

XVII Електролити и рамнотежи во раствори на електролити

Теорија за киселини и бази

● Дефиниција за киселини и бази според Arrhenius:

- **Киселини**: супстанции коишто растворени во вода генерираат протони, H^+ .
- **Бази**: супстанции коишто растворени во вода генерираат хидроксидни јони, OH^- .

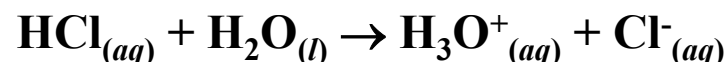
Дефиницијата на Arrhenius се однесува на водни раствори, и го потенцира постоењето на H^+ и OH^- јоните.

Протон-трансфер реакции (Протолитички реакции)

- пр. HCl е Арениусова киселина. Таа во вода дисоцира според реакцијата:
- (H_2O)



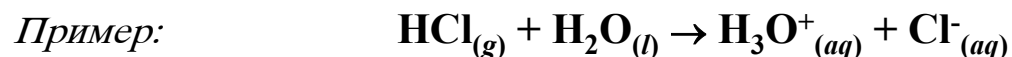
Дисоцијацијата на киселината во вода во суштина вклучува трансфер (пренос) на протон од киселината на водата.



- **Дефиниција за киселини и бази според Bronsted и Lowry:**

- **Киселини:** супстанции што се способни да пренесат (предадат) протон на друга супстанца.
- **Бази:** супстанции што може да примат протони од друга супстанца.

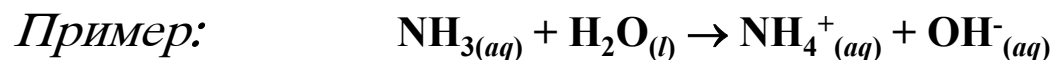
- Според оваа дефиниција, акцент се става на **преносот на протони**. Затоа овие реакции се наречени **протолитички реакции** (називот е формиран од називите “протон” и “лиза”, или со други зборови-раздвојување на протонот од составот на некоја честичка). Киселинско-базните реакции можат да се одвиваат помеѓу било кои две супстанции што меѓусебно можат да разменуваат протони. Овие реакции можат да се одвиваат и во **водни раствори, но и во други растворувачи различни од водатата**. Според овој концепт, супстанците што играат улога на бази, **не мора да содржат хидроксидна група** во својот состав.



Во оваа реакција, HCl е киселина (оддава протон), а H₂O е база (прима протон).



Во оваа реакција, HCl е киселина (оддава протон), а NH₃ е база (прима протон).



Во оваа реакција, H_2O е киселина (оддава протон), а NH_3 е база (прима протон).

Заклучок: *Една супстанца може да игра улога на киселина, само ако друга супстанца истовремено игра улога на база. Не може протонот да биде оддаден без да постои супстанца којашто ќе го прими истиот.*

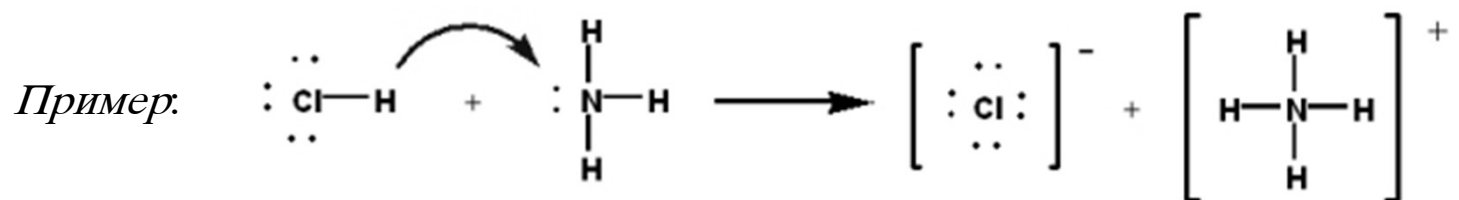
- Супстанца што може во одредена реакција да игра улога на киселина, а во друга реакција да игра улога на база (во една реакција може да оддава протон, а во друга реакција да прима протон) се нарекуваат **амфотерна супстанца**. Пример за амфотерна супстанца е водата (*Погледни ги горните реакции со HCl и NH_3 .*

Сопоред овој концепт, сосема е јасно дека неопходен предуслов една супстанца да игра улога на киселина е таа да поседува водороден атом во својот состав, којшто може да биде оддаден во облик на протон.

Меѓутоа, ова не значи дека секоја супстанца што поседува протони може да биде киселина. На пример CH_4 (метан) иако поседува протони, не е киселина.

Заклучок:

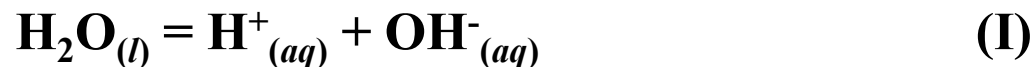
- *Киселини се оние супстанции што поседуваат водороден атом во својот состав и се способни тој атом во облик на протон да го оддадат на друга супстанца.*
- *Бази се оние супстанции што поседуваат валентен електронски пар кој не е ангажиран во хемиска врска и кој може да биде искористен за сврзување на протон ослободен од друга супстанца.*



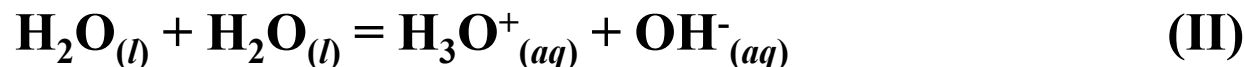
HCl го исполнува условот да биде киселина бидејќи во својот состав содржи водород којшто може да го оддаде во облик на протон на друга супстанца. Од друга страна, NH₃ го исполнува условот да биде база заради тоа што содржи валентен електронски пар (електронски пар што може да биде ангажиран за градење на хемиска врска) преку кого може ковалентно да го поврзи протонот оддаден од киселината HCl.

Дисоцијација на водата

- Водата е многу слаб електролит. Таа практично не спроведува електрична струја. Сепак, многу мал дел од молекулите на водата дисоцираат на јони. Процесот на дисоцијација на водата се нарекува *автојонизација*. Дисоцијацијата на водата може едноставно да се прикаже со следнава рамнотежна реакција:



Попрецизно, дисоцијацијата на водата треба да се прикаже со следнава *автопротолитичка реакција*:



Многу е важно да се воочи дека во автопротолитичката реакција водата исовремено игра улога на киселина и на база. Дел од молекулите на водата оддаваат протони, а друг дел, ги примаат испуштените протони. Хемиската структура на водата ги исполнува неопходните предуслови таа да може да игра улога на киселина и на база. Имено, таа содржи водород поврзан со поларна ковалентна врска којшто може да биде оддаден во облик на протон, но истовремено содржи и валентен електронски пар на кислородот, којшто може да биде ангажиран за поврзување на протон оддаден од друга молекула.

Константата на рамнотежа, дефинирана според поедноставната реакција (I), на процесот на автојонизација на водата е:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Концентрацијата на чистата вода е околу 55 mol dm^{-3} . Заради малиот степен на дисоцијација, концентрацијата на недисоцираната водата пред и после рамнотежата практично е идентична. Тоа значи дека рамнотежната концентрација на водата $[H_2O]$, е многу малку помала отколку почетната концентрација на водата, и тие две вредности практично се идентични. Затоа може да напишеме:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H^+][OH^-]}{const.} \\ K(const.) &= [H^+][OH^-] \\ K(const.) &= K_w \\ K_w &= [H^+][OH^-] \end{aligned}$$

Новата константа, K_w , дефинирана како производ на вистинската константа на рамнотежа K и рамнотежната концентрација на недисоцираната водата $[H_2O]$, се нарекува **ЈОНСКИ ПРОИЗВОД НА ВОДАТА** и нејзината вредност при $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ изнесува:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

Во чиста вода, количеството на протони и хидроскидни јони е еднакво. Односно:

$$\frac{n(H^+)}{n(OH^-)} = \frac{1}{1}$$

$$n(H^+) = n(OH^-) \quad /V$$

$$c(H^+) = c(OH^-)$$

$$K_w = c^2(H^+) = c^2(OH^-)$$

$$c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

При $t = 25^\circ\text{C}$

Според ова, концентрацијата на протони и хидроскидни јони во чиста вода е еднаква и изнесува $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Меѓутоа, мора да се налгаси дека изразот за јонскиот производ на водата е подеднакво валиден како за чиста вода така и за кој било воден раствор. Или со други зборови, производот на концентрацијата на протони и хидроксидни јони е секогаш константен во кој било воден раствор.

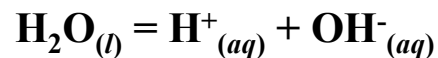
Доколку во водата се растворени супстанции коишто генерираат протони (киселини) или хидроксидни јони (бази), повторно производот на концентрациите на протоните и хидроксидните јони во растворот е еднаков на јонскиот производ на водата, односно K_w . Со други зборови, ако ја знаеме концентрацијата на протоните во кој било воден растворот, можеме да ја пресметаме концентрацијата на хидроксидните јони. Важи и обратното тврдење.

$$c(OH^{-}) = \frac{K_w}{c(H^{+})}$$
$$c(H^{+}) = \frac{K_w}{c(OH^{-})}$$

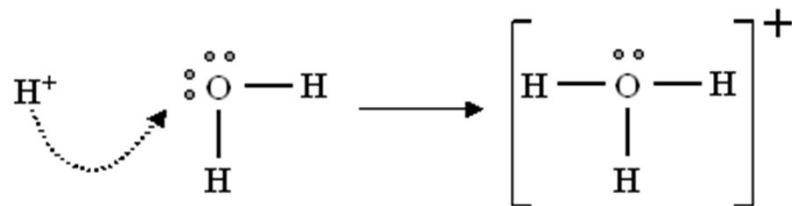
Од равенките следува дека со растење на концентрацијата на протоните, мора пропорционално да опаѓа концентрацијата на хидроксидните јони, за нивниот производ секогаш да биде **константен и еднаков на јонскиот производ на водата, K_w** .

Важи и обратното тврдење!

Состојба на протонот во воден раствор



- Протонот е силно реактивна честичка и веднаш стапува во реакција со недисоцираните молекули вода. Тој настојува да прими два електрони, за да ја постигне стабилната електронска конфигурација на наредниот инертен гас во периодниот систем (He).
- H_3O^+ јонот не постои самостојно, туку и тој е хидратиран со поголем број молекули вода.
- Често во хемиската литература наместо H_3O^+ се среќава само H^+ , како симбол за протонот во водата, иако H_3O^+ е поблизок опис на реалната физичка состојба.



H_3O^+ честичката се нарекува хидрониум јон.

Водороден показател, pH

Концентрацијата на протоните во водни раствори најчесто е мала вредност и нејзиното изразување преку вообичаените единици за количествена концентрација (mol/L) не е практично. Затоа е воведена физичката величина pH (се чита “пе-ха”).

pH се дефинира како негативен декаден логаритам (логаритам со основа 10) од бројната вредност на концентрацијата на протоните во воден раствор изразена во единици mol/L.

$$pH = -\log c(\text{H}^+)/\text{mol L}^{-1}$$

$$-pH = \log c(\text{H}^+)$$

$$10^{-pH} = c(\text{H}^+)$$

Чистата вода е основа за дефинирање на поимот “*неутрална средина*”. Чистата вода не е ниту кисела ниту базна, туку е неутрална. На 25 °C, концентрацијата на протоните и хидроксидните јони е еднаква и изнесува $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

pH на неутралната средина е $\text{pH} = -\log 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} / \text{mol L}^{-1} = 7$.

Доколку се работи за раствор на киселина, тогаш вкупното количество на протони во растворот е определено од дисоцијацијата на киселината во водниот раствор. Уделот на протоните што потекнуваат од дисоцијацијата на водата во таков случај е занемарлив. Растворот на киселина секогаш има поголемо количество протони отколку во чиста вода. Таквата средина се нарекува кисела средина.

pH вредноста на киселата средина е помали од 7.

Доколку се работи за раствор на база, во растворот ќе се појават вишок на хидроксидни јони (зборот вишок се однесува во споредба со чистата вода). Да се потсетиме, дека заради јонскиот производ на водата, зголемувањето на концентрацијата на хидроксидните јони ќе доведе до намалување на концентрацијата на протоните во растворот. Таквата средина се нарекува базна средина.

pH вредноста на базната средина е поголема од 7.

Пример: Колку изнесува **pH** на раствор во кој концентрацијата на хидроксидните јони е $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

$$c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$
$$pH = -\log[c(H^+) / \text{mol L}^{-1}] = -\log(1 \cdot 10^{-9})$$
$$pH = 9$$

Начинот на дефинирање на pH вредноста преку логаритмирање на концентracијата на протоните ја има следнава последица:

За да се промени вредноста на pH за една единица, неопходно е да се промени концентracијата за десет пати (или, како што се вели, за еден ред на величина).

Иако концентрацијата на протоните во физиолошките раствори е многу мала, сепак тие играат огромна улога во најголем број од биохемиските процеси. Мала промена во концентрацијата на протоните доведува до големи промени во кинетиката на процесите во кои учествуваат протоните. Крвта има **pH** вредност околу 7,4. Доколку **pH** се промени повеќе од 0,5 **pH** единици, може да се случат сериозни заболувања на организмот кои можат дури да доведат и до смрт.

- По аналогија на физичката величина **pH**, возможно е да се воведат и други слични физички величини, како што е **pOH**

$$pOH = -\log [c(OH^-)/mol\ L^{-1}]$$

- Според ова, симболот **p** може да биде скратен запис на математичката операција **-log(X)**, каде **X** е бројна вредност на некоја физичка величина.

$$K_w = c(H^+)c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14} mol^2\ L^{-2}$$

$$-\log(K_w/mol^2\ L^{-2}) = -\log[c(H^+)/mol\ L^{-1}] - \log[c(OH^-)/mol\ L^{-1}]$$

$$-\log(K_w) = pH + pOH$$

$$14 = pH + pOH$$

Овој израз овозможува пресметување на вредноста на pH ако е позната вредноста на pOH, и обратно.

рН и рОН скала

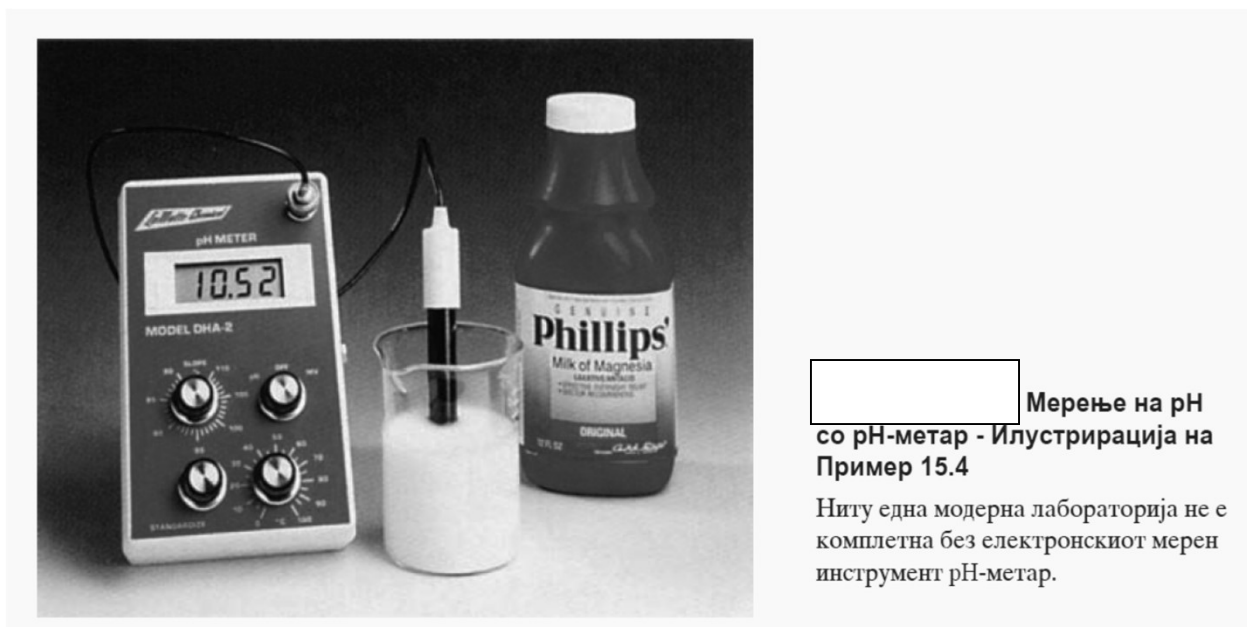


● Мерење на рН:

- **Со рН метар** (електрохемиски инструмент кој работи на принципот на мерење на потенцијалот на т.н. стаклена електрода кој е линеарна функција од рН на растворот.
- **Со индикаторски бои**. органски соединенија чија боја се менува во зависност од рН на средината.

Пример: бромтимол-син ја менува бојата од жолта (рН = 6) во сина (рН = 7,4). Овој индикатор е погоден за мерење на физиолошки раствори чија рН вредност е околу 7.4.

Пример: Фенолфталеин-во средина со рН < 8 е безбоен, а при рН ≥ 9 е бледо розов.

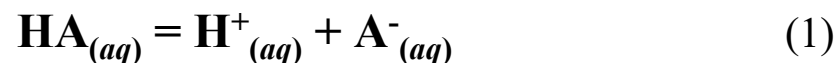


Мерење на рН
со рН-метар - Илустрирација на
Пример 15.4

Ниту една модерна лабораторија не е комплетна без електронскиот мерен инструмент рН-метар.

Рамнотежи во раствори на слаби киселини и слаби бази

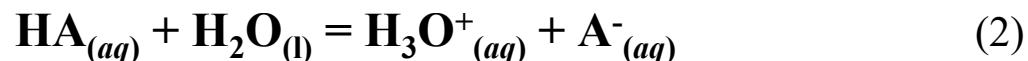
- Најголем дел од киселините само делумно јонизираат во водни раствори. Тоа значи дека само еден дел од почетно присутните молекули дисоцираат на јони, а еден дел остануваат недисоцирани. Помеѓу јоните и недисоцираните молекули се воспоставува хемиска рамнотежа.



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

Константата на рамнотежа K_a се нарекува константа на дисоцијација или константа на јонизација на киселината.

Меѓутоа дисоцијацијата на киселината не може да се случи доколку киселината не е растворена во некој растворувач (најчесто вода), односно доколку не постои супстанца што може да го прими дисоцираниот протон и да игра улога на база. Затоа, дисоцијацијата треба попрецизно да се прикажува со следната реакција:



Константата на рамнотежа за овој процес гласи:

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

Рамнотежната концентрација на водата $[\text{H}_2\text{O}]$ е практично константна вредност. Затоа:

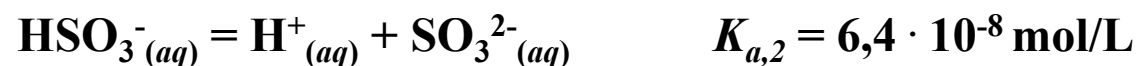
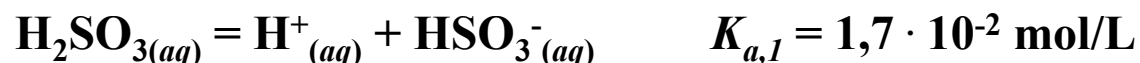
$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Според ова, без оглед како ја пишуваме дисоцијацијата на киселината (според равенката 1 или 2) изразот за константата на дисоцијација на киселината е идентично дефиниран.

Полипротонски киселини

- Киселини коишто во својот состав содржат повеќе од еден протон којшто може да дисоцира се нарекуваат **полипротонски киселини** (потсети се на поимот **повеќебазни киселини**! Тоа се они киселини што содржат повеќе од една хидроксидна група во својот состав, или киселини коишто имаат повеќе од еден водороден атом што може да биде супституиран со метален катјон. *Очигледно, поимоте повеќебазни и полипротонски киселини се синоними.*).

Пример: Сулфурестата киселина, H_2SO_3 , е полипротонска киселина:

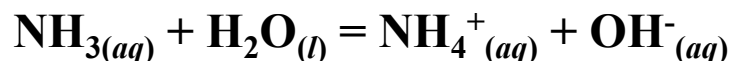


- $K_{a,1}$ е константа на рамнотежа на првиот степен на дисоцијација на киселината;
- $K_{a,2}$ е константа на рамнотежа на вториот степен на дисоцијација на киселината.

Слаби бази



Пример. Типична слаба база е амонијакот, NH_3 . Негова конјугирана киселина е *амониум јонот*, NH_4^+ :

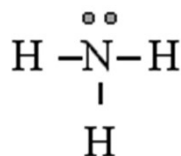


$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$
$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

K_b е константа на дисоцијација на базата.

- Базите содржат еден или повеќе валентни електронски парови што не се ангажирани за образување на хемиска врска (ваков електронски пар често се нарекува **слободен електронски пар**, иако овој термин не е многу среќно одбран).
- Слободниот електронски пар е неопходен за сврзување на протонот дисоциран од водата (потсети се на дефиницијата за базите според Бренстед-Лориевата теорија)
- Со сврзувањето на протонот, во водниот раствор остануваат слободни хидроксидни јони. *Многу често, слободниот електронски пар е лоциран на атом од азот. Или со други зборови, соединенијата што во својот состав содржат азот најчесто се слаби бази.*

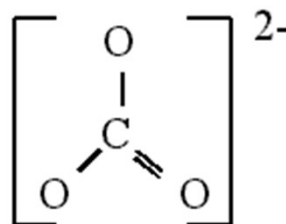
● *Примери за слаби бази.*



амонијак



пиридин



Карбонатен јон
слаба база



конјугирана
киселина

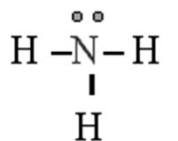
Постојат воглавно две категории на соединенија што во водни раствори се однесуваат како слаби бази:

- *Неутрални соединенија што содржат несврзувачки валентен електронски пар;*
- *анјоните на слабите киселини.*

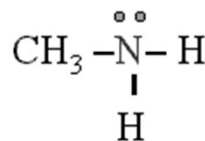
● *Неутрални соединенија што содржат несврзувачки валентен електронски пар.*

Најголем дел од овие соединенија содржат азот; тука спаѓа амонијакот и неговите сродни органски соединенија наречени амини (амините се добиваат со замена на еден или повеќе водородни атоми во молекулата на амонијакот со органски радикали).

Примери.

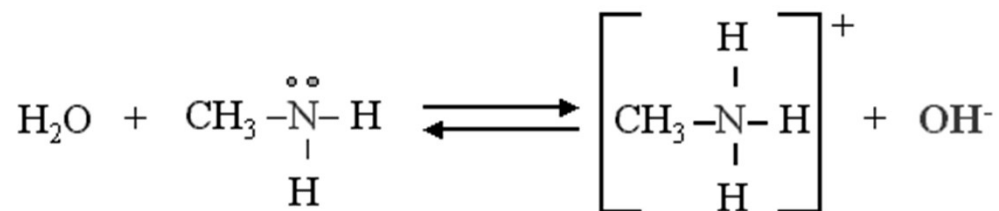


амонијак



метиламин

Хемија



Протолитичка реакција на метиламинот.

Метлиаминот е база, а водата е киселина. Метиламинот ковалентно сврзува еден протон дисоциран од молекулата на водата.

● *Анјоните на слаби киселини.*

Пример: При растворување на NaClO во вода, солта целосно дисоцира на јони, Na⁺ и ClO⁻. (Солите се силни електролити. Тие секогаш целосно дисоцираат на јони.).

- ClO⁻ е конјугирана база на слабата киселина HClO. (Потсети се дека конјугираната база на слаба киселина е исто така слаба база).
- ClO⁻ е слаба база и таа може да сврзи протони ослободени од водата.

