

Ligevægtslov

Koncentrationer

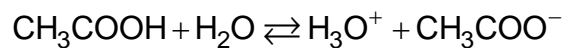
Formelle molære koncentrationer vil vi betegne med C .

Aktuelle (reelle) molære koncentrationer vil vi betegne med c eller med $[]$.

I en 0,100 mol/L opløsning af en svag syre i vand er $C_{\text{HA}} = 0,100 \text{ mol/L} > c_{\text{HA}} = [\text{HA}]$.

Dette skyldes at noget af syren dissocieres.

Tynd vandig opløsning af eddikesyre



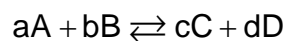
Der gælder

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

hvor K er en konstant, ved konstant temperatur.

K er reaktionens ligevægtskonstant.

For en kemisk reaktion af typen

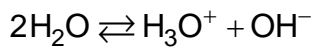


udsiger ligevægtsloven

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

K afhænger normalt af temperaturen.

(Har vi med ioner at gøre, og er koncentrationerne passende store, bør man korrigere koncentrationer til "aktiviteter").



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \text{ ved } 25^\circ\text{C}$$

Hvad med $[\text{H}_2\text{O}]$?

Koncentrationen af vand i en tynd opløsning er praktisk talt den samme som i rent vand, dvs en konstant.

Generelt gælder for stofmængden, n , massen, m , molarmassen, M , densitet (massefylde), ρ , og koncentration:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

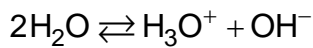
$$C = \frac{n}{V}$$

For et rent stof, som fx vand gælder:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Ved 25°C gælder

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,99707 \text{ g/mL}}{18,015 \text{ g/mol}} = 5,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol/mL} = 55,3 \text{ mol/L}$$

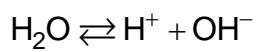


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

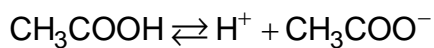
$$K_W = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

ved 25 °C

Vi vil fremover skrive



$[\text{H}^+]$ vil fremover betegne det samme som $[\text{H}_3\text{O}^+]$

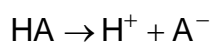


$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

K_A kaldes eddikesyrens syrekonstant.

$K_A = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ for eddikesyre.

Opløsning af en stærk monoprot syre HA, med koncentration C



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

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{\text{mol/L}} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{\text{M}} = \text{pC}$$

Opgave

Hvad er pH i 1 mM opløsning af HCl?

$$\text{pH} = -\log \frac{0,001\text{M}}{\text{M}} = -\log 10^{-3} = 3$$

Husk:

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

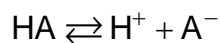
$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log \frac{1}{10^3} = \log 10^{-3} = -3$$

$$\log \frac{10^2}{10^6} = \log 10^{-4} = -4$$

$$\log \frac{10^2}{10^{-6}} = \log 10^8 = 8$$

Opløsning af en svag syre HA, med koncentration C.



$$K_A = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

brøkdelen af syren, der er dissocieret kaldes α .

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Eksempel

$$K_A = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$C = 10^{-1} \text{ M} \quad \text{pC} = 1,0 \quad \alpha = 0,01$$

$$C = 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pC} = 3,0 \quad \alpha = 0,1$$

$$C = 10^{-5} \text{ M} \quad \text{pC} = 5,0 \quad \alpha = 0,7$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

$$pC = -\log \frac{C}{M} \ll pK_A \text{ svarende til } C \gg K_A \Rightarrow [H^+] \ll C$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$pK_A = -\log \frac{K_A}{M} = -2 \log \frac{[H^+]}{M} + \log \frac{C}{M}$$

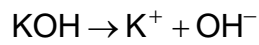
$$pH = \frac{pK_A + pC}{2}$$

for $pC > pK_A$ anvendes $pH = pC$

for $pC < pK_A$ anvendes $pH = \frac{pK_A + pC}{2}$

Baser

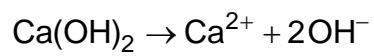
Stærk base som fx NaOH og KOH med molær koncentration C.



$$\text{pOH} = \text{pC}$$

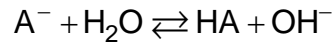
$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pC}$$

Opløsning af calciumhydroxyd med koncentration C



$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \text{p}(2\text{C})$$

Andre monoprote baser, A^- , med molær koncentration C



$$K_B = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{\text{C} - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C} - [\text{OH}^-]}$$

$$\text{pC} < \text{pK}_B = -\log \frac{K_B}{M} \Rightarrow$$

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C} - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C}}$$

$$\text{pK}_B = 2\text{pOH} - \text{pC}$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{pK}_B + \text{pC}}{2}$$

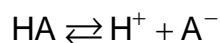
for $\text{pC} > \text{pK}_B$ anvendes $\text{pOH} = \text{pC}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Sammenhæng mellem syrekonstanter og basekonstanter.

I enhver opløsning, der indeholder en syre, HA, vil der også være noget af dens korresponderende base, A^- . Tilsvarende vil der i en opløsning der indeholder noget A^- , også være noget af HA, dette kan naturligvis være yderst lidt.

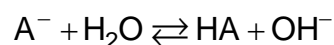
Følgende ligevægte vil være opfyldt i sådanne opløsninger:



med ligevægtskonstanten

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

og



med ligevægtskonstanten

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

For produktet $K_A \cdot K_B$ finder vi:

$$K_A \cdot K_B = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

eller

$$pK_A + pK_B = pK_W$$

Kender man fx en syrekonstant, kan man let beregne den tilsvarende basekonstant. Det er derfor, man i tabelværker normalt kun opgiver syrekonstanterne.

Blanding af svag syre og dens korresponderende base

HA og A^- med de formelle koncentrationer C_{HA} og C_{A^-} .

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-]$$

$$[A^-] = C_{A^-} + [H^+] - [OH^-]$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot (C_{A^-} + [H^+] - [OH^-])}{(C_{HA} - [H^+] + [OH^-])}$$

Dette er ligevægtsloven.

Er koncentrationerne C_{HA} og C_{A^-}

begge meget større end $[H^+]$ og $[OH^-]$

$$K_A \approx \frac{[H^+] \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \text{BUFFERLIGNING}$$

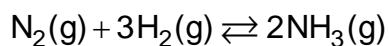
Ved ligevægt gælder generelt uanset hvilken pH-værdi opløsningen har:

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Dette er ligevægtsloven på logaritmisk form.

Denne ligning er korrekt bortset fra, at der er anvendt aktuelle koncentrationer og ikke aktiviteter.

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH - pK_A}$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

$$p_i V = n_i RT$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}$$

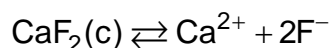
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot RT \cdot (RT)^3}{(RT)^2 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_c = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot (RT)^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p \equiv \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

Ligevægte hvori der indgår krystallinsk stof

Vi ser på en vandig mættet opløsning af calciumfluorid



ligevægtskonstanten bliver

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2}{[\text{CaF}_{2(\text{s})}]}$$

Da koncentrationen i et fast stof er en konstant indregnes den i ligevægtskonstanten. Vi får da

$$K_s \equiv K \cdot [\text{CaF}_{2(\text{s})}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

K_s kaldes for opløselighedsproduktet.

I Kemiske Data tabel 13 findes værdier for en del væsentlige opløselighedsprodukter, dog udtrykt ved tilsvarende pK_s -værdier.

$$pK_s \equiv -\log \frac{K_s}{\text{enhed af } K_s}$$

For calciumfluorid findes ved 25 °C $pK_s = 10,4$

Lad os beregne opløseligheden af calciumfluorid i vand ved 25 °C.

$$[F^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}]$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot (2 \cdot [Ca^{2+}])^2 = 4 \cdot [Ca^{2+}]^3 = 10^{-10,4} M^3$$

$$[Ca^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-4} M$$

Vi ser på en opløsning, der er mættet med calciumfluorid. Opløsningen indeholder også

$CaCl_2$. $[Ca^{2+}] = 10^{-2} M$. Find $[F^-]$.

$$[F^-]^2 = \frac{10^{-pK_s}}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-10,4}}{10^{-2}} = 10^{-8,4}$$

$$[F^-] = 10^{-4,2} M = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$

Opløsning af et krystallinsk stof i en opløsning, der indeholder en af ionerne i det krystallinske stof

Vi ser på en opløsning af CaF_2 i en 0,1 M opløsning af NaF. Opløseligheden af CaF_2 i denne opløsning benævnes X. Vi får da

$$[\text{Ca}^{2+}] = X$$

$$[\text{F}^-] = (0,1\text{M} + 2X)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = X \cdot (0,1\text{M} + 2X)^2 = 10^{-10,4} \text{ M}^3$$

Vi antager

$$2X \ll 0,1 \text{ M}$$

$$X \cdot (0,1\text{M})^2 = 10^{-10,4} \text{ M}^3$$

hvoraf vi får

$$X = 10^{-8,4} \text{ M} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Vor tilnærmede løsning giver os den maksimale værdi af X. Denne værdi opfylder betingelsen: $2X \ll 0,1 \text{ M}$

Vi har dermed fundet en god løsning.

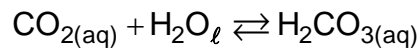
Ved kemiske reaktioner er det normalt kun et meget begrænset antal molekyler eller ioner, der mødes i reaktionsøjeblikket. Når der dannes calciumhydroxylapatit-krystaller $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, er der ikke 9 deltagere i et kæmpe reaktionsknald.

Men der gælder

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_s = 10^{-\text{p}K_s} \text{ M}^9 = 10^{-58,3} \text{ M}^9 = 5 \cdot 10^{-59} \text{ M}^9$$

Ligevægt mellem CO_2 i vand og H_2CO_3



$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{aq}}$ er proportional med $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$

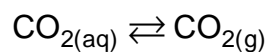
Man anvender lettest totalconcentrationen af CO_2 :

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] \equiv [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{aq}}$$

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = 10^{-6,37} \text{ M}$$

$$\text{p}K_{A1} = 6,37$$

Ligevægt mellem CO_2 i gasfase og i vand



$$k' = \frac{p_{\text{CO}_2(\text{g})}}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \Rightarrow p_{\text{CO}_2(\text{aq})} = k' \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$$

k' kaldes Henrys konstant.

$$k' = 3.00 \frac{\text{MPa} \cdot \text{L}}{\text{mol}}$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} = 10^{-6.37} M$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{p_{CO_2} / k'}$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-] \text{ MPa}}{0.33 \cdot p_{CO_2} \text{ mol/L}} \quad 25^\circ C$$

$$\frac{\text{MPa}}{\text{mol/L}} = \frac{\text{kPa}}{\text{mmol/L}}$$

$$pH = 6,37 + \log \frac{[HCO_3^-] / \text{mM}}{0,33 \cdot p_{CO_2} / \text{kPa}}$$

Ved fysiologiske betingelser, ionstyrke 0,15 mol/L, temp. 37 °C

$$pH = 6.1 + \log \frac{[HCO_3^-] / \text{mM}}{0.23 \cdot p_{CO_2} / \text{kPa}}$$

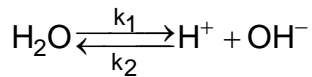
Normalt arterielt blod:

$$[HCO_3^-] = 24 \text{ mM} \quad p_{CO_2} = 5,3 \text{ kPa}$$

svarende til:

$$[CO_{2(aq)}] = 0,23 \cdot 5,3 \text{ mM} = 1,2 \text{ mM}$$

Oprindeligt kom man frem til ligevægtsloven ved at se på frem og tilbagegående elementarreaktioner som fx



$$v_{\rightarrow} = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$v_{\leftarrow} = k_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 1,4 \cdot 10^{11} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Ved ligevægt ændres koncentrationer sig ikke. Dette betyder at

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}.$$

At koncentrationer ikke ændrer sig betyder ikke, at der ikke sker noget.

Man har fundet at middellevetiden for et vandmolekyle er ca. 10^{-3} s. H_3O^+ ionen har tilsvarende en middellevetid på ca. 10^{-12} s.

Ligevægt:

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}] = k_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Ved 25 °C fås

$$K = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{1,4 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_W \equiv K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$