степен дисоцијације је $\sim 0,001\%$

Израчунавање K_a преко равнотежних конц.

равнот. конц. никотинске кис.:

$$[HA] = 0,049 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = 8,4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

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

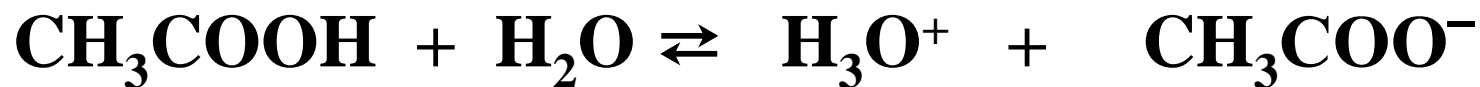
$$K_a = \frac{(8,4 \cdot 10^{-4})(8,4 \cdot 10^{-4})}{0,049} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 1,4 \cdot 10^{-5}; \quad pK_a = 4,85$$

Израчунавање K_a из степена јониз. (α)

$$K_a = ? \quad 0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH}, \quad \alpha = 4,2 \%$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{joniz.}} = 0,042 \cdot 0,01 \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$0,01 \text{ M}$$

$$-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$9,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

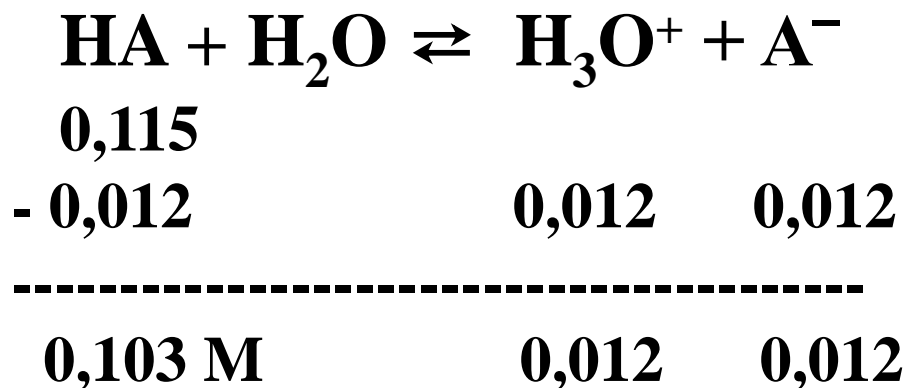
$$K_a = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})(4,2 \cdot 10^{-4})}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Израчунавање K_a из pH

$K_a = ?$ 0,115 M ClCH_2COOH , хлорсирћетна кис.; $pH = 1,92$

$$pH = 1,92 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,012 \text{ M}$$



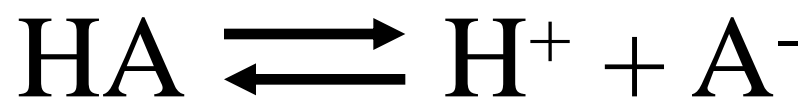
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0,012)(0,012)}{0,103} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

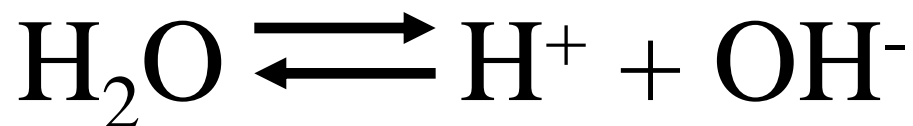
$$pK_a = ?$$

Израчунавање рН у растворима Слабих киселина

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



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



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

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{A}^-] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \longrightarrow \text{Баланс наелектрисања}$$

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

$$c_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \longrightarrow \text{Баланс маса}$$

c_a = почетна концентрација киселине

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{A}^-]$$

$$[\text{HA}] = c_a - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = c_a - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+](K_a \cdot c_a + K_w) - K_a K_w = 0$$

У киселим растворима, када је $K_a \cdot c_a \gg K_w$, може се узети да је $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ па се концентрација OH^- јона може занемарити, тако да се добија квадратна јед.

$$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a \cdot c_a = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_a}}{2}$$

$$\frac{K_a}{c_a} > 0.002$$

Користи се за израчунавање концентрације хидроген-јона у растворима умерено јаких киселина.

Ако је киселина толико слаба да је $[H^+] \ll c_a$, тј. да се $[H^+]$ може занемарити у односу на c_a , добија се

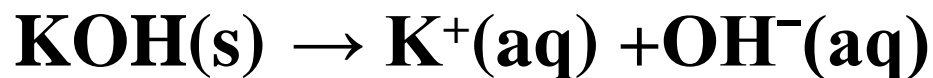
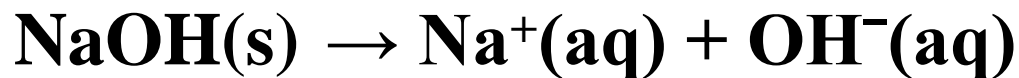
или $[H^+] \ll 0,05 \cdot c_a$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

$$\frac{K_a}{c_a} < 0.002$$

Равнотеже у воденим растворима база

Равнотеже у воденим растворима *јаких* база



LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH

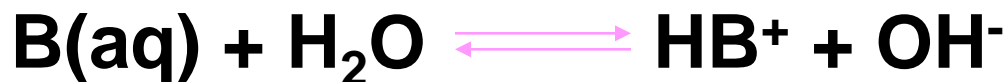
Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂

Равнотеже у воденим растворима база

Равнотеже у воденим растворима *слабих* база

Равнотеже слабих база се третирају слично као и равнотеже слабих киселина.

Генерално, слаба база В протолизује по реакцији:

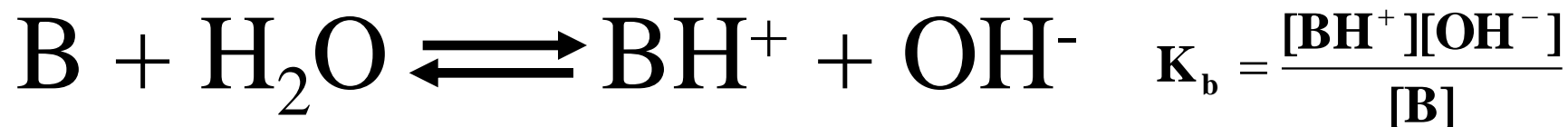


Константа дисоцијације(протолизе) базе, K_b , дата је изразом:

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

Израчунавање рН у растворима Слабих база

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$



$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - [\text{OH}^-](K_b \cdot c_b + K_w) - K_b K_w = 0$$

У базним растворима, када је $K_b \cdot c_a \gg K_w$, може се узети да је $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ па се концентрација H^+ јона може занемарити, тако да се добија квадратна јед.

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b \cdot c_b = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot c_b}}{2}$$

Користи се за израчунавање концентрације OH^- - јона у растворима умерено јаких база.

Ако је база толико слаба да је $[\text{OH}^-] \ll c_b$, тј. да се $[\text{OH}^-]$ може занемарити у односу на c_b , добија се

или $[\text{OH}^-] \ll 0,05 \cdot c_b$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$$

Релација између K_a и K_b

Дисоцијација киселине $\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-(\text{aq})$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Протолиза $\text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA(aq)} + \text{OH}^-$
базе

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

Производ:

$$\begin{aligned} K_a \cdot K_b &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\cancel{\text{A}^-}]}{[\cancel{\text{HA}}]} \times \frac{[\cancel{\text{HA}}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{A}^-}]} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$