

pH vrlo vrlo jakih i razrijeđenih monoprotonskih kiselina

Homeopatija?

Učio sam u školi da je koncentracija H^+ iona **idealnih** otopina jakih monoprotonskih kiselina HA jednaka njihovoj koncentraciji c_a . A pH se računa prema izrazu:

$$pH = -\log([H]^+) = -\log(c_a)$$

jednadžba 1

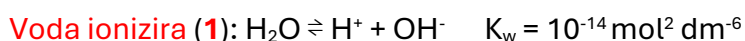
I sve je bilo ok dok nisam pokušao izračunati pH vrlo razrijeđene jake kiseline. Na primjer, koliki je pH jake monoprotonske kiseline koncentracije $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Koristeći *jednadžbu 1*, pH je 8. Lužnato? Ako koncentraciju smanjimo na $10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$, pH je 13. Još lužnatije? I don't get it!

Virtualni eksperiment

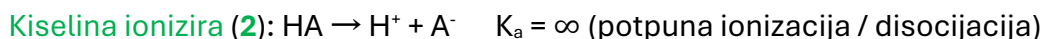
Što je otopina jake kiseline razrijeđenija to je otopina lužnatija. Da bi provjerili ovaj čudni zaključak, provest ćemo virtualni eksperiment. U 14 virtualnih odmjernih tikvica od 25 mL priredit ćemo 14 virtualnih otopina turbo jake virtualne kiseline HA. Najveća koncentracija je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a najmanja $10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$. Svakoju virtualnoj otopini izmjerit ćemo pH virtualnim pH metrom. Dobivene rezultate ćemo ucrtati u graf i usporediti s podacima dobivenim korištenjem *jednadžbe 1*.

Model virtualne otopine

U otopinama se nalaze jedinice: H_2O , OH^- , H^+ i A^- . I ništa više! Otopine su idealne. Nepoznanice su: $[H^+]$, $[OH^-]$ i $[A^-]$. Tri jednadžbe su:



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



$$[A^-] = c_k$$



Ako u izraz za ionizaciju vode (1), umjesto $[OH^-]$ uvrstimo $[H^+] - [A^-]$ iz izraza za bilancu naboja (3), uzimajući u obzir da $[A^-] = c_k$ (2) dobijemo:

$$[H^+]([H^+] - c_a) = K_w$$

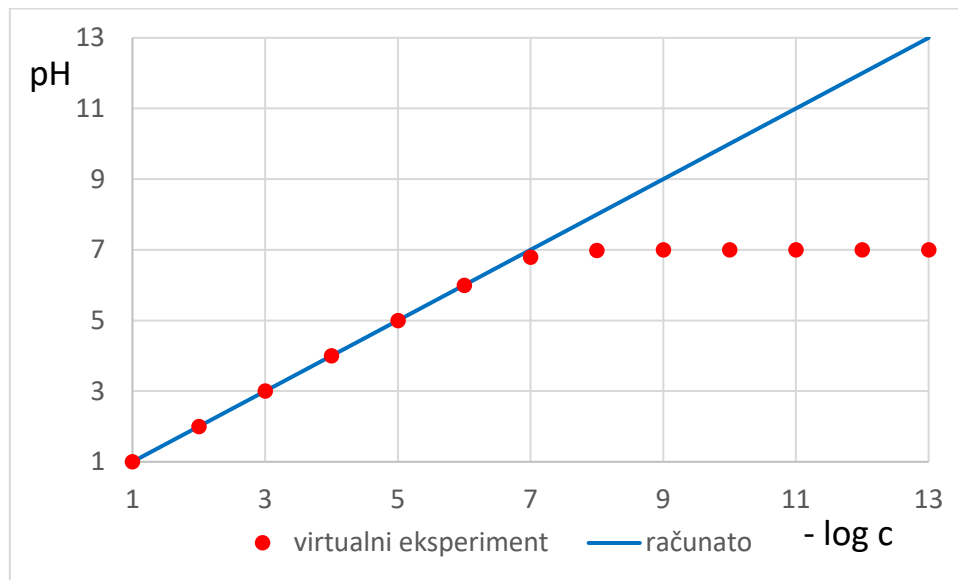
jednadžba 2

Realno rješenje* ove jednadžbe je:

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

jednadžba 3

Na slici 1 se vide usporedni rezultati virtualnog eksperimenta i rezultati dobiveni upotrebom *jednadžbe 1*. Vidimo da su nakon $c_k = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ odstupanja značajna.



slika 1

U slučajevima kad je $c_k^2 \gg 4 K_w$ *jednadžba 1* dobro zamjenjuje *jednadžbu 3*.

Model virtualne otopine u 4 koraka

Korak 1

Zamislimo posudu s vodom u kojoj se nalaze samo molekule vode. Voda ne ionizira. U posudi su samo jedinice H_2O .

Korak 2

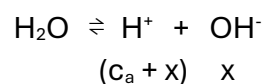
Zamislimo da smo u posudu iz koraka 1 dodali kiselinu HA pri čemu je nastala otopina kiseline koncentracije c_a . U posudi su jedinice H_2O i HA.

Korak 3

Zamislimo da kiselina iz koraka 2 potpuno ionizira na H^+ i A^- ione. U posudi su jedinice H_2O , H^+ i A^- . Jedinki HA više nema jer su u potpunosti ionizirane. To znači da je $[H^+] = c_a$.

Korak 4

Voda iz koraka 3 ionizira. U posudi su jedinice H_2O , H^+ , A^- i OH^- . Voda ionizira po zakonu $[H^+][OH^-] = K_w$.



Jedna ionizirana molekula H_2O daje jedan H^+ i jedan OH^- ion. Kako je početna koncentracija H^+ iona $[\text{H}^+] = c_a$, ravnotežna koncentracija H^+ iona je $c_a + x$, pri čemu x označava koncentraciju nastalih H^+ iona u koraku 4. Početna koncentracija OH^- iona je $[\text{OH}^-] = 0$ što znači da ravnotežna koncentracija OH^- iona mora biti jednaka x . Jednadžba koja to opisuje je

$$(c_a + x) x = K_w$$

a njeno realno rješenje je

$$x = \frac{-c_a + \sqrt{c_a^2 + 4 \cdot K_w}}{2}$$

a koncentracija H^+ iona

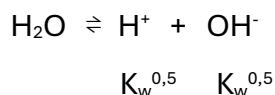
$$[\text{H}^+] = c_a + x = c_a + \frac{-c_a + \sqrt{c_a^2 + 4 \cdot K_w}}{2} = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4 \cdot K_w}}{2}$$

Vidimo da smo dobili jednadžbu koja je identična **jednadžbi 3**.

Model virtualne otopine u 3 koraka

Korak 1

Zamislimo posudu s vodom. Voda je ionizirana. U posudi su prisutne jedinice H_2O , H^+ i OH^- .



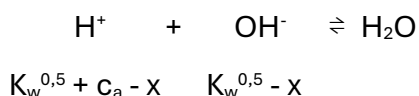
Voda je neutralna i koncentracija H^+ i OH^- iona je $K_w^{0,5}$.

Korak 2

Zamislimo da smo u vodu iz koraka 1 dodali već ioniziranu kiselinu HA koncentracije c_a . U otopini se nalaze jedinice H_2O , H^+ , OH^- i A^- . Koncentracija H^+ iona je sada $K_w^{0,5} + c_a$.

Korak 3

Dodani H^+ ioni iz koraka 2 se neutraliziraju već prisutnim OH^- ionima



pri čemu x predstavlja koncentraciju H^+ i OH^- koji se međusobno neutraliziraju. Jednadžba koja to opisuje je

$$(K_w^{0,5} + c_a - x) (K_w^{0,5} - x) = K_w$$

jednadžba 4

Koncentracija H^+ u 3 koraku je

$$[H^+] = K_w^{0,5} + c_a - x$$

jednadžba 5

Koncentracija OH^- u 3 koraku je

$$[OH^-] = K_w^{0,5} - x$$

jednadžba 6

Kako bi riješili naše 3 jednadžbe s 3 nepoznanice (x , $[H^+]$ i $[OH^-]$), umjesto „ružnih slova“ ćemo koristiti lijepa slova. Neka je:

$$a = K_w^{0,5}$$

$$b = K_w$$

$$c = c_a$$

Sada *jednadžba 4* izgleda puno bolje i lakše je izračunati x

$$(a + c - x)(a - x) = b$$

pomnožimo

$$a^2 - ax + ca - cx - xa + x^2 = b$$

prevedemo u oblik pogodan za računanje kvadratne jednadžbe

$$x^2 - (2a + c)x + a^2 + ca - b = 0$$

čije je rješenje

$$x = \frac{2a + c \pm \sqrt{(2a + c)^2 - 4 \cdot (a^2 + ca - b)}}{2}$$

pa malo kvadriramo i množimo

$$x = \frac{2a + c \pm \sqrt{4a^2 + 4ac + c^2 - 4a^2 - 4ca + 4b}}{2}$$

pa nešto dokinemo

$$x = \frac{2a + c \pm \sqrt{c^2 + 4b}}{2}$$

Ako x uvrstimo u *jednadžbu 5* dobijemo

$$[H^+] = a + c - \frac{2a + c \pm \sqrt{c^2 + 4b}}{2}$$

i svedemo na zajednički nazivnik

$$[H^+] = \frac{2a - 2a + 2c - c \pm \sqrt{c^2 + 4b}}{2}$$

pa dokinemo i oduzmemo

$$[H^+] = \frac{c \pm \sqrt{c^2 + 4b}}{2}$$

i vratimo originalne oznake $c = c_a$ i $b = K_w$, realno rješenje* je

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

I opet smo dobili jednadžbu koja je identična *jednadžbi 3*.

* Zato što je $\sqrt{c_a^2 + 4K_w} > c_a$, a koncentracija ne može biti negativna.