



PRAKTIKUM I KIMISË ANALITIKE

(DISPENCË)

Dr. sc. Fatbardh H. Gashi



Kjo Dispencë ju dedikohet studentëve të Fakultetit të Bujqësisë dhe Veterinës dhe kuadrove të tjera, dhe siguron informacione mbi Kiminë analitike. Ky material shtjellon aspektet teorike, ligjësit kimike, konceptet analitike, reaksionet bazë të analizës kimike, aspektet praktike të analizës kimike dhe problem analitike që ndihmojnë të kuptuarit e materialit të shtjelluar.

Shpresoj që ky libër të jetë një ndihmë e mirë për studentët dhe të interesuarit tjerë!

Autori

1 Hyrje

Disciplina shkencore e kimisë e cila studijon metodat me të cilat përcaktohet përbërja e substancave kimike quhet Kimia analitike. Emri rrjedh nga fjala greke “analyo” që ka kuptimin; zbërthim, ndarje e një tërsie një pjesë të veqanta. Gjatë hulumtimeve përdoret një numër i madh i operacioneve kimike që paraqesin bazën e analizës kimike. Kimia analitike është e lidhur me emrin e Robert Boyle (1627-1692), i cili konsiderohet si eksperimentues i madhe dhe themelues i kimisë moderne. E veqanta e Boyle-it është se zhvillon teknikën eksperimentale të rrugës së njomë në analizën kimike, duke vrotuar dukuritë e fudërrimit dhe të ndryshimit të ngjyrës së tretësirave. Ai identifikoj kripën e kuzhinës në ujë duke përdorur nitratin e argjendit. Më pas, autorët tjerë si Torbern Olof Bergman (1735-1784), Heinrich Rose dhe Friedrich Wöhler (1800 – 1882), përdoren gazin sulfhidrik për analizë cilësore. Sot gazi sulfhidrik përdoret për ndarjen e katjoneve në grupe analitike, teori e vendosur me 1920 nga Wilhelm Carl Böttger (1871-1949). Interpretimin shkencor të ndarjes analitike të katjoneve, gjegjësisht të joneve në përgjithësi duke u bazuar në vetitë e tyre e ka dhënë N. Bllokova. Analizën kimike cilësore në bazë të reaksioneve specifike ka propozuar Nikolai Aleksandrovich Tananaev (1878-1959).

Për derisa shekulli i 17 i dedikohet bazave të analizës cilësor, analiza sasiore daton nga shekulli i 18 me avansimin e peshoreve analitike dhe zbulimet nga Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794), që zbuloi ligjin që njihet me emrin ligji i ruajtjes së masës, Mikhail Vasilyevich Lomonosov (1711 – 1765) ka zbatuar shumë metoda të hulumtimit kuantitativ, pastaj të Louis Joseph Proust (1754-1826), Jöns Jacob von Berzelius (1779-1848), etj. Kimia analitike avansohet më tej nga zbulimet e Gay Lussac, Davy, Liebig, Bunsen, Mohr, Volhard, Guldberg dhe Waage, Arrhenius, Faraday, Bunsen, Kirchhof, Lambert, Beer, etj.

Analiza kimike sot është avansuar në shfrytëzimin e vetive fizike materies duke zhvilluar të a.q. metodat instrumentale të analizës. Metodatat në fjalë zhvillojnë analizën e substancave në sasi shumë të vogla, për kohë të shkurt dhe me një saktësi të madhe.

Analiza kimike ka rëndësi të madhe në zhvillimin e kimisë. Ligji periodik i elementeve, ligjet e Faradejit për elektrolizën dhe shumë të tjera, janë rezultat i analizë kimike sasiore. Analiza kimike ka rëndësi në jetën e përditshme. Kualiteti i prodhimeve, produkteve finale dhe gjysëm produkteve në ekonomi janë të lidhura drejt për drejt me analizën kimike. Përcjellja dhe kontrollimi i proceseve në industri, ndotja e ajrit, ujit dhe tokës, cilësisë së ushqimit, si dhe problemet tjera praktike zgjidhen në bazë të rezultateve të fituara nga analiza kimike.



Figura 1. Robert Boyle u lind më 25 janar 1627 në Lismor Castle (Irlandë) dhe vdiq më 30 dhjetor 1691 në Londër. Ishte kimist dhe fizicent irlandez formulues i emërimit modern të elementeve kimike si dhe emërtimeve në lëminë e fizikës. Ai konsiderohet si njëri nga pionerët e metodës shkencore eksperimentale. Ai zbuloi lidhjen mes presionit dhe vëllimit të gazit, që njihet si ligji i Boyle-Mariotteit. Ai arriti të përfitojë alkoholin metilik dhe acetonin. Me librin e tij "The Sceptical Chemist" (1661) (Kimisti skeptik) ndikoi shumë në zhvillimin e kimisë. Robert Boyle eksperimentoi me ari, argjend dhe baker. Ai bëri testimin (identifikimin) e kripës në ujë duke përdorur nitratin e argjendit.



Figura 2. Qmimi Robert Boyle për shkencë analitike (medalja e Boyleit), që ndahet nga Royal Society of Chemistry for Analytical Chemistry. Ky qmim ndahet prej vitit 1982 dhe ka vlerën 5000 £.



Figura 3. Friedrich Wöhler (31 Korrik 1800 – 23 Shtator 1882) kimist gjerman i njohur ne sintezën e uresë dhe si bashkëperfitues i disa elementeve kimike (Be, Si, Al, karbidit, etj).

KIMIA ANALITIKE DHE ANALIZA KIMIKE

Analiza kimike

Shprehja analizë (analyo) është fjalë greke që ka kuptimin e ndarjes së një tërësie në pjesë më të thjeshta përbërëse. Kështu, shkencë kimike e cila njohuritë e veta i thellon me anë të zbërthimit të substancave në pjesët e tyre përbërëse quhet kimi analitike. Kimia analitike ka për qëllim zhvillimin dhe përpunimin e metodave kimike që përcaktojnë atomet, jonet, grupet funksionale, komponimet kimike si dhe disa faza të reaksioneve kimike. Kimia Analitike bazohet në rezultatet analizës cilësore dhe sasiore. Zbatimi praktik i metodave analitike merr emrin Analizë kimike. Njohja e plotë e përbërjes kimike të substancave ose të përzierjeve të substancave përfshinë: njohjen e përbërjes cilësore dhe sasiore.

Për këtë arsye, analiza kimike ndahet në: analizën cilësore (kualitative) dhe analizën sasiore (kuantitative).

Analiza cilësore, bazohet në tërësinë e metodave dhe mënyrave praktike që na e mundësojnë njohjen e përbërjes së komponenteve të ndryshme në mostrat që i analizojmë. Me anë të analizës cilësore përcaktojmë elementet, jonet, molekulat prej të cilave përbëhet substanca apo ndonjë përzierje substancash.

Analiza sasiore bazohet në tërësinë e metodave dhe mënyrave praktike që na mundësojnë të përcaktojmë raportin e pjesëmarrjes sasiore të individëve kimik në përbërjen e substancave. Pra, me anë të analizës sasiore bëjmë përcaktimin sasiore të përbërësve (analitëve) që janë gjetur me metodat e analizës cilësore.

Përgjithësisht, analiza cilësore përgjigjet në pyetjen çka është prezente në mostrën e analizuar, ndërsa analiza sasiore përgjigjet në pyetjen sa është pjesëmarrja e komponenteve në mostër. Analiza cilësore dhe ajo sasiore plotësojnë njëra tjetrën në njohjen sa më të plotë të përbërjes kimike të substancave apo të përzierjeve të tyre. Secila analizë kimike fillon detyrimisht me analizën cilësore, sepse zgjedhja e mënyrave më të përshtatshme për analizën sasiore varet kryesisht nga rezultatet e analizës cilësore.

Sa i përket natyrës së komponimeve kimike, analiza cilësore ndahet në: analizën e komponimeve inorganike dhe analizën e komponimeve organike.

Një numër i madh i substancave inorganike është fatmirësisht i tretshëm në ujë. Prejandej, analiza klasike cilësore është kryesisht bazohet në reaksione adekuate të identifikimit të joneve të formuara në mostrat e tretura në ujë. Pasi që komponimet organike përmbajnë karbon dhe vetëm një numër të kufizuar të elementeve tjera (p.sh., H, O, N, S, P, Cl), qëllimi i analizës nuk është vetëm detektimi i tyre por edhe identifikimi i grupeve të caktuara që ato formojnë (grupet funksionale) dhe gjithësesi, të identifikojë komponimet prezente. Poashtu, shumica e komponimeve organike janë jo-elektrolitë. Andaj reaksionet që përdoren në analizën inorganike janë të papërdorshme në analizën cilësore organike. Pas përcaktimit të konstantave fizike dhe të llojeve të grupeve funksionale, substancat organike duhet të identifikohen individualisht. Analiza cilësore e mostrave organike është, -për shkak që i diskutuam dhe për shkak të numrit shumë të madh të komponimeve të mundshme, -një fushë e veçantë e kimit analitike. Prandaj këtu nuk do të elaborohet më gjerësisht.

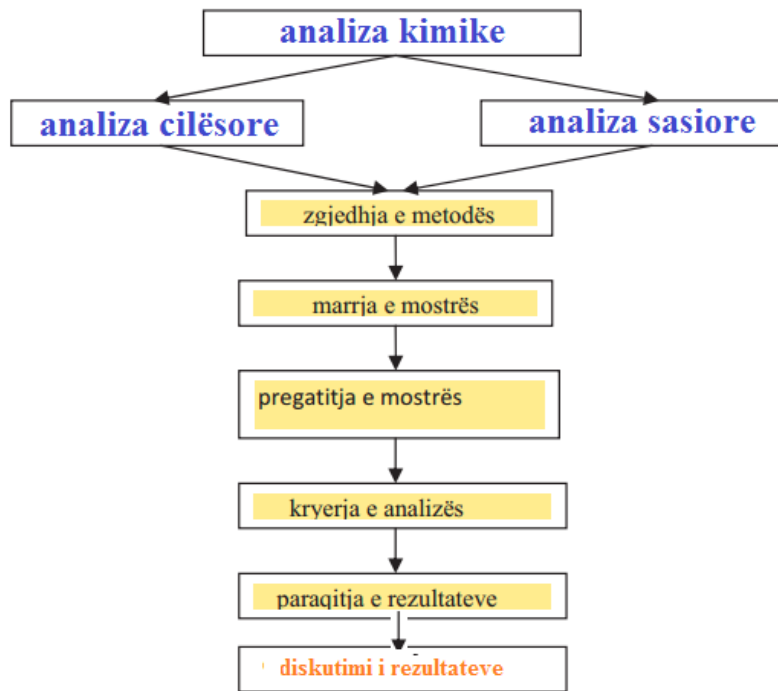


Figura 4. Procedurat e analizës kimike.

Sinjalet

Analiza kimike, bazohet në sinjalin i cili në kushtet e volitshme shfaqet në mostrën që e analizojmë. Sinjalet rrjedhin nga vetitë kimike dhe fizike të thërmiave elementare joneve, apo molekulave të substancës përkatëse.

Në grupin e sinjaleve të analizës kimike cilësore me rrugën kimike hyjnë:

- krijimi i precipitateve,
- ndryshimi i ngjyrës së tretësirës,
- zhvillimi i ndonjë gazi dhe
- ngjyrosja e flakës.

Nëse p.sh., në tretësirën e cila përmban jone Cl^- shtojmë jone Ag^+ , si rezultat i reaksionit kimik formohet fundërrinë (precipitat) me ngjyrë të bardhë, prandaj në këtë rast precipitati me ngjyrë të bardhë sinjalizon formimin e klorurit të argjendit (AgCl). Apo gjatë nxemjes në flakë të mostrës e cila përmban natrium, vjen deri të ngjyrosja e flakës me ngjyrë të verdhë. Drita e verdhë e emituar nga disa atome të eksituara të natriumit (në pjesën oksiduese të flakës) në temperatura të larta paraqet sinjalin karakteristik për atomet e natriumit. Sinjalet siç janë: Krijimi i precipitateve të ndryshme, ndryshimi i ngjyrës së tretësirës, zhvillimi i ndonjë gazi (me apo pa erë karakteristike) dhe ngjyrosja e flakës shfrytëzohen dendur në analizën cilësore. Me informatë cilësore nënkuptojmë të dhënat të cilat tregojnë se cilat thërmi elementare e kanë shkaktuar sinjalin e caktuar, ndërsa si informatë sasore konsiderojmë të dhënat që flasin për sasi të

thërmiave elementare. Nëse p.sh. për analizë shfrytëzohet reaksioni i precipitimit, informatë cilësore konsiderojmë të dhënë se a do të paraqitet precipitat në një interval të caktuar të përqendrimit të jonit precipitues, apo jo. Nëse si sinjal shfrytëzohet emitimi i dritës nga atomet e natriumit në temperatura të larta, informatë cilësore konsiderojmë paraqitjen apo mosparaqitjen e sinjalit (emitimi i dritës) me gjatësi valore që i përgjigjet dritës së verdhë. Informatën sasiore e jep intensiteti i sinjalit, përkatësisht madhësia e tij.

Klasifikimi i metodave analitike

a) Metodave analitike sipas sinjaleve

Në bazë të karakterit të sinjaleve, metodat analitike ndahen në: kimike, fizike dhe fiziko-kimike.

Reaksionet kimike janë baza e metodave kimike ku sinjalet analitike shprehin rezultatin e zhvillimit të reaksioneve. Masa dhe vëllimi janë faktor të intensitetit dhe shërbejnë si bazohë në përcaktime analitike, që njihen si metoda e gravimetrisë dhe e vëllimetrisë. Metodave bazuara në matjen e masës apo matjen e vëllimit shpesh konsiderohen metoda klasike të analizës.

Metodat fizike të analizës bazohen në matje të ndonjë vetie fizike të një sistemi të caktuar, kur në të nuk zhvillohet reaksion kimik. Duke rexhistruar potencialin elektrodik në caktuar përqendrimin e joneve hidrogjen respektivisht vlerën e pH së ndonjë tretësire), matja e intensitetit të dritës së emituar në temperatura të larta, matja e këndit të rrotullimit të dritës së polarizuar në tretësira të substancave të ndryshme optikisht aktive etj

Edhe metodat fiziko-kimike të analizës janë të bazuara në sinjale të cilat shfaqen si rezultat i zhvillimit të reaksioneve kimike, ku si faktor i intensitetit nuk merret masa as vëllimi, por disa madhësi të tjera fizike të cilat mund të maten siç janë p.sh. adsorbimi i dritës, elektropërçueshmëria, shpejtësia e reaksionit, efekti i nxehtësisë, përcjellja e ndryshimit të intensitetit të ngjyrës së tretësirës etj. Ndër metoda fiziko-kimike numërohen edhe ato të cilat shërbehen me sinjale që shfaqen si rezultat i veprimit të atomeve, molekulave apo joneve me elektrone. Këto metoda ndaras quhen edhe metoda elektrokimike të analizës.

Pasi që mes metodave fiziko-kimike dhe metodave fizike të analizës nuk ekziston kufi i mprehtë, këto dy grupe metodash shpesh quhen metoda fizike të analizës ose metoda instrumentale të analizës, ku theksohet rëndësia e matjes me instrumente, përkatësisht me aparaturo.

Ky klasifikim i metodave analitike mund të quhet si historik dhe i papërkryer, për arsye se masa dhe vëllimi në esencë nuk ndryshojnë nga madhësitë të tjera që karakterizojnë intensitetin e sinjaleve, sepse për matjen e tyre gjithashtu përdoren aparaturo precize (peshoret analitike, buretat, pipetat) sikurse te metodat instrumentale të analizës. Prandaj, në esencë, të gjitha metodat e analizës sasiore janë në fakt metoda instrumentale. Edhe pse ndarja e metodave analitike në klasike dhe instrumentale nuk është e adekuate as e përkryer, megjithatë ajo është prezente dhe mbeti në përdorim.

Metodat analitike sipas sasisë

Në shumë raste analitiku është i kufizuar nga sasia e mostrës të cilën duhet egzaminuar, por në raste kur mostra është e mjaftueshme nuk është me rëndësi se sa shpenzohet pa dhënë rezultat. Por ekzistojnë edhe kufizime të natyrës tjetër, ta zëmë ekonomike. Çmimi i reagjentit në shumicën e rasteve është edhe shkak i kufizimit të sasisë reaktuese me mostrën, në raste tjera vet reaksioni apo sinjali karakteristik mund të vërehet ta zëmë ekskluzivisht nën mikroskop,

andaj edhe sasia e mostrës dhe e reagentit zbret në minimum, duke mos bërë shpenzime të panevojshme. Poashtu siguria në hulumtim është një ndër kufizuesit e sasisë së mostrës sidomos kur kemi të bëjmë me substanca radioaktive, në këso raste analiza bëhet në mikrogram po edhe në pjesë mikrogramesh për mostër apo reagent. Këto si dhe shkaqe tjera të natyrës praktike kushtëzuan edhe një ndarje tjetër të analizës kimike e cila bazohet plotësisht në sasi të substancave reaguese si:

Analiza në gram (makro), masa e mostrës sillet prej 0,1 - 1g, ndërsa vëllimi reagues prej 10-100 cm³.

Analiza në centigram (semimikro), masa e mostrës sillet prej 0,01-0,1 g, ndërsa vëllimi reagues prej 1-10 cm³.

Analiza në miligram (mikro), masa e mostrës sillet prej 0,001-0,01 g, vëllimi reagues 0,1-1 cm³.

Analiza në mikrogram (ultramikro)- masa e mostrës sillet prej 10⁻⁶ - 10⁻³ gram, ndërsa vëllimi reagues prej 10⁻⁵ - 10⁻² cm³.

Tabela 1.1 Metodatat e analizës sipas masës së mostrës

Emërtimi i metodës		Masa e mostrës /g	Vëllimi reagues /cm ³
i ri	i vjetër		
Analiza në gram	Makro	> 10 ⁻¹	> 10
“në centigram	Semimikro	10 ⁻² – 10 ⁻¹	1-10
“në miligram	Mikro	10 ⁻³ – 10 ⁻²	0.1-1
“në mikrogram	Ultramikro	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	10 ⁻⁵ -10 ⁻²

1. Te metoda makro punohet me sasi tretësire e cila mund të përcjellet lehtë nga ena (epruveta) në enë (rreth 5 cm³)
2. Te metoda semimikro punohet me vëllim tretësire e cila bartet me pika (pikatore).
3. Te metoda mikro punohet me vëllim tretësire e cila është gjithnjë më e vogël se pika.
4. Te metoda ultramikro, kemi të bëjmë me raste specifike, të metodave që u zhvilluan shumë më vonë, e lidhur drejtpërsëdrejti me sintezën e elementeve të reja të cilat përfitohen në sasi jashtzakonisht të vogla, si produkte të reaksionve nukleare, p.sh., elementet transuranike, franciumi, tehneçiumi etj.. Këtu për qëllim analitik mund të përdoren vetëm metodat ultramikro të analizës. Këto analiza zvillohen nën mikroskop me ndihmën e manipulatoreve të posaçëm.

Pasi që çdonjëra metodë dallon si për kah sasia ashtu edhe për kah vëllimi është e kuptueshme se edhe mjetet laboratorike për çdo metodë dallojnë.

Me interes të veçantë te këto metoda është ndarja e tretësirës nga precipitati, prandaj në (figurën 1-1) janë prezentuar teknikat kryesore për këto separime.

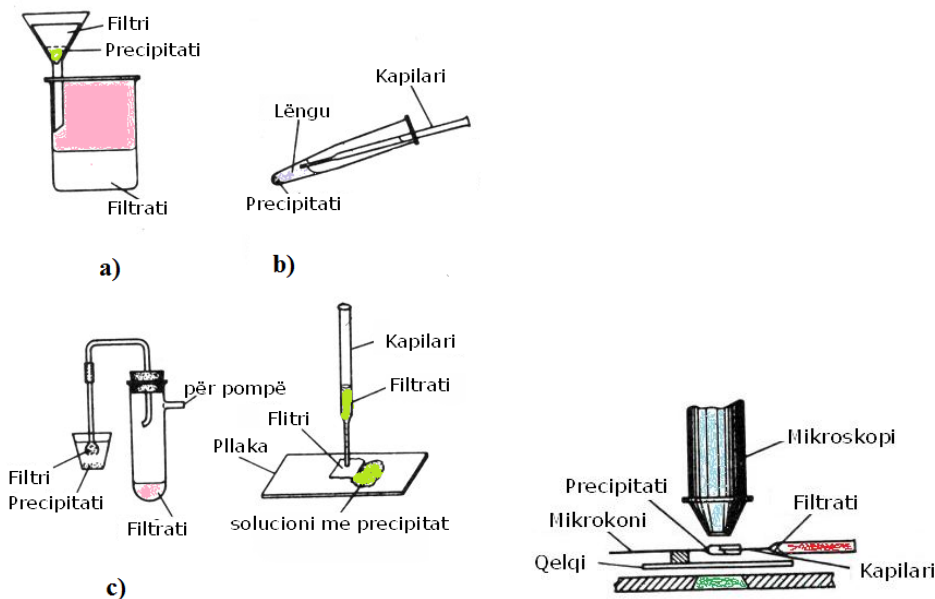


Figura 5. Ndarja e precipitatit nga tretësira me metoda të ndryshme të analizës.

Komponentet të cilat e përbëjnë mostrën e analizuar mund të klasifikohen edhe sipas pjesëmarrjes së masës së tyre në: komponente kryesore (makro) dhe mikro-komponente. Makro komponentet përbëhen nga komponentet primare (kryesore) me pjesëmarrje mase prej 1-100% dhe sekondare (dytësore) me pjesëmarrje mase prej 0,01-1%. Mikro komponentet apo gjurmat zakonisht janë të pranishme në mostër më pak së 0,01%. Në klasifikim të këtyllë metodash hynë edhe ndarja sipas sasisë së substancës së pranishme në mostër që kryesisht hasset në analizat e minerareve, për metalet e rralla, ndotjeve të ndryshme të ambientit, dhe ruajtja e sasive të tyre përfundim kufirit të tolerancës.

Tabela 1. Klasifikimi i komponenteve sipas pjesëmarrjes përqindore në mostër

Komponentet		Pjesëmarrja /%
Makrokomponentet	Primare	1 – 100
	Sekondare	0.01 – 1
Mikrokomponentet		< 0.01

Metodat analitike sipas mënyrës së punës

Një numër jo i vogël i reaksioneve kimike zhvillohen në mjedis të thatë. Në këtë lloj të reaksioneve hynë më së shumti reaksionet e diegjes, por numri më i madh i tyre bëhet i mundur vetëm në tretësira dhe atë në mjedise të ndryshme siç janë acidike, neutrale dhe bazike. Dy mënyrat kryesore janë veçuar si:

1. “rruga e thatë” dhe
2. “rruga e njomë e analizës”.

Reaksionet kimike mund të zhvillohen “në rrugë të thatë”, pa e tretur substancën e cila analizohet, ose në “rrugë të njomë”, d.m.th. pas tretjes së substancës që analizohet në tretës të përshtatshëm. Reaksionet e rrugës së thatë kryesisht përdoren në analizën cilësore. Për kundër faktit se analiza e rrugës së thatë është e shpejtë dhe mjaft e përshtatshme për xehtari dhe mineralogji, ajo në praktikën analitike zakonisht shërben si analizë paraprake (apo si një hyrje në analiza më të hollësishme), sepse ajo jep disa të dhëna të rëndësishme të cilat e lehtësojnë analizën e rrugës së njomë (rrugën kryesore të analizës). Analiza e rrugës së thatë pra, shkurton rrugën e analizës së njomë sepse na paralajmëron se për çfarë substance është fjala: për oksid apo sulfur, silikat apo halogjenur etj. Prandaj, kjo analizë jo vetëm që është e vlefshme, por shpesh edhe e domosdoshme. Megjithatë, rezultatet e analizës së thatë janë të përgjithësuara dhe duhet theksuar se në rastet e materialeve komplekse kjo rrugë nuk jep të dhëna (informata) të sakta për të gjithë përbërësit sikur i jep analiza e rrugës së njomë. Dhe më në fund mund të konkludohet se më shpejtë dhe më saktë vijmë deri të rezultatet relevante të analizës duke i kombinuar që të dy rruget e analizës kimike.

Provat që zakonisht kryhen në rrugë të thatë janë: Ngjyrosja e flakës, formimi i margaritarëve me ngjyrë dhe shkrirja e substancave.

Ngjyrosja e flakës - Shumë kripëra me përbërje të joneve të ndryshme, kanë veti që flakën e pangjyrë të flakëdhënësit ta ngjyrosin me ngjyrë karakteristike. Kështu p.sh. kripërat e natriumit i japin flakës ngjyrë të verdhë; ato të kaliumit ngjyrë vjollcë; të stronciumit ngjyrë të kuqe intensive; të bariumit jeshile; të kalciumit të kuqe tjegull etj. Në bazë të ngjyrës së paraqitur gjykojmë për praninë e elementeve të ndryshme në substancën që analizohet me rrugën e thatë.

Formimi i margaritarëve me ngjyrë - Gjatë shkrirjes së substancave të ndryshme me reagjent shkrirës siq janë: tetraborati i natriumit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ose hidrofosfati i kombinuar, i natriumit dhe amonit, ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fitohen margaritarë (perla) me ngjyrë karakteristike.

Kështu p.sh. kripërat e kromit formojnë margaritarë me ngjyrë të gjelbër, ato të bakrit me ngjyrë të kaltër etj.

Shkrirja e substancave - Disa substanca duke u nxehur me **shkrirësa** si p.sh. me përzierje: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ apo $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ mbas ftohjes japin një masë me ngjyrë karakteristike. Kështu p.sh. duke shkrirë ndonjë kripë të kromit(III) me përzierjen $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, masa e shkrirë merr ngjyrë të verdhë, sepse formohet kromati i natriumit (K_2CrO_4).

Reaksionet e analizës kimike që kryhen në rrugë të njomë janë reaksione në mes substancave në tretësirë. Prandaj, për të kryer analizën cilësore në rrugë të njomë substancën që duhet analizuar së pari e tretim në tretës të përshtatshëm. Se çfarë tretësi do të zgjedhim për tretje të mostrës nuk varet vetëm nga fakti se a do të tretet lehtë mostra në të apo jo, por edhe nga kushti se a do të zhvillohen reaksionet kimike pa pengesa në tretësirën e sajuar. Është për tu theksuar se gjatë tretjes së mostrës zakonisht mund të vijë deri te ndryshimi i pjesëve përbërëse, e ndonjëherë edhe deri të humbja e plotë e tyre. Në shumicën e rasteve gjatë tretjes së mostrës zhvillohen edhe reaksione anësore (sekondare) kimike. Prandaj, tretja e mostrës, sado që në dukje është veprim i thjeshtë, megjithatë, fjala është për një veprim analitik të rëndësishëm dhe mjaft kompleks nga i cili varet rezultati përfundimtar i analizës kimike.

Në analizën kimike si tretësia zakonisht përdoren:

- 1) Uji i destiluar

- 2) Acidet e holluara dhe të përqendruara (koncentruara), si dhe përzierjet e tyre: HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, Uji mbretëror¹, HNO₃ + HF, H₂SO₄ + HF, HClO₄ + HNO₃, HClO₄ + H₃PO₄, HClO₄ + HF, HCl + Br, HCl + KClO₃, HNO₃ + H₂C₄H₄O₆, etj.
- 3) Tretësirat ujore të bazave: KOH dhe NaOH
- 4) Tretësirat e jodit, bromit, klorurit merkurik, cianurit të kaliumit etj.
- 5) Tretësat organik: alkoolet, eteri, petrol-eteri, benzeni, tetrakloruri i karbonit dysulfuri i karbonit, kloroformi etj.

¹ HCl + HNO₃, në raport 3:1

Karakterizimi i reaksioneve analitike

Reaksion analitik është ai i cili mundëson identifikimin (detektimin) apo separimin e komponenteve të ndryshme të mostrës. Këto reaksione mund të jenë specifike, selektive dhe të ndjeshme (sensitive).

- 1] Reaksioni është specifik po qe se në kushte të caktuara mundëson detektim joekuivok të idividit jonik ose molekular në prezencën e të gjithë individëve tjerë molekular apo jonik. Një nga reaksionet relativisht të pakta specifike është ai i dimetilglioksimës në mjedis neutral apo të dobët alkaline i cili jep precipitat të kuq vetëm me jonet e nikelit(II). Reaksion tjetër specifik është p.sh. reaksioni për jod me nisheste (amidon), gjatë të cilit formohet komponim adsorbues me ngjyrë të kaltër. Si shembull tjetër i reaksionit specifik vlen të përmendet identifikimi i joneve NH_4^+ me tretësirën e hidroksidit të natriumit, ku amoniaku i liruar diktohet në bazë të erës apo me me ndihmën e dëftuesve për acide dhe baza, -të reagjentit të Nessler-it ose me letër të zhytur në tretësirën e nitratit merkuror.
- 2] Reaksioni (apo reagjenti) është selektiv nëse reagon në mënyrë të ngjajshme vetëm me numër të vogël individësh. Prandaj, shkalla e selektivitetit është në disproporcion me numrin e individëve që japin reaksion të ngjajshëm. Për shembull, në acidin sulfurik, peroksidi i hidrogjenit jep ngjyrë të verdhë ose të kuqe vetëm me jonet titanium, volfram dhe molibden. Pastaj kimisti mund të vazhdojë egzaminimin e mëtejme për ti kthyer reaksionet selektive në ato specifike të cilat shërbejnë për identifikimin individëve jonik.
- 3] Reaksioni është i ndjeshëm (sensitive) nëse vetëm një sasi e vogël e komponentës për detektim shfaq ndryshime që vërehen lehtë. Sa më intesive që është ngjyra e produktit të reaksionit, apo sa më i pa tretshëm që është precipitati, aq më sensitiv është reaksioni. Pra, për shembull, testi i klorurit të argjendit është test sensitiv për jonet e klorurit, ngase edhe një përqendrim shumë i vogël i joneve të klorurit në ujë nga ujësjellësi, shfaqë precipitat apo opaleshencë me jonet e argjendit. Reaksioni sensitiv, megjithatë, nuk është me çdo kusht selektiv dhe anasjelltas (vice versa). Sulfhidriku është p.sh., reagjent shumë sensitiv për jonet e merkurit(II); në tretësirë shumë të holluar të merkurit(II) ai jep precipitat të zi të sulfurit merkurik. Hiq më pak, reaksioni nuk është aq selektiv, sepse një numër i madh i metaleve të rënda jep precipitat të zi me sulfhidrikun. Nga tjetra anë reaksioni i joneve të hekurit(III) me jonet tiocianate që jep të kuqen qartazi të dukshme, është të dyja, edhe sensitiv edhe shumë selektiv. Ngjyra buron nga formimi i komplekseve të tipit $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, ... $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, ... $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Ndjeshmëria (sensitiviteti) i reaksioneve analitike

Në shumicën e analizave kimike, mostra tretet, pritet të reagojë me reagjentët adekuat dhe ndryshimet rezultuese vrojtohen. Kur shfaqet precipitati apo ngjyra, zakonisht karakterizohet me njërën nga këto vlera numerike:

- (1) vlera pD;
- (2) përqendrimi kufitar;
- (3) kufiri i identifikimit (sasia kufitare) dhe kufiri i hollueshmërisë.

- 1) Vlera pD, në mënyrë indirekte shprehë, vëllimin më të madh (cm^3) në të cilin 1g i mostrës ende jep reaksion pozitiv.

Nëse, për shembull, 1g i mostrës ende jep reaksion pozitiv pasi të jetë tretur në 100dm³ ujë, por jo në vëllime më të mëdha:

$$D=1/100\ 000 = 10^{-5} \text{ gcm}^{-3},$$

Me qëllim të shmangjes nga përdorimi i eksponentëve negativ vlera pD është definuar:

$$pD = - \lg D = 5.$$

Nëse vëllimi maksimal është 15dm³,

$$D = 1/15\ 000 = 10^{-4.2} \text{ gcm}^{-3},$$

andaj: pD=4,2.

- 2) Përqendrimi kufitar është sasia më e vogël e substancës (zakonisht në µg) në 1 cm³ tretësirë e cila ende jep reaksion pozitiv në provën e caktuar. P.sh., kufiri i përqendrimit për përcaktimin e kalciumit duke e precipituar me oksalate, është 1,6 ppm (1,6 mg dm⁻³).

Kushtet eksperimentale të reaksioneve kimike

Çdo reaksion analitik zhvillohet në kushte eksperimentale të caktuara në varësi me vetitë e produkteve që formohen.

Një nga kushtet e zvellimit të reaksioneve është vlera pH e mjedisit (tretësirës) që analizojmë. Kështu p.sh. joni Ca²⁺ nuk mund të zbulohet në mjedis acid me reagjentin oksalat amoni, (NH₄)₂C₂O₄, pasi që oksalati i kalciumit CaC₂O₄ është i tretëshëm në acide minerale, prandaj ky precipitim duhet kryer në mjedis neutral ose alkaline. Gjithashtu, substancat e tretshme në baza nuk mund të precipitohen në tretësira bazike (shembull: precipitimi i PbSO₄). Precipitati i AgCl është i tretshëm në amoniak prandaj ai nuk mund të precipitohet në mjedis amoniakal.

Në qoftë se një komponim precipiton vetëm në mjedis asnjës, duhet që tretësira që analizohet të asnjësohet më parë (me acid ose bazë) e mandej të kryhet reaksioni. P.sh., bitartarati i kaliumit KHC₄H₄O₆ precipiton vetëm në tretësirë neutrale.

Një kusht tjetër me shumë rëndësi për kryerjen e reaksioneve është temperatura e tretësirës. Shumica e reaksioneve analitike kryhen në “të ftohtë” dmth në temperaturën e mjedisit. P.sh. kloruri i plumbit, (PbCl₂) tretet në ujë të nxehtë, prandaj që të precipitohet ky komponim është e domosdoshme që reaksioni të kryhet në të ftohtë (temperaturë të zakonshme). Në temperaturë të zakonshme duhet identifikuar edhe Cr(VI) me H₂O₂ në prani të acidit sulfurik, sepse në temperaturë të ngritur vjen deri të zbërthimi (zhbërja) e acidit perkromik, H₂CrO₁₀, duke liruar oksigjen dhe duke u reduktuar kromi deri në Cr(III). Për tu zvelluar shpejtë dhe mirë, disa reaksione kërkojnë ngrohjen e tretësirës deri në një temperaturë të caktuar, kështu p.sh. joni NH₄⁺ zbulohet me reagjentin NaOH në të nxehtë dhe diktohet me erën e amoniakut që lirohet. Poashtu ndjeshmëria e reaksionit për zbulimin e fosfateve (PO₄³⁻) me molibdat amoni, (NH₄)₂MoO₄, në prani të acidit nitrik, HNO₃, rritet me rritjen e temperaturës.

3 TRETËSIRAT DHE PËRBËRJA E TYRE

Tretësirat janë përzierje homogjene monofazore të përbëra prej dy ose më shumë komponentëve të cilat mund të definojnë si sisteme dispersive të përbëra nga substanca e tretur (faza dispersive) dhe tretësi (mjetei dispersiv). Fazë dispersive quajmë numrin e përgjithshëm të thërmiave të substancës së imtësuar dhe të shpërndarë, ndërsa substancën në të cilën këto thërmita shpërndahen, mjetei dispersiv. Stabiliteti i sistemeve disperse është më i madh sa më të imëta janë thërmitat e fazës së dispersuar, përkatësisht sa më e lartë është shkalla e dispersitetit të tyre. Sistemet dispersive egzistojnë në tre gjendjet agregate: të ngurtë (legurat), të lëngtë (tretësirat) dhe të gazet (përzierje gazërash). Sistemet e lëngeta dispersive (tretësirat) kanë rëndësi të madhe në praktiken analitike, për arsye se shumica e reaksioneve analitike zhvillohen në tretësira ku më së shpeshti shfrytëzohen sistemet ku faza disperguese është substancë e ngurtë, ndërsa mjetei dispergues lëng. Lëngu (tretësi) kryesor që përdoret në analizë kimike është uji².

Tabela 2.1 Disa karakteristika të sistemeve disperse varësisht nga madhësia e thërmiave

Tretësirat e vërteta <1nm	Tretësirat koloidale 1-100nm	Sistemet e vrazhda (suspensionet / emulsionet) >100nm
Thërmitat nuk shihen në mikroskop elektronik dhe kalojnë ultrafiltrin	Thërmitat shihen në mikroskop elektronik dhe nuk kalojnë ultrafiltrin	Thërmitat shihen me sy dhe nuk kalojnë nëpër filtrin e rëndomtë

Në bazë të shkallës së dispersitetit, sistemet dispersive (tretësirat) mund të ndahen në:

- Sisteme në të cilat madhësitë e thërmiave të shpërndara janë më të mëdha se 100 nm (1nm = 10⁻⁹ m). Sistemet e tilla quhen sisteme të vrazhda dispersive. Këto zakonisht ndahen në suspensione, kur substanca e shpërndarë është në gjendje agregate të ngurtë dhe emulsione, kur substanca e shpërndarë është në gjendje agregate të lëngtë.
- Sisteme në të cilat madhësitë e thërmiave të substancës së shpërndarë sillen prej 1 – 100 nm, i quajmë tretësira koloidale.
- Kur madhësitë e thërmiave të substancës së shpërndarë janë më të vogla se 1 nm, fjala është për tretësira të vërteta. Tretësirat e vërteta janë sisteme tipike homogjene dhe konsiderohet se në to substanca e dispersuar është e shpërndarë në mjete dispergues me shkallë dispersiteti të madhësisë së molekulave, përkatësisht joneve të tyre.

Disa karakteristika të sistemeve disperse varësisht nga madhësia e thërmiave janë prezentuar në tabelën 2.1.

Çdo tretësirë përbëhet nga substanca e tretur (faza dispersive) dhe tretësi (mjetei dispersiv). Tretës quhet komponenti që ruan gjendjen e vet agregate edhe pas formimit të tretësirës. Në rastet kur tretësi dhe substanca e tretur i takojnë të njëjtes gjendje agregate (p.sh. tretësira e alkoolit dhe ujit) gjithmonë substanca e cila ndodhet në tepicë konsiderohet si tretës. E kundërta e këtij rasti është tretësira ujore e KCNS, sepse në temperaturë të zakonshme në çdo 100g ujë

² Kimia analitike e tretësive joutor mund të gjendet në publikime të veçanta që u kushtohen vetëm tretësirave joutore.

treten 217g KCNS. Duke e patur parasysh faktin që tretësira e fituar është në gjendje agregate të lëngtë, uji është tretës për kundër faktit që KCNS ndodhet në tepricë të madhe.

Substanca plotësisht të patretshme nuk ka, sepse të gjitha, edhepse në masë të vogël, megjithatë treten. Rigorozisht nuk kemi të drejtë të themi se p.sh. kloruri i argjendit është i patretshëm në ujë, për kundër faktit se tretshmëria e tij është vërtetë shumë e vogël (në 100 g ujë tretën $1,9 \cdot 10^{-4}$ g AgCl). Por praktikisht këto substanca quhen të patretshme.

Mekanizmi i tretjes së substancave të ndryshme nuk është i thjeshtë as nuk është mirë i sqaruar edhe ditëve tona, por me saktësi dihet se tretshmëria e substancave të ndryshme varet nga natyra e substancës, natyra e tretësit dhe temperatura. Në diagramin 2.1. është prezentuar ndryshueshmëria e aftësisë tretëse (g/100g ujë) e disa kripërave në varësi nga temperatura.

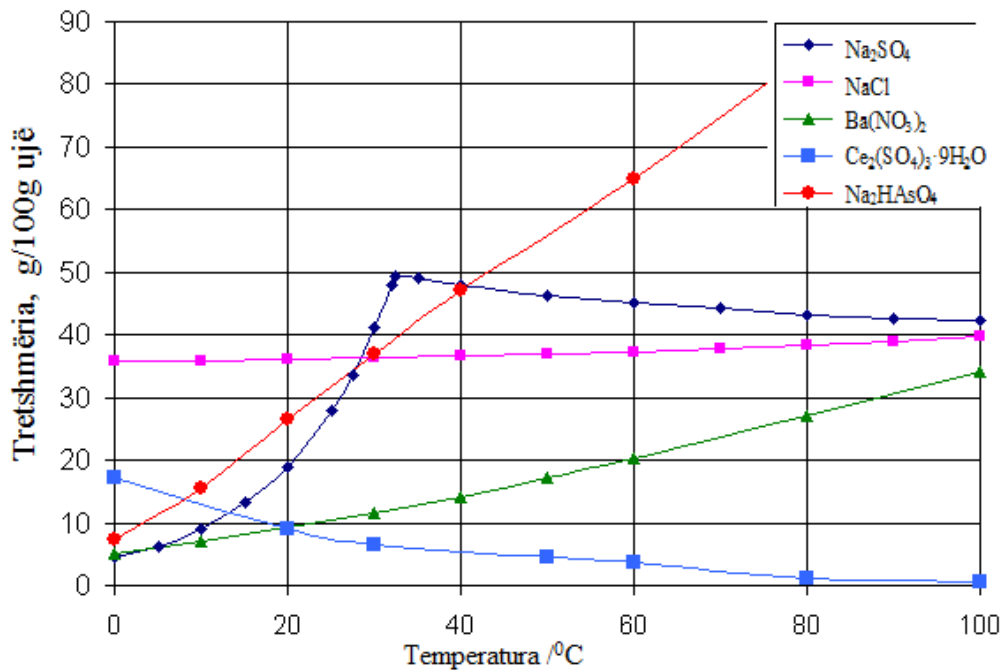


Figura 6. Ndikimi i temperaturës në tretshmërinë e disa kripërave, tretshmëria është dhënë në gram të substancës së anhidruar e cila tretet në 100g ujë.

Nga diagrami shihet se tretshmëria e komponimeve inorganike (më shumë ose më pak) rritet me rritjen e temperaturës. Ndikim të madh në tretshmëri ka edhe përbërja e tretësit. Si rregull, komponimet inorganike (me lidhje heteropolare) më lehtë treten në ujë se sa në tretësira organikë siç janë: metanoli, etanoli, etri, kloroformi etj. Kjo dukuri është me rëndësi në praktikën analitike dhe zbatohet (aplikohet) për precipitim sasior të disa komponimeve të cilat kanë tretshmëri të konsiderueshme në ujë si p.sh. perklorati i kaliumit, KClO₄ dhe heksakloro-platinati(IV) i kaliumit, K₂[PtCl₆]. Shembull karakteristik i uljes së tretshmërisë së K₂[PtCl₆] me rritjen e përqendrimit të etanolit në përzierjen etanol-ujë është dhënë në tabelën 2.2.

Tabela 2. Tretshmëria e heksakloro-platinatit(IV) të kaliumit në përzjerjen etanol – ujë në 20⁰C

Përqendrimi i etanolit në % mase	10	20	30	40	50	60	80
Tretshmëria (mg për 100g tretësirë)	372	218	134	76	49	26	8,5

Tretshmëria e substancave - Varësisht nga temperatura shprehet si masë e substancës së tretur në 100 g tretës, e cila në temperaturë të dhënë formon tretësirë të ngopur, dhe tretshmëria p.sh. e substancës A zakonisht shënohet si T_A . Nëse shënojmë se T_{NaCl} në 18⁰C është 35,86 g/100 g H₂O, d.m.th. se në këtë temperaturë në 100 gram ujë treten 35,86g NaCl. Tretshmëria shpesh shprehet edhe me sasi të substancës së tretur në 1dm³ tretësirë në temperaturë të dhënë prandaj edhe quhet tretshmëri sasiore përkatësisht molare.

Tretësirat mund të jenë të **ngopura** dhe të **pangopura**.

Në shumicën e rasteve praktike, tretësira e ngopur nënkupton edhe të qënit e përqendruar, apo anasjelltas, tretësira e pangopur të jetë e holluar, mirëpo kemi raste të shpeshta kur tretësira e ngopur në realitet është tretësirë e holluar, apo kur tretësira e pangopur është praktikisht tretësirë e përqendruar. E tëra varet nga natyra e substancës së tretur dhe tretshmërisë së saj në temperaturën aktuale. Tretësira e ngopur e ndonjë kripte (elektroliti) vështirë të tretshme, siç është p.sh. kloruri i argjendit, është tretësirë shumë e holluar, sepse në 100 g H₂O treten vetëm $1,9 \cdot 10^{-4}$ g të AgCl.

Përbërja e tretësirave.

Me nocionin përbërje të tretësirave, nënkuptojmë përbërjen e tyre cilësore dhe sasiore. Përbërja cilësore tregon prej çfarë komponentesh përbëhet tretësira, ndërsa ajo sasiore në çfarë sasishtë komponentet në fjalë ndodhen në krahasim me sasi të definuar sakt të masës ose vëllimit të tretësirës.

Përbërja sasiore e tretësirës mund të shprehet si: përqendrim (sasiore, i masës dhe vëllimor), pjesëmarrje (sasiore apo molare, e masës dhe vëllimore) si dhe molalitet. Shenjat (simbolet) dhe definicioni i tyre janë dhënë në tabelën 2.3.

Sasia e substancës Shenja **n** e cila paraqitet në shprehjen për përqendrim sasiore, pjesëmarrje sasiore dhe molalitet, paraqet njerën nga shtatë madhësitë themelore fizike¹ të pavarura në të cilat bazohet sistemi ndërkombëtar i njesive (Le Systeme International d'Unites, shkurtazi SI) i cili për kimistet është më rëndësi të posaçme. Njësia themelore për sasi të substancës është moli (shenja mol). Moli është definuar si sasi e substances që përmban aq thërmia (individume) elementare substance sa ka atome karboni në 0,012 kg (12 g) të izotopit të pastër të karbonit dymbdhjetë (¹²C). Numri i thërmiave elementare është i përcaktuar me konstantën e Avogadros (L). Gjatë përdorimit të mol-it, thërmiat elementare të cilat kanë të bëjnë me të, duhet të jenë të njohura. Thërmiat mund të numërohet dhe ka shenjën e vet, p.sh. (H) paraqet një atom hidrogjen, (H₂)-një molekulë hidrogjen, H₂S-një molekulë sulfur hidrogjeni, Na⁺-një jon natrium etj. Thërmiat mund të jenë edhe pjesë të atomeve, molekulave ose joneve, p.sh. 1/2 Ca paraqet gjysmën e atomit të kalciumit, 1/2 H₂-gjysmën e molekulës së hidrogjenit, 1/5 MnO₄⁻ - të pestën e jonit permanganat etj.

1. Madhësia fizike paraqet produktin e vlerës numerike të ndonjë numri dhe njësisë

Tabela 2.3 Shprehja e përberjës së tretësirave

Madhësia fizike	Shenja	Definicioni	Njësia
Përqen. sasiore i sub. B	$c_B, [B]$	$c_B = \frac{n_B}{V}$	mol m^{-3}
Përqen. i masës së sub.B	γ_B	$\gamma_B = \frac{m_B}{V}$	kg m^{-3}
Përq. Vëllimor i sub. B	δ_B	$\delta_B = \frac{V_B}{V}$	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
Pjes. molare e sub. B	χ_B	$\chi_B = \frac{n_B}{\sum_i n_i}$	1
Pjesëm. e masës së sub.B	ω_B	$\omega_B = \frac{m_B}{\sum_i m_i}$	1
Pjesëm. vëllimore e sub.B	φ_B	$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum_i V_i}$	1
Molaliteti i sub. B në tret. A	b_B	$b_B = \frac{n_B}{n_A \cdot M_A} = \frac{n_B}{m_A}$	mol kg^{-1}

Sasia e substancës (n) është proporcionale me numrin (N) të individëve elementarë (atomeve, molekuleve, joneve, radikaleve, elektroneve, fotoneve dhe të thërmiave tjera apo grupeve specifike të thërmiave) të substancës së dhënë. Faktori i proporcionalitetit është i njëjtë për të gjitha substancat dhe i barabartë me vlerën reciproke të konstantës së Avogadros, p.sh. për substancën (individin) B është:

$$n_B = \frac{1}{L \cdot N_B}$$

L - Konstanta e Avogadros = $(6,022045 \pm 0,000\ 031) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Përbërja sasiore e tretësirave shprehet me **përqendrim sasiore** apo shkurtazi vetëm me përqendrim (koncentrim). Në shumicën e rasteve përqendrimi shenohet me c duke evidencuar në indeks shenjën e substancës (individit) me të cilën ka të bëjë përqendrimi. P.sh. për substancën B përqendrimi shenohet me c_B apo $c(B)$, e ndonjëherë edhe me kllapa të mesme [B]. Me nocionin përqendrim nënkuptojmë sasinë e substancës së tretur në njësi vëllimore të tretësirës. Prandaj, për substancën B përqendrimi mund të shprehet:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad \text{ose} \quad [B] = \frac{n_B}{V}, \quad \text{përkatesisht} \quad c_B / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{n_B / \text{mol}}{V / \text{m}^3} \quad 2.1$$

c_B ose [B] paraqet përqendrimin sasiore ose vetëm përqendrimin;

n_B sasinë e substancës së tretur (mol);

V vëllimi i tretësirës (m^3 ose dm^3).

*Njësia e përqendrimit sasiore është mol/m^3 , por më së shpeshti përdoret mol/dm^3 .

Shembull: Të njehësohet përqendrimi sasiore i tretësirës ujore e cila përmban 2,925 g klorur natriumi në 2000 cm^3 ujë.

Zgjidhje:

1 mol NaCl ka masë prej 58,5 g
 n mol " " 2,925 g

$$n = 2,925 / 58,5 = 0,05 \text{ mol}$$

Duke e zbatuar ekuacionin (2.1) fitojmë:

$$c_{\text{NaCl}} = 0,05 / 2 = 0,025 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Prandaj, përqendrimi sasior i tretësirës së klorurit të natriumit është $0,025 \text{ mol/dm}^3$.

Përqendrimi i masës paraqet masën e substancës së tretur në njësi vëllimore të tretësirës. Simboli për përqendrim të masës është γ (gama) me shenjë të substancës për të cilën përqendrimi shprehet. P.sh., për substancën B përqendrimi i masës do të jetë:

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V} \quad 2.2$$

γ_B është përqendrimi i masës, m_B - masa e substancës së tretur (e shprehur në kg ose në g), V - vëllimi i tretësirës i shprehur në m^3 ose dm^3 . Njësia themelore e përqendrimit të masës është kg / m^3 , por në praktikën analitike zakonisht përdoret g / dm^3 .

Shembull: Sa është përqendrimi i masës së tretësirës së sulfatit të natriumit, nëse për përgatitje të 5000 cm^3 tretësirë janë matë dhe janë tretur $0,25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$?

Zgjidhje:

Me zbatimin e ekuacionit (2.2) fitohet:

$$\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V} = \frac{0,25}{5} = 0,05 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$$

Vlera e fituar tregon se në çdo dm^3 të kësaj tretësire gjenden të tretur nga $0,05 \text{ g}$ sulfat të natriumit.

Nëse masa e substancës së tretur B, m_B , dhe masa molare M_B (g/mol) janë të nohura, atëherë n_B , mund të njehsohet nga raporti:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Pas zëvendësimit në ekuacionin (2.1) për njehsimin e c_B , fitojmë

$$c_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V} \quad \text{përkatësisht,} \quad c_B \cdot M_B = \frac{m_B}{V} = \gamma_B \quad 2.3$$

γ_B paraqet përqendrimin e masës, e cila shprehë përbërjen e tretësirës me raport të masës së substancës së tretur dhe vëllimit të tretësirës. Njësia SI për përqendrimin e masës është kg/m^3 , por në praktikë shpesh përdoren njësitë g/dm^3 , g/m^3 , mg/m^3 dhe njësitë tjera decimale të kësaj njësie. Dihet se: $\text{kg/m}^3 = \text{g/dm}^3 = \text{mg/cm}^3$.

Shembull: Të njehsohet përqendrimi sasior i tretësirës së karbonatit të natriumit, nëse përqendrimi i masës së kësaj kripe është $12,80 \text{ g/dm}^3$?

Zgjidhje:

Me zbatimin e ekuacionit (2.3) kemi:

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\gamma_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{12,80}{106} = 0,1208 \text{ mol dm}^{-3}$$

D.m.th. përqendrimi sasiar i tretësirës së Na_2CO_3 , përqendrimi i masës së cilës është $12,80 \text{ g / dm}^3$, i përgjigjet vlerës $0,1208 \text{ mol / dm}^3$.

Pjesëmarrja paraqet raportin e ndonjë madhësie (sasi, masë ose vëllimi) të komponentës së dhënë kundrejt madhësisë përkatëse për përzierje të të gjitha komponentave përbërës të tretësirës. Pjesëmarrja është madhësi jodimensionale e cila paraqet numër me vlerën mes 0 dhe 1, ndërsa shumica e pjesëmarrjes e të gjitha komponenteve është e barabartë me një.

Pjesëmarrja sasiore apo molare (χ), tregon se cila pjesë nga sasia e përgjithshme (ose e numrit të përgjithshëm të thërmijave) të mostrës i takon thërmijave të përbërësit të caktuar. Pjesëmarrja sasiore e përbërësit B, χ_B , definohet si raport i sasisë së përbërësit B, n_B , dhe shumës së sasisë së gjithë përbërësve në mostër, $\sum n_i$

$$\chi_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad 2.4$$

Pasi që sasia është proporcionale me numrin e thërmijave, χ_B mund të shprehet edhe si raport i numrit të thërmijave (individëve) të përbërësit të dhënë B, N_B , dhe numrit të përgjithshëm të thërmijave të të gjithë përbërësve në mostër, $\sum N_i$: $\chi_B = \frac{N_B}{\sum N_i}$.

Pjesëmarrja e masës (ω), paraqet raportin mes masës së përbërësit të dhënë (B, m_B) dhe masës së përgjithshme të të gjithë përbërësve në mostër ($\sum m_i$)

$$\omega_B = \frac{m_B}{\sum m_i} \quad 2.5$$

Pjesëmarrja vëllimore (φ), paraqet raportin mes vëllimit të komponentës së dhënë (B, V_B) dhe vëllimit të të gjitha komponenteve para se të bëhet përzierja ($\sum V_i$)

$$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum V_i} \quad 2.6$$

Shembuj:

1. Të njehsohet pjesëmarrja e masës së substancës B në tretësirën e cila përmban 50g substancë B në 350g të tretësit A.

Zgjidhje:

Duke e zbatuar ekuacionin 2.5 kemi: $\omega_B = m_B / m_A + m_B = 50 / 50 + 350 = 0,125$.

Pjesëmarrja e masës shpesh shprehet në përqindje, prandaj pjesëmarrjen e masës së substancës B në shembullin tonë mund të paraqesim si vijon: $\omega_B = 0,125 \times 100 = 12,5\%$.

2. Nëse tretësira përmban 5mol NaCl, 50mol ujë dhe një mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, të njehsohet sa është pjesëmarrja sasiore (molare) e klorurit të natriumit në këtë tretësirë?

Zgjidhje:

Duke zbatuar ekuacionin 2.4 kemi: $\chi_{\text{NaCl}} = 5 / 5 + 50 + 1 = 0,0893$.

Nëse përqendrimin e shprehur me pjesëmarrje molare e shumëzohet me 100 fitohet përqendrimin në përqindje molare (shenja: mol%). Në mënyrë analoge shprehet edhe pjesëmarrja e masës dhe ajo vëllimore.

3. Sa gram nitrat argjendi duhet tretur në 100g tretësirë me pjesëmarrje mase 0,15 që kjo pjesëmarrje të rritet në 0,22?

Zgjidhje:

Sipas definicionit për pjesëmarrje mase, masa e AgNO_3 mund të njehsohet si vijon:

$$0,15 = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{100}, \quad m(\text{AgNO}_3) = 15\text{g}.$$

Masa e AgNO_3 që duhet shtuar gjendet nga raporti:

$$0,22 = \frac{15+x}{100+x}, \quad x = 8,9744\text{g AgNO}_3.$$

Molaliteti apo përqendrimi molal i substances së tretur b_B paraqet raport mes sasisë së substances së tretur n_B dhe masës së tretësit m_A :

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A \cdot M_A} \quad 2.7$$

- b_B paraqet molalitetin;
 n_B sasinë e substancës së tretur;
 m_A masa e tretësit (kg);
 n_A sasia e tretësit;
 M_A masa molare e tretësit.

*Njësia për molalitet është mol për kilogram (mol/kg).

Shembull: Të njehsohet molaliteti i tretësirës së Na_2CO_3 me përqendrim $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol/dm}^3$, nëse densiteti i tretësirës është ($\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$).

Zgjidhje:

Duke u nisur nga shprehja e njohur $\rho = m / V$, njehsojmë masën e tretësirës e cila është e barabartë: $m = \rho \cdot V = 1,098 \text{ g/cm}^3 \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 1098\text{g}$. Masa e karbonatit të natriumit është: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106\text{g}$, ndërsa $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{e tretësirës}) - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1098 - 106 = 992 \text{ g} = 0,992 \text{ kg}$.

Duke e aplikuar ekuacionin 2.7 fitohet: $b(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol} / 0,992 \text{ kg} = 1,008 \text{ mol} / \text{kg}$.

Hollimi i tretësirave. Shpesh në praktikën analitike kemi të bëjmë me hollimin e tretësirave ku si rezultat i këtij veprimi, përqendrimi zvogëlohet, ndërsa sasia ose masa e substancës së tretur para dhe pas hollimit ngelë e pandryshuar. Masa dhe përqendrimi para dhe pas hollimit mund të definohet sipas shprehjeve vijuese:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= m_1 / V_1 & c_1 &= n_1 / V_1 \\ \gamma_2 &= m_2 / V_2 & c_2 &= n_2 / V_2 \end{aligned}$$

Duke patur parasysh faktin se masa ose sasia ngelin të pandryshuara gjatë këtij veprimi, vlen relacioni:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2 & \text{dhe} & & n_1 &= n_2 & \text{përkatesisht:} \\ \gamma_1 V_1 &= \gamma_2 V_2 & \text{dhe} & & c_1 V_1 &= c_2 V_2 & 2.8 \end{aligned}$$

Shembuj:

1. Në çfarë vëllimi duhet holluar 100 cm^3 tretësirë të acidit nitrik me përqendrim mase $\gamma_1 = 63,0 \text{ g/dm}^3$ që të përftohet tretësira me përqendrim mase $\gamma_2 = 12,6 \text{ g/dm}^3$.

Zgjidhje:

Duke u bazuar në ekuacionin 2.8 kemi:

$$V_2 = \gamma_1 V_1 / \gamma_2 = 63,0 \text{ g.dm}^{-3} \cdot 100 \text{ cm}^2 / 12,6 \text{ g.dm}^{-3} = 500 \text{ cm}^3.$$

Nga ky njehsim del se tretësira duhet holluar deri në vëllim prej 500 cm^3 , përkatësisht në 100 cm^3 tretësirë me përqendrim mase $\gamma_1 = 63,0 \text{ g/dm}^3$ duhet shtuar edhe 400 cm^3 ujë të destiluar.

2. Sa cm^3 tretësirë të acidit klorhidrik me përqendrim $c_1 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ nevoiten që me hollim të fitohen 500 cm^3 tretësirë me përqendrim $c_2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Zgjidhje:

Duke vepruar sikur në shembullin e parë kemi:

$$V_1 = V_2 c_2 / c_1 = 500 \text{ cm}^3 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} / 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 40 \text{ cm}^3.$$

3. Nëse 1 dm^3 tretësirë të AgNO_3 me përqendrim $0,1 \text{ mol/dm}^3$ e përziejme me $0,3 \text{ dm}^3$ tretësirë të të njëjtes kripë me përqendrim $0,5 \text{ mol/dm}^3$, fitojmë $1,3 \text{ dm}^3$ tretësirë të nitratis të argjendit. Të njehsohet përqendrimi i tretësirës së përftuar.

Zgjidhje:

Sasia e nitratis të argjendit para (n_1) dhe mbas përzierjes (n_2) është:

$$n_1 = c_1 V_1 = 1 \text{ dm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_2 = c_2 V_2 = 0,3 \text{ dm}^3 \cdot 0,5 \text{ mol/dm}^3 = 0,15 \text{ mol}.$$

Sasia e përgjithshme e AgNO_3 në tretësirë pas përzierjes është e barabartë me $n_1 + n_2 = n_3 = 0,25 \text{ mol}$, ndërsa vëllimi: $V_3 = V_1 + V_2 = 1,3 \text{ dm}^3$, prej nga del se përqendrimi i tretësirës së përftuar e AgNO_3 (c_3) është:

$$C_3 = n_3 / V_3 = 0,25 \text{ mol} / 1,3 \text{ dm}^3 = 0,1923 \text{ mol/dm}^3.$$

4. Sa cm^2 tretësirë të nitratis të argjendit me përqendrim $c_1 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ e sa nga tretësira e të njëjtes kripë me përqendrim $c_2 = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ duhen përzier që të fitohet 1 dm^3 tretësirë të AgNO_3 me përqendrim $c_3 = 0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Zgjidhje:

Gjatë përzierjes së tretësirave vlejné shprehjet:

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = V_3 c_3 \quad (\text{sepse } n_1 + n_2 = n_3) \quad 2.9$$

dhe

$$V_1 + V_2 = V_3 \quad 2.10$$

Nga ekuacioni 2.9 gjejmë zgjidhjen për V_2 si vijon:

$$V_2 = V_3 c_3 - V_1 c_1 / c_2,$$

dhe duke e zëvendësuar vlerën e fituar për V_2 në ekuacionin 2.10 fitojmë:

$$V_1 + V_3 c_3 - V_1 c_1 / c_2 = V_3 \quad 2.11$$

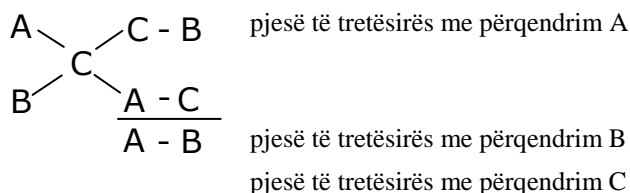
Me rregullim të shprehjes së fundit (2.11) fitojmë:

$$V_1 = V_3 (c_2 - c_3) / (c_2 - c_1) = 1 \text{ dm}^3 (0,5 - 0,2) \text{ mol/dm}^{-3} / (0,5 - 0,1) \text{ mol/dm}^{-3} = 0,75 \text{ dm}^3 \quad (750 \text{ cm}^3).$$

Vlerën për V_2 e njehsojmë nga ekuacioni 2.10, përkatësisht $V_2 = V_3 - V_1 = (1 - 0,75) \text{ dm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$ (250 cm^3).

Rregulla e përzierjes.

Se në çfarë raporti duhet përzier dy tretësira me përqendrime të ndryshme me qëllim që të përftohet tretësira me përqendrim të (tretë) të duhur, mund të njehsohet edhe sipas skemës :



Nga skema e paraqitur (rregulla e “yllit”) shihet që kur përziejmë C-B pjesë të tretësirës me përqendrim A me A-C pjesë të tretësirës me përqendrim B, fitojmë A-B pjesë tretësire me përqendrim C.

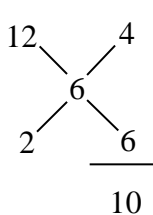
Gjatë përdorimit të kësaj skeme duhet patur parasysh faktin se përqendrimi C duhet gjithësesi të jetë më i vogël se përqendrimi A, ndërsa më i madh se përqendrimi B ($B < C < A$). Përqendrimet A, B dhe C duhet shprehur në mënyrë të njëjtë. Nëse përqendrimi shprehet në përqindje, atëherë vlerat C - A, A - B dhe A - C paraqesin pjesëmarrje mase, e nëse përqendrimi shprehet me molaritet (mol/dm^3), atëherë rezultati fitohet i shprehur në pjesë vëllimore. Është për tu përmendur së njehsimet me ndihmë të kësaj skeme marrin më pak kohë së njehsimet që u sqaruan më parë (hollimi i tretësirave).

Shembuj:

1. Sa cm^3 duhen marrë nga tretësira e acidit klorhidrik me përqendrim $c_1 = 12 \text{ mol/dm}^3$, e sa nga tretësira me përqendrim $c_2 = 2 \text{ mol/dm}^3$ që pas përzierjes të sajohen 500 cm^3 tretësirë të HCl me përqendrim $c_3 = 6 \text{ mol/dm}^3$.

Zgjidhje:

Duke e zbatuar skemen e lartshënuar kemi:

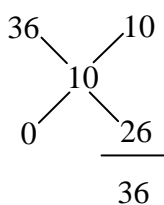


Nga skema shohim së duke përzier 4 cm^3 tretësirë të acidit klorhidrik me përqendrim 12 mol/dm^3 me 6 cm^3 tretësirë të HCl me përqendrim 2 mol/dm^3 fitojmë 10 cm^3 tretësirë me përqendrim 6 mol/dm^3 .

Vëllimi i nevojshëm i acidit klorhidrik me përqendrim 12 mol/dm^3 për përgatitje të 500 cm^3 të këtij acidi me përqendrim 6 mol/dm^3 njehsohet sipas proporcionit $4 : 10 = x : 500$, $x = 2000/10 = 200 \text{ cm}^3$, ndërsa nga acidi me përqendrim 2 mol/dm^3 mirren: $500 - 200 = 300 \text{ cm}^3$.

2. Sa duhet marr nga tretësira e klorurit të natriumi me pjesëmarrje 36% e sa ujë për tu fituar 1kg tretësirë kripe me pjesëmarrje mase 10%.

Zgjidhje:



Sipas rregullit të përzierjes:

Shohim së për çdo 10 pjesë mase të kripës 36% duhen 26 pjesë mase uji për tu fituar 36 pjesë mase të kripes me pjesëmarrje 10%. Sasia (x) e klorurit të

natriumit 36% e nevojshme për përgatitje të 1kg (1000g) tretësirë të kripes 10% njehsohet nga proporcioni $10 : 36 = x : 1000$, $x = 10 \cdot 1000 / 36 = 277,2$ g. Sasia e ujit që duhet shtuar gjendet nga ndryshimi $(1000 - 277,8) = 722,2$ g ujë.

Sjellja e elektrolitëve të fortë-Aktiviteti dhe përqendrimi

Sistemi i cili në mënyrë të saktë sillet sipas Ligjit të veprimit të masave (LVM) e quajmë sistem ideal. Cilido sistem real, më shumë apo më pak, bënë përjashtime nga ky Ligj. Megjithatë, sistemi mund ti afrohet atij ideal vetëm në ato raste kur përqendrimi i reagjentëve është shumë i vogël dhe nëse largësitë (distancat) mesatare mes thërmiave të sistemit janë aq të mëdha sa të mos kenë ndikim të ndërsjellë. Gjendje e tillë mund të arrihet te sistemet e gazërave nën presion të ulët dhe te tretësirat e holluara ujore. Me rritjen e përqendrimit të reagjentëve në sistem (tretësirë), lajmërohen përjashtime nga LVM, sepse në raste të tilla vjen në shprehje veprimi i ndërsjellë elektrostatik ndërjonik, pastaj i joneve dhe dipoleve, dipolit me dipol (te jo-elektrolitet) si dhe paraqitja e lidhjes hidrogjenore. Matjet eksperimentale të përcqeshmërisë elektrike të elektrolitëve të fortë, pastaj uljes së pikës së ngrirjes apo ngritjes së pikës së vlimit, kanë treguar se (me përjashtim të tretësirave tepër të holluara) përqendrimet efektive të joneve në tretësirë zakonisht janë më të ulëta se përqendrimet reale (analitike). Përqendrimi efektiv apo i dukshëm (veprues), për ndryshim nga përqendrimi real definohet si aktivitet relativ apo shkurt aktiviteti i cili është i lidhur me përqendrimin analitik (c) sipas relacionit:

$$a_B = y_B \cdot c_B / c^0$$

y_B * është koeficienti i aktivitetit i substancës (individit) B, ndërsa c_B -paraqet përqendrimin. Pasi që gati gjithmonë mirret që vlera $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ (tretësirë referente ideale), atëherë aktiviteti i bazuar në përqendrim, jepet me ekuacionin:

$$a_B = y_B \cdot c_B / \text{mol dm}^{-3}$$

* Në këtë dispencë si simbole për koeficient aktivitet në mënyrë të barabartë do të përdoren shkronjat y dhe f.

Nëse sistemi real është shumë i afertë me ate ideal, thërmiat praktikisht janë të pavarura nga njera-tjetra, d.m.th. ato veprojnë si të lira. Në kushte të këtilla, vlera e faktorit të aktivitetit shkon drejtë njëshiti ($y \rightarrow 1$), prandaj edhe aktiviteti barazohet me përqendrimin ($a = c$). Sa më larg që te jetë sistemi nga gjendja ideale, vlerat për koeficientin e aktivitetit (y) janë aq më të ndryshme nga njëshi. D.m.th. koeficienti i aktivitetit shërben si tregues devijimi të gjendjes reale të sistemit nga idealja. Koeficienti i aktivitetit nuk ka vlera konstante dhe është madhësi jodimensionale, ndërsa aktiviteti i ka dimensionet e përqendrimit (mol/dm^3).

Pasi që përqendrimet jonike janë zakonisht të njohura, atëherë njehsimet e aktivitetit bazohen në gjetjen e vlerave për faktor aktiviteti. Për elektrolit të dhënë, është e pamundur të përcaktohen eksperimentalisht vlerat e koeficientëve të aktivitetit për katjone dhe anjone veq e veq, ndërsa i mundshëm është vetëm përcaktimi i vlerave mesatare të tyre (y^\pm). Për elektrolitët me formulë të përgjithshme $B_m A_n$ koeficienti mesatar është në lidhje me koeficientet e aktivitetit të katjoneve (y_B) dhe anjoneve (y_A) sipas shprehjes:

$$y^\pm = (y_B^m \cdot y_A^n)^{1/(m+n)} \quad 2.20$$

apo në formë të logaritmuar:

$$(m+n) \log y^\pm = m \log y_B + n \log y_A$$

Shembull: Për tretësirën e NaCl, y_{NaCl} mund të shprehet si vijon:

$$y_{\text{NaCl}} = (y_{\text{Na}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-})^{1/2}.$$

Deri të ndryshimi në mes aktivitetit dhe përqendrimit në tretësirë të elektrolitëve vjen si rezultat i ndëraksioneve jonike. Në fakt, si rezultat i forcave elektrostатike, të jonet me ngarkesa të njëjta janë prezente focat refuzuese, ndërsa të jonet me ngarkesa të kundërta paraqiten forcat tërheqëse. Në tretësira ujore ky veprim i ndërsjellë mes joneve nuk është aq i theksuar, por megjithatë ato egzistojnë, prandaj hapsira rreth një joni pozitiv për një kohë të gjatë do të këtë tepricë të elektricitetit negativ, ndërsa hapsira rreth jonit negativ tepricë të elektricitetit pozitiv. Për këtë arsye levizja e joneve pozitive dhe negative në tretësirë në njëfarë mase do të jetë e ngadalësuar dhe joni nuk do të jetë aq aktiv në veprimin e tij sikur se ai të ishte plotësisht i lirë. Në tretësira shumë të holluara “sistem ideal” këto ndikime janë të papërfillshme, aktiviteti është përafërsisht i barabartë me përqendrimit, ndërsa koeficienti i aktivitetit i afrohet njësit ($a \rightarrow c$, $y \rightarrow 1$). Me rritje të përqendrimit të tretësirës, ndryshimi mes aktivitetit dhe përqendrimit rritet, aktiviteti bëhet më i vogël se përqendrimi, dhe koeficienti i aktivitetit më i vogël se njësi ($a < c$, $y < 1$). Në tretësira me përqendrime shumë të mëdha aktiviteti mund të bëhet më i madh se përqendrimi, dhe koeficienti i aktivitetit më i madh se një ($a > c$, $y > 1$). Sjellja e këtillë e substancave të tretura në rajon të përqendrimeve të larta të elektrolitit spjegohet kryesisht me ndryshim të madh të raportit të joneve të tretura dhe molekulave të tretësit.

Është theksuar edhe më parë se koeficientet e aktivitetit nuk janë madhësi konstante dhe nëse përcjellet ndryshimi i vlerës së tij në varshmëri nga përqendrimi, mund të konstatohet se y^{\pm} ndryshon përafërsisht sipas lakorës së paraqitur në fig.2.2 për tretësirë të acidit klorhidrik.

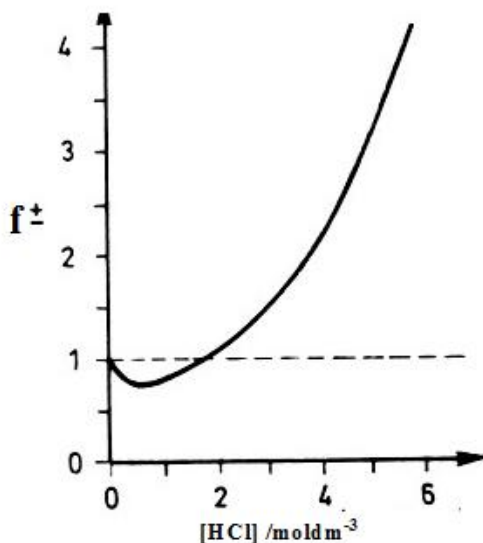


Figura 7. Varshmëria e koeficientit mesatar të aktivitetit y^{\pm} varesisht nga përqendrimit e acidit klorhidrik.

Nga fig.2.2 shihet se koeficienti mesatar i aktivitetit për HCl është ($y_{\text{HCl}} = 1$) për përqendrim të acidit që është praktikisht i barabartë me zero (në hollueshmëri të pakufijshme). Me rritje të përqendrimit të acidit koeficientet e aktivitetit fillimisht zvogëlohen, pastaj rriten ngadalë dhe serish arrijnë vlerën një, në përqendrim acidit pakëz më të vogël se 2 mol dm^{-3} , ndërsa me rritje të mëtejme të përqendrimit të acidit, koeficienti i aktivitetit rritet duke u bërë më i madh se një.

E dhëna se acidi klorhidrik me përqendrim të përafertë 2 mol dm^{-3} ka koeficient aktiviteti të barabartë me një mund të kuptohet sikur tretësira e tillë sillet si sistem ideal. Në fakt arsyeja është tjetër. Në njëren anë, gjatë rritjes së përqendrimit të acidit, për shkak të interaksionit jonik në mes të joneve klorure dhe joneve hidrogjen, aktiviteti bëhet më i vogël se përqendrimi dhe koeficienti i aktivitetit më i vogël se një. Në anen tjetër, në përqendrime të larta të acidit, për shkak të hidratimit të joneve hidrogjen dhe joneve klorure, zvogëlohet sasia e molekulave të lira të tretësit i cili është në disponim, e kjo është e përcjellë me tendencë që aktivitetin ta bëjnë më të madh se përqendrimin, dhe koeficientin e aktivitetit më të madh se një. Këto dy efekte, të kundërta mes veti, janë të barazuara në acid me përqendrim rreth 2 mol dm^{-3} , prandaj për këtë arsye koeficienti mesatar i aktivitetit në tretësirë të tillë është i barabartë me një³. Sjelljet e prezentuara në fig.2.2. janë tipike për të gjitha substancat jonike në tretësirë. Është e çartë se vlerat absolute të koeficientëve të aktivitetit, si dhe përqendrimet e substancave për të cilat koeficienti i aktivitetit ka vlerë minimale, dhe ato për të cilat ai serish merr vlerë të barabartë me një, varen nga natyra e substancës së tretur.

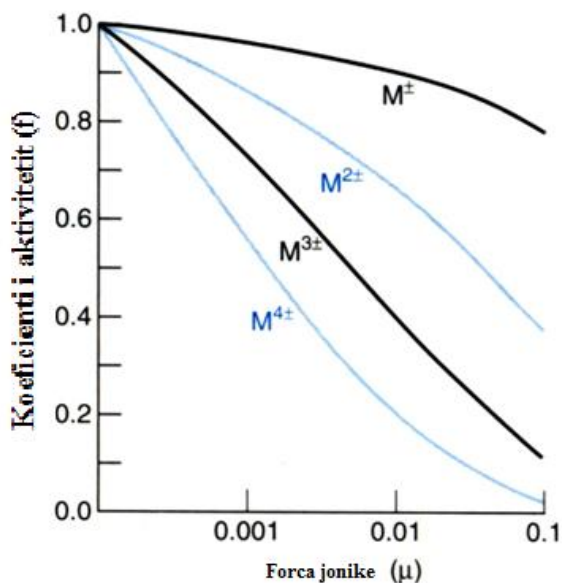


Figura 8. Varshmëria e koeficientit mesatar të aktivitetit γ^{\pm} varesisht nga forca jonike tretësirës

Për kimistet analitik sidomos është interesant rajoni i lakorës ku γ^{\pm} zvogëlohet me rritje të përqendrimit, sepse është ky rajon i tretësirave relativisht të holluara të cilat më së shpeshti përdoren në analizë kimike.

Koeficientet e aktivitetit për molekulat e pajonizuara mirren që janë të barabartë me një, për arsye se molekulat nuk kanë ngarkesa elektrike. Ky supozim, nëse nuk mirren në konsideratë joelektrolitet me masa relative molekulare të mëdha, zakonisht arrihet, sepse aktiviteti i substancave neutrale të tretura në ujë të pastër është shumë i afërtë me përqendrimin analitik të tyre (dallimi nuk e kalon mbi 1%).

Në prani të elektrolitëve koeficientet e aktivitetit të molekulave neutrale nga aspekti elektrik ngelin afër njëshiti deri të forca jonike (për të cilën do të bëhet fjalë në vazhdim) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, dhe devijimet nga njëshi janë të vogla, bile edhe për forcë jonike deri në 1 mol dm^{-3} . Acidet e

dobëta të pajonizuara (HA) mund të konsiderohen si joelektrolit, prandaj edhe koeficientet e tyre të aktivitetit janë të barabartë me një.

Për elektrolitet e fortë dhe elektrolitet e dobët të përqendruar nuk vlen ligji i veprim të masave.

Njehsimi i koeficientëve të aktivitetit dhe aktivitetin jonik

Koeficientet e aktivitetit të disa llojeve jonike teoretikisht mund të njehsohen në bazë të Teorisë së elektrolitëve të fortë sipas Debye – Hückel-it. Duke u bazuar në këtë teori janë nxjerr ekuacionet për njehsim të koeficientëve të aktivitetit në tretësirë. Sipas kësaj teorie, koeficienti i aktivitetit i ndonjë joni në tretësirë çfaqë varshmëri funksionale në rradhë të parë a) nga ngarkesa e joneve, b) madhësia e joneve, c) nga një parametër i cili varet nga ngarkesa dhe përqendrimi i të gjitha joneve të pranishme në tretësirë, dhe ky faktor quhet forcë (fortësi) jonike e tretësirës. Në tretësira të përqendruara koeficienti i aktivitetit varet edhe nga natyra e joneve.

Forca jonike e tretësirës. Bashkëveprimi midis të gjitha joneve në tretësirë përbënë të ashtuquajturën “forcë jonike”. Forca jonike në njëfarë mënyre karakterizon “atmosferën jonike” në të cilën joni i trajtuar gjendet dhe ajo është e barabartë me gjymen e shumës së produkteve të përqendrimeve molare të joneve të ndryshme në tretësirë me ngarkesën e tyre në katror:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

ku μ paraqet forcën jonike të tretësirës

c_1, c_2, \dots, c_n = përqendrimin e joneve në tretësirë

z_1, z_2, \dots, z_n = ngarkesën e joneve në tretësirë.

Duke patur parasysh elektrolitet e ndryshëm në tretësirë, mund të nxjerrim lidhjen midis forcës jonike dhe përqendrimit molar të elektrolitit, në vartësi të tipit të elektrolitit të përbërë nga katjone dhe anjone me ngarkesa të ndryshme. Duke u bazuar në ekuacionin (2.21) gjejmë se në rastin e elektrolitit të përbërë nga katjoni dhe anjoni njëvalent (p.sh. NaCl ose KNO₃) me përqendrim molar c , forca jonike barazohet me përqendrimin e tretësirës: $\mu = \frac{1}{2}(c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c$

Kur elektroliti përmban katjon njëvalent dhe anjon dyvalent (p.sh. K₂SO₄) ose katjon dyvalent dhe anjon njëvalent (p.sh. CaCl₂), forca jonike μ barazohet me $3c$:

$$(K_2SO_4) : \mu = \frac{1}{2}(2c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2) = 3c ; (CaCl_2) : \mu = \frac{1}{2}(c \cdot 2^2 + 2c \cdot 1^2) = 3c$$

Apo nëse kemi të bjmë me tretësirë elektrolitësh të përzier të tipeve të ndryshëm (p.sh. KCl + MgSO₄) do të kemi: $\mu = \frac{1}{2}(c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2 + c \cdot 2^2) = 5c$ (KCl + MgSO₄) e kështu me radhë për elektrolitë të tjerë, të përbërë nga katjone dhe anjone me ngarkesa të ndryshme.

Duke u bazuar në ekuacionin (2.21), në tabelën 2.4. është pasqyruar lidhja midis forcës jonike dhe përqendrimit molar në tretësirë të elektrolitëve të fortë të tipave të ndryshëm.

Tabela 2.4

Elektroliti	Shembuj	Raporti mes forcës jonike μ dhe përqendrimit molar të elektrolitit të fortë C^*
B ^I A	NaCl, KNO ₃	$\mu = C$
B ^I ₂ A; B ^{II} A ₂	Ag ₂ SO ₄ ; CaCl ₂	$\mu = 3C$
B ^{II} A	MnSO ₄ ; CaCrO ₄	$\mu = 4C$
B ^{III} A; B ^I ₃ A	AlCl ₃ ; Na ₃ PO ₄	$\mu = 6C$
B ^{III} ₂ A ₃ ; B ^{II} ₃ A ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; Mg ₃ (PO ₄) ₂	$\mu = 15C$

* Te elektrolitët e dobët në vend të përqendrimit të përgjithshëm – analitik (c) mirret në konsideratë vetëm përqendrimi i pjesës së jonizuar, sepse kontributi i molekulave të pajonizuara në forcën e përgjithshme jonike të tretësirës mund të mos mirret në konsideratë (neglizhohet).

Shembuj njehsimesh të forcës jonike të tretësirës

Njehsojmë forcën jonike të tretësirës që përmban:

- 1) 0,01 mol/dm³ NaCl
- 2) 0,01 mol/dm³ BaCl₂
- 3) 0,01 mol/dm³ MnSO₄
- 4) 0,1 mol/dm³ KNO₃ + 0,02 mol/dm³ CaCl₂

Zgjidhje:

- 1) $\mu = \frac{1}{2}([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$
- 2) $\mu = \frac{1}{2}([\text{Ba}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ mol/dm}^3$
- 3) $\mu = \frac{1}{2}([\text{Mn}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04 \text{ mol/dm}^3$
- 4) $\mu = \frac{1}{2}([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2)$
 $= \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,02 \cdot 1^2) = 0,16 \text{ mol/dm}^3.$

Duke iu referuar tabelës 2.4, arrijmë në të njejtat përfundime:

- 1) $\mu = c = 0,01$
- 2) $\mu = 3c = 0,03$
- 3) $\mu = 4c = 0,04$
- 4) $\mu = c + 3c = 0,1 + 3 \cdot 0,02 = 0,16 \text{ mol/dm}^3.$

Debye dhe Hückel në vitin 1923 e kanë dhënë ekuacionin e zgjeruar për njehsim të koeficientit të aktivitetit kur forca jonike është e njohur:

$$\log \gamma^{\pm} = \frac{-A \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{\mu}} \quad 2.22$$

Madhësitë A dhe B janë konstanta të përbëra të cilat varen nga konstanta dielektrike e tretësirës (ϵ) dhe temperatura absolute, konkretisht:

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = 5029 (\epsilon T)^{-1/2}$$

Në tretësirë ujore ku temperatura është rreth 25⁰C, madhësia A = 0,512 (disa autor tekstesh këtë vlerë e japin të rumbulaksuar në 0,5), ndërsa B = 3,3. Madhësia d paraqet të ashtuquajturin diametër efektiv të jonit të hidratuar të shprehur në nm. Kielland-i duke i hulumtuar tretësirat ujore, ka përcaktuar diametrat efektiv për rreth 130 jone të ndryshme të hidratuara, për të cilët vlera për d është sjellë prej 0,25 deri në 1,1 nm.

Në rastet kur diametri efektiv i joneve është 0,3 nm (që është vlerë e përafertë për shumicën e joneve me ngarkesa ±1) ekuacioni 2.22 merr formën:

$$\log \gamma^{\pm} = \frac{-0,512 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad 2.23$$

Barazimi i mësipërm (2.23) përdoret shpesh për njehsime edhe në raste të joneve me vlera tjera të diametrit efektiv. Konsiderohet se me këtë barazim mund të përftohen rezultate të kënaqshme

për koeficientet e aktivitetit të joneve nëse forca jonike e tretësirës është më e vogël se $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Në tretësira shumë të holluara, ku forca jonike është shumë e vogël $\mu < 0,01 \text{ mol/dm}^3$, $\sqrt{\mu}$ në emëruesin e barazimit (2.23) mund të mos përfillet kundrejt 1-shit ($1 + \sqrt{\mu} \cong 1$) dhe formula e koeficientit të aktivitetit merr formën e thjeshtuar:

$$\log y^{\pm} = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad 2.24$$

Barazimi i mësipërm (2.24) është i njohur si Ligji kufitar i Debye-Hückel-it. Ky barazim tregon se në tretësira në të cilat forca jonike është shumë e vogël egziston varshmeri lineare në mes $\log y$ dhe $\sqrt{\mu}$. Ani që aplikimi i këtij barazimi është i kufizuar, ai vlen për tretësira më forca jonike shumë të vogla, dhe për shkak të formës së thjeshtuar ky barazim përdoret edhe për vlerësim të koeficienteve të aktivitetit edhe për forca më të mëdhaja jonike.

Në tretësira të përqendruara ($\mu > 0,1 \text{ mol/dm}^3$) as ekuacioni i zgjeruar i Debye – Hückel-it (2.22) nuk jep rezultate të kënaqshme, prandaj duhet shfrytëzuar vlerat mesatare të koeficientëve të aktivitetit të fituara eksperimentalisht.

Në tabelën 2.5 janë prezentuar koeficientet e njehsuar të aktivitetit për disa jone në vlera të ndryshme të forcës jonike të tretësirës (Kielland, 1937). Në tabelë janë evidencuar edhe diametrat efektiv të joneve të hidratuar të shfrytëzuar gjatë llogaritjeve.

Tabela 2.5 Koeficientet e aktivitetit të joneve në 25°C

JONI	Diametri /nm	Koeficienti i aktivitetit në forcën e dhënë jonike $\mu / \text{mol dm}^{-3}$				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ₃ O ⁺	0,9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li ⁺	0,6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	0,4-0,45	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,35	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,25	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , ftalat ²⁻	0,6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0,5	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,45	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
	0,40	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0,9	0,738	0,54	0,44	0,24	0,18
	0,4	0,725	0,50	0,40	0,16	0,095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1,1	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

Në tretësira me forca jonike të barabarta (balancuara), substanca gjendet në një fushëveprim forcash përafërsisht të barabarta nga thërmiat për rreth. Kjo është arsyeja se në tretësira mjaftë të holluara (me forcë jonike të njëjtë) koeficientet e aktivitetit të shumicës se joneve, me elektricitet të njëjtë, kanë përafërsisht vlera të njëjta. Kjo jep mundësi që pas njehsimit të forcës jonike të tretësirës, vlerat e koeficientëve të aktivitetit ti lexojmë nga tabela.

Pos ekuacioneve gjertani të përmendura, janë propozuar edhe ekuacione të tjera empirike për njehsim të koeficientëve të aktivitetit ndër të cilat vlen të përmendet ai sipas Davis-it. Davis duke studijuar një numër të madh elektroltësh 1-1 dhe 1-2 (numrat paraqesin ngarkesën elektrike të joneve), ka ardhë deri të ekuacioni i cili shpesh gjënjë përdorim:

$$\log \gamma^{\pm} = 0,509 \cdot z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right) \quad 2.25$$

Përfundimisht mund të thuhet se vërtetim direkt eksperimental i ekuacioneve që shërbejnë për njehsime të veçanta të koeficienteve të aktivitetit të katjoneve dhe anjoneve ka qenë e pa mundur të ipet.

Shembuj Njehsime të aktivitetit të joneve në tretësirë

1. Të njehsohet aktiviteti i joneve Al³⁺ dhe SO₄²⁻ në tretësirën e sulfatit të aluminit me përqendrim 0,001 mol/dm³.

Zgjidhje:

Së pari njehsojmë forcën jonike duke aplikuar ekuacionin (2.21) :

$$\mu = \frac{1}{2}(c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(2 \cdot 0,001 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot 2^2) = 0,015 \text{ mol/dm}^3$$

Pasi që forca jonike është (0,1 < μ > 0,01) për njehsim të faktorit të aktivitetit aplikojmë ekuacionin (2.23):

$$\log y_{\text{Al}^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 9 \cdot \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}}} = -0,49 = 1,51; \quad y_{\text{Al}^{3+}} = 0,32$$

Aktiviteti (a) i joneve Al^{3+} është:

$$a_{\text{Al}^{2+}} = y_{\text{Al}^{3+}} \cdot c_{\text{Al}^{3+}} = 0,32 \cdot 0,02 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Për jonet sulfate kemi:

$$\log y_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 4 \cdot \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}}} = -0,22 = 1,78; \quad y_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,60$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,60 \cdot 0,03 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

2. Të njehsohet aktiviteti i joneve Zn^{2+} dhe joneve Cl^- në tretësirën e cila përmban klorur zinku(II) dhe sulfat kaliumi me përqendrime ekuimolare (0,001 mol/dm³).

Zgjidhje:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot z_{\text{Zn}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + c_{\text{K}^+} \cdot z_{\text{K}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(1 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 0,006 \text{ mol/dm}^3.$$

Pasi që forca jonike është më e vogël se 0,01, mund të përdoret ekuacioni i thjeshtuar sipas Deby-Hyckellit:

$$\log y_{\text{Zn}^{2+}} = -0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,006 \text{ mol/dm}^3 / \text{mol/dm}^3}; \quad y_{\text{Zn}^{2+}} = 0,694$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,694 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3} = 6,94 \cdot 10^{-4}.$$

$$\log y_{\text{Cl}^-} = -0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,006}$$

$$y_{\text{Cl}^-} = 0,913; \quad a_{\text{Cl}^-} = 0,913 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3} = 1,83 \cdot 10^{-3}.$$

4 NJOHURI TË PËRGJITHSHME MBI EKUILIBRIMET KIMIKE

Teoria e shpërbashkimit (jonizimit) elektrolitik

Sipas kësaj teorie molekulat e elektrolitëve gjatë tretjes në ujë, më shumë ose më pak, shpërbashkohen në thërmia të imta me elektricitet pozitiv ose negativ, përkatësisht në katjone ose anjone, prandaj me të drejtë kjo teori quhet edhe teoria e jonizimit. Këtë teori e ka dhënë suedezi Svante Arrhenius në vitin 1887, për të cilën në vitin 1903 është shpërblyer me çmimin Nobel për kimi.

Kjo teori bindshëm e spjegon përcjellshmërinë e rrymës elektrike nëpër tretësira të elektrolitëve, në prani të joneve të cilët shërbejnë si përcjellës të elektricitetit. Kështu p.sh. në qoftë se midis poleve të një pile elektrike vendosim kripë gjelle (NaCl kristalor) ose ujë të destiluar, konstatojmë se rryma elektrike nuk kalon. Kripa dhe uji i destiluar nuk janë përcjellës të rrymës elektrike. Apo më saktë, mund të themi se janë përcjellës të dobët të rrymës elektrike. Nga ana tjetër, duke i zhytur të dy elektrodën në tretësirë ujore të klorurit të natriumit, konstatojmë se rryma elektrike kalon shumë mirë. Këtë fenomen e interpretojmë duke pranuar se gjatë tretjes së kripës në ujë, ajo ka pësuar një ndryshim d.m.th. se ka ardhë deri te shpërbashkimi i “molekulave kristalore” të kripës në jone pozitive (katjone) të natriumit Na^+ dhe jone negative (anjone) të klorit Cl^- . I njëjti fenomen (formimi i joneve) ndodhë edhe kur tretim çdo kripë tjetër, çdo acid ose çdo bazë. Në gjendje anhidër (pa ujë) acidet, bazat dhe kripat janë përcjellës të dobët të rrymës elektrike, ndërsa të tretura në ujë kthehen në përcjellës të mirë të rrymës elektrike. Të gjitha ato substanca që janë përcjellës të dobët të rrymës elektrike, e që me tretjen e tyre në ujë kthehen në përcjellës të mirë, quhen elektrolitë. Ky ndryshim i përcjellshmërisë, siç është cekë edhe më lartë, rrjedh nga formimi i joneve. Pasi që tretësirat në përgjithësi nga aspekti elektrik janë neutrale, është e kuptueshme që në tretësirë shuma e ngarkesave pozitive që e bartin katjonet duhet të jetë e barabart me shumën e ngarkesave negative që e bartin anjonet. Ky rregull, i cili shfrytëzohet për shumë njehsime në kimi analitike, quhet balancë e ngarkesave elektrike.

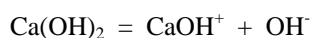
Pos përcjellshmërisë së rrymës elektrike, tretësirat e elektrolitëve tregojnë gjithmonë presion më të lartë osmotik, pikë më të ulët të ngrirjes (kristalizimit) dhe pikë më të lartë të vlimit se sa ato joelektrolite me përqendrim të barasvlershme. Nëse p.sh. molekulat e ndonjë elektroliti shpërbashkohen plotësisht dhe çdonjëra nga ato japin dy ose më shumë jone, atëherë edhe presioni osmotik i tretësirës do të jetë për dy ose më shumë herë më i madh në krahasim me tretësirën joelektrolite me përqendrim të njëjta. Në mënyrë analoge spjegohet edhe dukuria e uljes së pikës së ngrirjes dhe ngritja e pikës së vlimit te tretësirat e elektrolitëve.

Sipas teorisë se Arrheniusit acidet, bazat dhe kripat mund të përkufizohen si vijon:

Acidet janë komponime të cilat në tretësira ujore japin vetëm katjone hidrogjen H^+ , pra nuk japin katjone tjera:



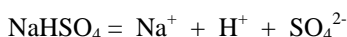
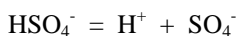
Bazat janë komponime të cilat në tretësira ujore japin anjone hidroksile OH^- . Bazat nuk japin anjone tjera:



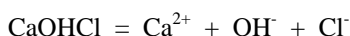
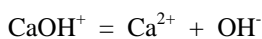
Kriprat asnjane (neutrale) janë komponime të cilat në tretësira ujore japin katjone të metaleve (mbetje bazash) dhe anjone të jometaleve (mbetje acidesh):



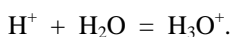
Kriprat e tharta në tretësirat ujore përveq katjoneve të metaleve japin edhe katjone të hidrogjenit, ndërsa anjonet paraqesin mbetje acidesh:



Kriprat bazike në tretësira ujore japin katjone të metaleve, dhe pos mbetjes së acideve, si anjone japin edhe jone hidroksile OH^- :

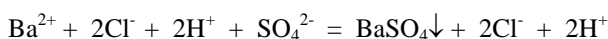


Jonet hidrogjen H^+ (protonet) janë thërmia jostabile të cilat në tretësira ujore stabilizohen shpejt, duke formuar me molekula të ujit jone hidronium H_3O^+ :

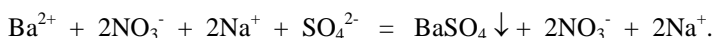


Kjo e dhënë tregon se në tretësira ujore nuk egzistojnë jonet e lira H^+ , por ato ndodhen të lidhura me molekula të ujit. Është për tu përmendur se pos jonit hidrogjen, edhe jonet tjera në tretësira ujore janë të mbeshtjellura me molekula të ujit, duke formuar lidhje jon-dipol, e ndonjëherë edhe lidhje kovalente. Shembuj: $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]$ etj. Për aspekte praktike jonet e hidratuara shënohen thjeshtë sikur mos të ishin të tilla, pra pa mbeshtjellës të molekulave të ujit.

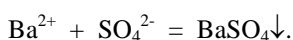
Pjesa dërmuese e reaksioneve që zhvillohen në tretësira ujore janë reaksione jonike. Nëse p.sh. i përziejmë tretësirat ujore të klorurit të bariumit BaCl_2 dhe acidit sulfurik H_2SO_4 , reaksioni i cili zhvillohet, në pajtim me teorinë e jonizimit, mund të paraqitet:



Gjatë zhvillimit të këtij reaksioni formohet precipitat me ngjyrë të bardhë kristalor dhe pak i tretshëm i sulfatit të bariumit. Reaksioni është i pavarur nga prania e joneve të tjera në tretësirë, sepse i njëjti reaksion me të njëjtin efekt do të zhvillohet edhe me përzjerjen e tretësirave ujore të $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dhe të Na_2SO_4 :



Esenca e këtij reaksioni është bashkëveprimi mes joneve Ba^{2+} dhe joneve SO_4^{2-} , ku si produkt reaksioni formohet precipitat i bardhë kristalor:



Shembull tjetër:

Nëse në katër epruveta (1 – 4) shtojmë tretësira të holluara (1/4 e vëllimit të epruvetës) të HCl , NaCl , CaCl_2 dhe AlCl_3 + 2-3 pika tretësirë të acidit nitrik, pamja e të gjitha epruvetave është e njëjtë, tretësirë e kthjelltë pa precipitat. Nëse në këto epruveta shtojmë sasira të njëjta të tretësirës së nitratit të argjendit, paraqitet precipitat i bardhë, me dukje të njëjtë në të gjitha epruvetat. Kjo tregon se reaksioni në të gjitha rastet zhvillohet ndërmjet joneve Ag^+ dhe Cl^- duke dhënë precipitat të bardhë (AgCl), pavarësisht nga prania e joneve të tjera në tretësirë.

Siç është cekë edhe më parë, shumica e reaksioneve të cilat përdoren në kimi analitike janë reaksione jonike. Ato zhvillohen në tretësira ujore (rruga e njomë e analizës) dhe pa përrjashtim janë reaksione të shpejta.

Grada e shpërbashkimit elektrolitik.

Shpërbashkimi i ndonjë elektroliti në mënyrë sasiore (kuantitative) shprehet me gradë shpërbashkimi. Grada e shpërbashkimit zakonisht shënohet me (α) dhe paraqet raport mes numrit të molekulave të shpërbashkuara në jone (n) dhe numrit të përgjithshëm të molekulave (n_0) të cilat kishin për të qenë prezente në tretësirë sikur mos të kishte shpërbashkim:

$$\alpha = \frac{n}{n_0}, \text{ apo në përqindje } \alpha = \frac{n}{n_0} \cdot 100.$$

Nëse p.sh. në ndonjë tretësirë elektroliti prej çdo 100 molekulave shpërbashkohen 80, atëherë grada e shpërbashkimit është $80 : 100 = 0,80$, apo 80%. Grada e jonizimit rritet me hollim dhe gjatë “hollimit pakufi” shpërbashkimi është i plotë, grada barazohet me një, përkatësisht me vlerën maksimale. Prandaj, vlera e gradës së jonizimit mund të sillet prej vlerave 0 – 1 apo prej 0 – 100%. Grada e jonizimit eksperimentalisht mund të përcaktohet duke e matë përcjellshmërinë elektrike të tretësirës, apo me matje të uljes abnormale të pikës së ngrirjes (kriometrisë) ose me matje të pikës së vlimit (ebulimetrisë) të tretësirës së elektrolitit të dhënë. Vlerat e fituara për gradë shpërbashkimi sipas metodave të cekura kanë përputhshmëri të mirë, gjë që ka ndikuar në shpejtimin e aprovimit të teorisë së shpërbashkimit elektrolitik.

Pasi që jonet janë përcjellës të rrymës elektrike nëpër tretësirë, është e kuptueshme që përcjellshmëria molare e tretësirës së ndonjë elektroliti do të jetë aq më e madhe sa më i madh është numri i joneve në tretësirë (sa më e madhe grada e jonizimit) dhe sa më e madhe të jetë lëvizshmëria e joneve.

Gjatë hollimit të tretësirës, përcjellshmëria molare (λ_V) rritet gradualisht, sepse rritet edhe grada e jonizimit, dhe me hollueshmëri “deri në infinit” ajo arrinë vlerë konstante (λ_∞) e cila i përgjigjet jonizimit të plotë ($\alpha = 1,00$). Sipas teorisë klasike të Arrheniusit, për shpërbashkimin elektrolitik është konsideruar se lëvizshmëria e joneve nuk varet nga përqendrimi i tretësirës dhe se për këtë arsye rritja e përcjellshmërisë molare me hollueshmëri në mënyrë eksplicite është konsideruar vetëm si rezultat i rritjes së shpërbashkimit të elektrolitit. Me fjalë tjera, përcjellshmëria molare do të ishte në proporcion të drejtë me shkallën e jonizimit:

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$$

Megjithatë, ditëve tona, dihet mirëfilli se deri te rritja e përcjellshmërisë molare me hollim vie edhe si rezultat i rritjes së lëvizshmërisë së joneve në tretësirë, sepse gjatë këtij veprimi forcat elektrostatike mes joneve dobësohen në mënyrë të theksuar. Për këtë arsye, shprehja e fuqndit paraqet gradë efektive jonizimi vetëm për elektrolitët e dobët, ku forcat elektrostatike mund të mos mirren në konsideratë, sepse ato janë shumë të vogla dhe mund të mos përfillen. Në rastin e elektrolitëve të fortë, raporti i këtyllë paraqet vetëm shkallën e shpërbashkimit në dukje (të rrejshme), sepse vlera për (λ_V) do të ishte shumë më e madhe sikur mos të ishin forcat elektrostatike ndërjonike. Kjo edhe është arsya se për rastin e elektrolitëve të fortë gjenden vlera për gradën e shpërbashkimit që janë më të vogla se 1,00, ani që për të kuptuarit e ditëve tona shpërbashkimi i elektrolitëve të fortë është i plotë.

Grada e shpërbashkimit elektrolitik varet nga përqendrimi i tretësirës, temperatura, nga natyra e substancës së tretur dhe natyra e tretësit. Ndikimi i natyrës së elektrolitit dhe përqendrimi i tretësirës në shkallën e shpërbashkimit shihet nga tabelat 3.1 dhe 3.2.

Tabela 3.1 Shkalla e shpërbashkimit të elektrolitëve të ndryshëm në tretësirën 0,1M në 18°C si dhe vlerat përkatëse të përcjellshmërisë molare² $\lambda_{0,1}$ dhe λ_{∞}

Elektrolitët	Jonet	$\lambda_{0,1}\Omega^{-1}\text{cm}^2$	$\lambda_{\infty}\Omega^{-1}\text{cm}^2$	$\alpha = \frac{\lambda_{0,1}}{\lambda_{\infty}}$
HCl	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	351	381	0,92
HNO ₃	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	350	378	0,93
H ₂ SO ₄	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	225	384	0,59
HF	$\text{H}^+ + \text{F}^-$	55	363	0,15
CH ₃ COOH	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,6	350	0,013
HCN	$\text{H}^+ + \text{CN}^-$	-	-	0,00007
NaOH	$\text{Na}^+ + \text{OH}^-$	182	217	0,84
KOH	$\text{K}^+ + \text{OH}^-$	213	238	0,89
NH ₄ OH	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	3,1	238	0,013
KCl	$\text{K}^+ + \text{Cl}^-$	112	130	0,86
AgNO ₃	$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	94	116	0,81
CuSO ₄	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	88	226	0,39

Vlerat e lartëshënuara për gradë jonizimi, janë të përcaktuara në bazë të elektropërcjellshmërisë së tretësirës. Sipas argumentimit të theksuar më parë, te elektrolitët e fortë këto vlera paraqesin vetëm shkallën në dukje të shpërbashkimit elektrolitik. Ky konstatim vlen edhe për tabelën 3.2.

Tabela 3.2 Shkalla e shpërbashkimit të disa elektrolitëve me përqendrimet e ndryshme

Elektroliti	Përqendrimet			
	1M	0,1M	0,01M	0,001M
AgNO ₃	0,58	0,81	0,93	0,97
HCl	0,78	0,92	0,97	1,00
HNO ₃	0,82	0,92	0,97	0,99
KOH	0,77	0,91	0,95	0,98
KCl	0,76	0,86	0,94	0,98
CuSO ₄	0,22	0,40	0,62	0,85
CH ₃ COOH	0,004	0,013	0,041	0,12

Të dhënat në tabelën 3.1 tregojnë se për përqendrimet e njëjta të tretësirave të elektrolitëve të ndryshëm, egzistojnë ndryshime të mëdha për vlerat e gradës së shpërbashkimit, ndërsa nga tabela 3.2 shihet se grada e shpërbashkimit rritet me hollueshmëri të tretësirës.

Varësisht nga vlerat e gradës së shpërbashkimit, me një përafërsi, elektrolitët mund të klasifikohen në elektrolitët e fortë dhe në elektrolitët e dobët. Elektrolitët e fortë në tretësira ujore nuk përmbajnë molekula të pajonizuara, në to ndodhen vetëm jone, kurse elektrolitët e dobët në tretësira përmbajnë më shumë molekula të pajonizuara sesa jone. Përcjellshmëria elektrike në elektrolitët e fortë qysh në gjendje të përqendruar është e madhe dhe nuk rritet shumë me hollimin e tretësirës, ndërsa në elektrolitët e dobët të përqendruar, përcjellshmëria elektrike është shumë e vogël dhe ajo rritet në mënyrë të ndjeshme me hollimin e tyre. Elektrolitët e fortë i konsiderojmë ata të cilët në tretësira me përqendrim rreth 0,1 mol/dm³ janë të jonizuar mbi 30%,

ndërsa elektrolitë të dobët ata që janë të jonizuar më pak se 1%. Elektrolitët të cilët nuk janë të përfshirë me këtë ndarje të përafërt i konsiderojmë elektrolitë me fortësi mesatare.

Në elektrolitët e fortë hyjnë: pothuajse të gjitha kripërat (me përjashtim të disa kripërave të merkurit dhe zinkut), një sërë acidesh inorganike (HClO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4) si dhe hidroksidet e metaleve alkaline dhe alkalinotokësore, hidroksidi i argjendit dhe ai i taliumit.

Në grupin e elektrolitëve të dobët bëjnë pjesë: një numër i konsideruar i acideve inorganike (H_3BO_3 , HCN , H_2S , HF , H_2CO_3 , H_2SO_3 , etj.), disa baza inorganike si hidroksidi i amonit, hidroksidet e metaleve dyvalente (me përjashtim të atyre të metaleve alkalinotokësorë), hidroksidet e metaleve tre dhe katër valentë, pothuajse të gjitha acidet organike (me përjashtim të acideve sulfonike) si dhe të gjitha bazat organike (me përjashtim të përbërjeve kutërnere të amonit dhe fosforit).

Elektrolitet siç janë $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, i konsiderojmë elektrolitë me fortësi mesatare.

Duhet pasë parasysh faktin se fortësia e një elektroliti, pos faktorëve të tjerë, në mënyrë të ndjeshme varet nga natyra e tretësit, për çka është folë më parë. Klasifikimi i mësipërm i elektrolitëve i referohet ujit si tretës. Për tretësa joujorë, ky klasifikim nuk qëndron, sepse fortësia e të njëjtit elektrolit ndryshon në varësi të tretësit. Për sjelljen e elektrolitëve në tretësira joujore do të bëhet fjalë kur të flasim për torinë protolitike të acideve dhe bazave.

Në literaturë mund të gjendet të shprehurit e përqendrimit edhe përmes **përqendrimit jonik** i cili paraqet sasinë e jonit përkatës në 1dm^3 tretësirë. Përqendrimi jonik në tretësirë varet nga përqendrimi i elektrolitit (c), gradës së jonizimit të tij (α) dhe numrit të joneve përkatëse të cilët formohen me jonizim të një molekule elektroliti:

$$[\text{M}^{n+}] = c \cdot \alpha \cdot n$$

3.3

Shembull: Në tretësirën ujore amoniakore me përqendrim $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$, përqendrimi i joneve OH^- është $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Të njehsohet grada e jonizimit të këtij elektroliti.

Zgjidhje:

Sipas definicionit (ekuacioni 3.3) fitohet

$[\text{OH}^-] = c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \alpha \cdot 1$, prej ku për gradë jonizimi fitojmë:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,025} = 6 \cdot 10^{-3}.$$

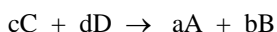
Ekuilibri i reaksioneve kimike

Të dhënat eksperimentale kanë vërtetuar që reaksionet kimike, pa asnjë përjashtim, nuk shkojnë kryekëput në një drejtim. Prandaj, koncepti i ekuilibrit kimik ka lindur nga vetë natyra e reaksioneve kimike. Të marrim si shembull një reaksion të tipit të përgjithshëm:

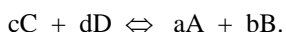


ku A, B, C dhe D simbolizojnë formulat e substancave reaguese (joneve, atomeve, molekulave), ndërsa a, b, c dhe d paraqesin koeficientët e duhur për ekuilibrin të reaksionit. Ekuacioni (3.4) tregon që a individ (jone, atome, molekula) të substancës A reagojnë me b individ të substancës B duke dhënë c individ të substancës C dhe d individ të substancës D. Pasi që numri i individëve është proporcional me sasi të substancës (konstantja e proporcionalitetit është në fakt konstantja e Avogadros, kurse njësia e sasisë së substancës është moli), atëherë mund të themi që a mole të substancës A, reagojnë me b mole të substancës B duke dhënë c mole të substancës C dhe d mole të substancës D. Pra, substancat reaguese A + B (reagjentët) në gjendje të pastër transformohen në substanca të tjera C + D (produkte), dhe me kohë, produktet shtohen në mënyrë sasiore në llogari të reagjentëve të cilët pakësohen (reagojnë). Shpejtë ose ngadalë arrihet një gjendje e stacionuar, duket sikur reaksioni nuk zhvillohet më. Në çast të tillë reagjentët dhe produktet e reaksionit qëndrojnë në prani të njëritjetrit në sasi të cilat varen nga tipi i reaksionit dhe kushtet tjera (përqendrimet, temperaturës, presionit).

Nëse në kushte të njëjta (standarde) si reagjentë do i kishim marrë substancat cC + dD, në gjendje të pastër kimike, reaksioni do të zhvillohet kah e djathta:



deri sa të arrihet gjendja e mëparme ekuilibruese (stacionuese):



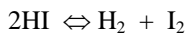
Edhe kjo shprehje përfaqëson të njëjtën gjendje ekuilibrimi midis reagjentëve dhe produkteve (sikurse shprehja 3.4), kuptohet në egzistim të kushteve të njëjta për zhvillim të reaksionit. Rezultatet eksperimentale kanë treguar se te pjesa dërmuese e reaksioneve arrihet shumë shpejt gjendja në të cilën shpejtësia me të cilën formohen produktet e reaksionit është plotësisht e barabartë me shpejtësinë me të cilën këto (produkte) reagojnë, duke i dhënë përsëri substancat fillestare (reagjentët). Në kushte të këtyra përqendrimit e të gjithë pjesëmarrësve të reaksionit kimik janë të pandryshuara, bëhen konstante, dhe për sistem të tillë themi që e ka arritë gjendjen e ekuilibrit kimik. Kjo në asnjë mënyrë nuk don të thotë që pas arritjes së gjendjes ekuilibruese reaksioni ndalet, përkundrazi, reagjentët vazhdojnë të reagojnë duke dhënë produkte dhe anasjelltas, produktet poashtu reagojnë duke dhënë reagjentët dhe kur shpejtësitë e këtyre dy reaksioneve barazohen, përbërja sasiore e sistemit është konstant, prandaj fjala është për ekuilibër kimik dinamik.

Përqendrimi relativ i produkteve ndaj përqendrimit të reagjentëve, kur të arrihet gjendja ekuilibruese, janë të ndryshme, varësisht nga tipi i reaksionit, e në rradhë të parë ato varen edhe nga natyra e reagjentëve, por edhe nga disa madhësi tjera të cilat mund të kontrollohen, siç janë: përqendrimi fillestar i substancave reaguese, temperatura dhe presioni. Për shumicën e reaksioneve të cilat kanë zbatim në analizën kimike, është me rëndësi njohja e pozitës ekuilibruese, sepse kjo pozitë është me interes të veçantë për analizën kimike.

Duke i studiuar zhvendosjet e ekuilibreve kimike në një drejtim, **Le Chatelier (1888)** e ka dhënë parimin: Nëse kushtet në të cilat sistemi (reaksioni) ndodhet në gjendje ekuilibri

ndryshojnë, ekuilibri i sistemit do të zhvendoset në drejtim i cili ndihmon rivendosjen e kushteve të mëparshme. Kështu p.sh., me rritje të temperaturës vjen deri te zhvendosja e ekuilibrit në drejtim të absorbimit të nxehtësisë, me rritje të presionit (reaksioni në fazë të gaztë) ekuilibri zhvendoset në drejtim të formimit të pjesëmarrësve të cilët okupojnë vëllim më të vogël. Ndërsa me shtuarje ose eliminim të ndonjërit nga pjesëmarrësit e reaksionit (reagjentët ose produktet), do të vie deri te zhvendosja e tillë e ekuilibrit që i kundërshton rritjes ose zvogëlimit të përqendrimit të substancave reaguese.

Shembull: Gjatë tretjes së hidrosidit të natriumit në ujë lirohet nxehtësi, d.m.th. procesi është egzoterm. Nëse duam të shpejtojmë këtë proces, sistemit duhet ti mirret nxehtësia duke e ftohur atë, ndërsa me nxemje procesi ngadalësohet. Një shembull tjetër: Nëse në një balon qelqi të mbyllur (rezistent në temperatura të larta) ndodhet gazi i jodhidrikut në temperaturë rreth 424⁰C, përmbajtja e balonit do të merr ngjyrë vjollcë për shkak të zbrërthimit termik të jodhidrikut:



Ngjyra vjollcë është sinjal karakteristik për avujt e jodit. Nëse në temperaturë të njejtë (të pandryshuar) rrisim presionin e hidrogjenit të gazët, ngjyra vjollcë e jodit zhduket. Ky ndryshim sinjalizon se ekuilibri zhvendoset kah e majta) në drejtim të sintezës së jodhidrikut.

Ligji i veprimit të masave - Konstanta e ekuilibrit

Do të ndalemi edhe për një moment në eksperimentin e përshkruar më lartë për HI. Kur në balon të mbyllur gjendet jodi i ngurtë dhe hidrogjeni i gazët (në temperaturë të rëndomtë), faza e gazët në balon është e pangjyrë. Kur e nxejmë balonin, brendia e tij merr ngjyrë vjollce nga avujt e jodit të sublimuar. Duke e rritur më tej temperaturën, avujt me ngjyrë vjollce gradualisht zhduken (sinteza e HI), por kur temperatura arrinë vlerën rreth 425⁰C, përsëri fillon paraqitja e ngjyrës vjollce (zbërthimi termik i HI).

Duke e studiuar këtë, dhe dukuri të tjera të ngajshme si kjo, C. M. Guldberg dhe P. Waage kanë ardhë deri në përfundim që në momentin kur avujt e jodit fillojnë të zhduken, zhvillohet reaksioini i sintezës së jodhidrikut, ndërsa momenti kur avujt paraqiten përsëri (temperatura rreth 425⁰C), fillon zbërthimi termik i jodhidrikut në substanca fillestare. Në bazë të këtij dhe eksperimenteve të tjera, Guldberg dhe Waage (1867) kanë formuluar Ligjin e veprimit të masave sipas të cilit: Në temperaturën konstante, shpejtësia e reaksionit varet nga produkti i presioneve të substancave reaguese (reagjentëve). Sipas këtij ligji për reaksionin: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ mund të shkruajmë se:

$$V_1 = k_1 \cdot p_{H_2} \cdot p_{I_2} \text{ dhe } V_2 = k_2 \cdot p_{HI}^2.$$

Në këto shprehje p paraqet presionin, V shpejtësinë e reaksionit, ndërsa k_1 dhe k_2 janë konstanta të shpejtësisë¹ (proporcionalitetit). Në momentin e vendosjes së ekuilibrit, shpejtësitë e reaksionit në të dy drejtimet janë të barabarta, përkatësisht $V_1 = V_2$, prej nga del se:

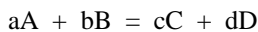
$$k_1 \cdot p_{H_2} \cdot p_{I_2} = k_2 \cdot p_{HI}^2.$$

Pasi që k_1 dhe k_2 për substanca dhe temperatura të caktuara janë madhësi konstante, edhe raporti i tyre do të jetë gjithashtu një madhësi konstante, atëherë kemi:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} \quad 3.5$$

Sipas Van't Hoff-it ligjet e gazeve vlejné edhe për tretësirat e holluara, për arsye se mes tyre egziston analogji vetishë, prandaj edhe parimi i Ligjit mbi veprimin e masave (LVM) mund të zbatohet në tretësira të holluara, ku presioni zëvendësohet me përqendrim të reagjentëve.

Reaksionet reverse të tipit:



në gjendje të ekuilibrit dinamik, përqendrime të gjithë pjesëmarrësve në reaksion janë të përcaktuara si vijon:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad 3.6$$

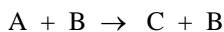
ku [A], [B], [C], [D], përfaqësojnë përqendrime të substancave A, B, C, D të tretura në kohën e vendosjes së ekuilibrit. K- paraqet konstantën e ekuilibrit të reaksionit.

¹ k_1 dhe k_2 janë të barabarta me vlerat numerike për v_1 dhe v_2 nëse përqendrime të reagjentëve, gjegjësisht të produkteve janë të barabartë me një.

Konstantja e ekuilibrit kimik, si dhe konstantja e shpejtësisë, nuk varen nga përqendrimi i substancave reaguese, por varen nga temperatura. Si rrjedhim, çdo temperature të caktuar i përgjigjet një konstantë e ekuilibrit kimik. Shprehja e prezentuar (3.6) zbatohet në të gjitha ekuilibrimet kimike dhe paraqet shprehjen matematike të ligjit të ekuilibriteve kimike,

përkatësisht LVM (Guldberg-Waage, 1867). Sipas marrëveshjes (konventës), produktet e reaksionit zakonisht vendosen në numrues, ndërsa reagentët në emërues. Në qoftë se vlera numerike e konstantës është e madhe ($K \gg 1$), reaksioni është i zhvendosur kah e djathta, ndërsa kur $K \ll 1$, reaksioni (ekuilibri) është i zhvendosur në të majtë, d.m.th. në drejtim të formimit të substancave reaguese. Pas kësaj, konstantja e ekuilibrit tregon se në pozitën e ekuilibrit kimik ndikon secila nga substancat që e formojnë këtë gjendje. Në qoftë se ndryshon përqendrimi i njëres prej tyre, ekuilibri prishet për një çast. Që konstanta të mbetet e pandryshuar duhet të ndryshojnë edhe përqendrimet e substancave të tjera. Çdo prishje e ekuilibrit i shkaktuar nga rritja ose zvogëlimi i përqendrimit të një ose disa substancave reaguese (pa ndryshim temperature dhe presioni), menjëherë sjellë një gjendje të re ekuilibri.

Nëse në një sistem substancash: $A + B \rightleftharpoons C + D$, pas vendosjes së ekuilibrit kimik dinamik, rrisim përqendrimin e njëres nga substancat e pranishme, p.sh., të substancës A, atëherë vlera $1 / [A]$ do të bie, ndërsa vlera e shprehjes $[C][D] / [B]$ rritet në mënyrë që produkti $1 / [A] \cdot [C] \cdot [D] / [B]$ të mbetet konstant. Kjo është e mundur vetëm atëherë kur përqendrimet e komponenteve C dhe D rriten, ndërsa përqendrimi i komponentës B bie. Me fjalë tjera, duke rritur përqendrimin e njëres prej substancave reaguese, ekuilibri i reaksionit zhvendoset në drejtim të rritjes së përqendrimit të produkteve të reaksionit:



Efekt i ngjajshëm arrihet edhe me zvogëlimin e përqendrimit të njëres nga substancat e produktit të reaksionit, gjithnjë në pajtim me parimin Le Chatelier.

Duhet theksuar që gjatë këtij trajtimi, është supozuar që çdo thërmi substance që merr pjesë në reaksion është plotësisht e lirë nga ndikimi i substancave tjera të pranishme në tretësirë. Kushtit të këtyllë i afrohen vetëm tretësirat tepër të holluara. Në rastet kur përqendrimet e substancave (sidomos të elektrolitëve) janë relativisht të mëdha, apo nëse në tretësirë të elektrolitit të dobët ndodhet edhe ndonjë elektrolit i fortë, ndikimi ndërjonik nuk mund të anashkalohej. Prandaj, në raste të këtyllë dhe të ngjajshme si këto, kemi përjashtime nga sjellja ideale për shkak të forcave ndërjonike dhe për këtë arsye përqendrimet ekuilibruese të komponenteve duhet zëvendësuar me përqendrime efektive, përkatësisht me aktivitetet.

Aktiviteti paraqet përqendrimin aktiv apo efektiv të ndonjë substance, përkatësisht të masës vepruese reale të saj në ndonjë reaksion. Kështu p.sh., për substancën A aktiviteti i saj a lidhet me përqendrimin real në tretësirë me anë të barazimit:

$$a_A = \gamma_A \cdot c_A$$

γ -është faktor proporcionaliteti dhe zakonisht e quajmë koeficient aktiviteti. Koeficienti i aktivitetit është një numër aritmetik pa dimension, vlera e të cilit zakonisht përmblidhet midis 0 dhe 1 ($0 < \gamma < 1$). Vlera e tij shkon drejt njëshit kur përqendrimi shkon drejt zeros (hollimi drejt të pafundmit). Aktiviteti dhe koeficienti i aktivitetit, i ndryshojnë vlerat e tyre varësisht nga forca jonike e tretësirës (për çka është bërë fjalë detajisht në kap.2.2). Duke zëvendësuar përqendrimet me aktivitete në shprehjen për konstantë të ekuilibrit fitohet forma egzakthe e ligjit të veprimit të masave

$$K^0 = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \quad 3.7$$

K^0 - paraqet konstanten termodinamike apo standarde të ekuilibrit kimik. Është kjo konstantë e vërtetë (në temperaturë të caktuar) dhe për ndryshim nga konstanta stekiometrike (K), në vlerë të K^0 , forca jonike e tretësirës nuk ka ndikim. Kur K^0 shprehet nëpërmjet përqendrimit dhe koeficientit të aktivitetit, atëherë fitojmë këtë relacion:

$$K^0 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$$

përkatësisht

$$K^0 = K \cdot \frac{Y_C^c \cdot Y_D^d}{Y_A^a \cdot Y_B^b} \quad 3.7(a)$$

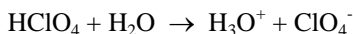
Shprehja 3.7(a) tregon se nga vlerat e njohura për konstantë stekiometrike (K) dhe koeficientëve të aktivitetit mund të njehsohet konstantja termodinamike (K^0) e sistemit në ekuilibër. Në shumicën e rasteve është vështirë të përcaktohet saktë vlera e koeficientit të aktivitetit, e sidomos në tretësira të cilat kanë forcë të madhe jonike. Prandaj, në praktikë shpesh herë (sidomos në tretësira të holluara) mirret se aktiviteti barazohet me përqendrimin, d. m. th. që koeficienti i aktivitetit barazohet me njëshin ($\gamma = 1$), prandaj edhe $K^0 = K$. Një barazim i këtillë është i përafërt, prandaj ai shpesh mund të na çon drejt ndryshimit të konsiderueshëm mes rezultateve të njehsuara dhe atyre të përfituara eksperimentalisht.

Shembuj:

1. Të njehsohet përqendrimi i joneve hidronium dhe hidroksile në tretësirën ujore të acidit perklorik me përqendrim $0,200 \text{ mol/dm}^3$.

Zgjidhje:

Në ujë të pastër, përqendrimi i joneve hidronium dhe joneve hidroksile është i njëjtë: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, në anën tjetër, HClO_4 është acid i fortë i cili në ujë jonizon (protolizon) plotësisht:



Prandaj, përqendrimi i joneve H_3O^+ nga HClO_4 është i barabartë me $0,2 \text{ mol/dm}^3$, ndërsa përqendrimi i përgjithshëm i joneve H_3O^+ është:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,200 + [\text{OH}^-]$$

ku $[\text{OH}^-]$ është përqendrimi i joneve hidroksile nga uji. Pasi që përqendrimi i joneve hidroksile nga uji është shumë më i vogël se $0,200$, mund të shkruajmë:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 0,200$$

Nga ekuacini për konstantë të jonizimit të ujit:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

njehsohet përqendrimi i joneve hidroksile i cili do të jetë:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_u}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,200} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$$

Që supozimi është me vend shihet nga shprehja:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,200 + 5 \cdot 10^{-14} \cong 0,200 \text{ mol/dm}^3.$$

2. Të shkruhen konstantat e ekuilibrit për:

a. jonizim të acidit acetik;

b. jonizim të KCN;

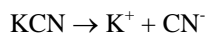
Zgjidhje:

a. Acidi acetik si acid i dobët lëshon proton:



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

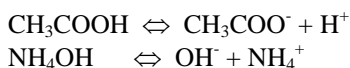
- b. KCN është kripë e formuar nga acidi i dobët dhe baza e fortë, në ujë jonizon plotësisht në K^+ dhe CN^- , ku joni cianur sillet si bazë:



$$K_b = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = \frac{K_u}{K_a}$$

Elektrolitët e dobët - Konstantja e shpërbashkimit

Elektrolitet e dobët shpërbashkohen (jonizohen) dobët në jone dhe ky proces është gradual. Prandaj, në tretësira të tilla, përqendrimi i molekulave të pajonizuara është më i madh nga përqendrimi i joneve të formuara. Nga këtej del përfundimi që shpërbashkimi i elektrolitëve të dobët është proces i prapësueshëm dhe në kushte të caktuara në tretësira të tilla vendoset ekuilibri kimik mes molekulave të pajonizuara dhe joneve të tyre. Si shembuj karakteristik mund të shërbejnë tretësirat ujore të acidit acetik dhe amoniakut:



Nëse përqendrimin e molekulave të pajonizuara të acidit të dobët e shënojmë me c_{HA} , ndërsa përqendrimin e joneve me c_{H^+} dhe c_{A^-} , përkatësisht të bazës së dobët me c_{BOH} , c_{B^+} dhe c_{OH^-} , duke e zbatuar LVM pas vendosjes së ekuilibrit kimik për këto sisteme kemi:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_a \quad \text{dhe} \quad \frac{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{BOH}}} = K_b \quad 3.9$$

Siç shihet, raportin sasior midis përbërësve të ekuilibrit në tretësirë e cakton konstanta e ekuilibrit që në këtë rast merr emrin konstantja e shpërbashkimit. Prandaj, K_a përfaqëson konstantën stekiometrike të shpërbashkimit të acidit të dobët, ndërsa K_b konstanten stekiometrike të shpërbashkimit të bazës së dobët. Vlera numerike e konstantës tregon aftësinë e jonizimit të elektrolitit në jone, dhe sa më e madhe të jetë ajo, aq më shumë jonizon elektroliti dhe anasjelltas. Kështu p.sh. konstantja e shpërbashkimit e acidit acetik është $1,8 \cdot 10^{-5}$, ndërsa e acidit cianhidrik $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$, d.m.th. acidi acetik është elektrolit më i fortë (jonizon më shumë) se acidi cianhidrik. Nga vlera e konstantës së jonizimit varet edhe grada e jonizimit (α). Tretësira e acidit acetik me përqendrim $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ka gradë jonizimi 1,35%, ndërsa tretësira e acidit cianhidrik me përqendrim të njëjtë ka gradë jonizimi 0,0063%, pra shumë më të vogël. Edhe kjo e dhënë tregon se acidi acetik është elektrolit (acid) më i fortë se acidi cianhidrik (HCN).

Për të shprehur lidhjen midis konstantës së jonizimit. K_a dhe gradës së jonizimit (α), marrim si shembull shpërbashkimin e acidit të dobët HA me përqendrim C_a të shprehur në mol dm^{-3} . Nga reaksioni i shpërbashkimit del se nga c_a mole HA me gradë jonizimi (α), lindin $c_a \cdot \alpha$ mole H^+ dhe $c_a \cdot \alpha$ mole A^- . Pjesa e pajonizuar e acidit është $c_a - c_a \cdot \alpha = c_a(1-\alpha) \text{ mol dm}^{-3}$. Me zëvendësim të këtyre vlerave në barazimin e konstantës së jonizimit (3.9) kemi:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_a = \frac{c_a \alpha \cdot c_a \alpha}{c_a(1-\alpha)} = \frac{c_a \alpha^2}{1-\alpha} \quad 3.10$$

Barazimi (3.10) përbën shprehjen matematike të Ligjit të hollimit. Në tretësirat e elektrolitëve të dobët, jo shumë të holluara, grada e jonizimit është shumë e vogël (rreth 1%), prandaj emëruesi i barazimit (3.10) $1-\alpha$ merr vlerën e afruar 1 ($1-\alpha \cong 1$) d.m.th. se $c_a \alpha^2 = K_a$, prej ku nxjerrim shprehjen për gradën e jonizimit për acid të dobët:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}} \quad \text{ndërsa për bazë të dobët} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_b}} \quad 3.11$$

Barazimi (3.11) paraqet formën e thjeshtuar të Ligjit të hollimit¹. Nga ky barazim del se grada e jonizimit e një elektroliti të dobët është në përpjestim të drejtë me rrënjën katrore të konstantës së jonizimit dhe në përpjestim të zhdrejtë me rrënjën katrore të përqendrimit të elektrolitit të dobët, d.m.th. se α varet nga konstantja e jonizimit dhe nga përqendrimi fillestar i elektrolitit.

Prandaj, me zvogëlimin e përqendrimit, përkatësisht me hollimin e tretësirës, grada e jonizimit rritet.

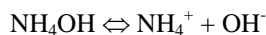
Nga lidhja midis konstantës së jonizimit K (K_a , K_b), gradës së jonizimit α dhe përqendrimit të një elektroliti të dobët (c_a për acidin dhe c_b për bazën), mund të njehsojmë njërën madhësi kur njohim dy të tjerat. Është për tu theksuar se barazimi (3.11) mundëson njehsimin e përqendrimit të joneve hidrogjen $[H^+]$ në tretësirat e acideve të dobëta, apo përqendrimin e joneve hidroksile $[OH^-]$ në tretësirat e bazave të dobëta, çka është me interes të veçantë për analizën kimike.

Ndikimi i pranisë së jonit të përbashkët në jonizim të elektrolitëve të dobët

Nëse në tretësirë të një elektroliti të dobët shtojmë jon të përbashkët, për një moment do të prishet ekuilibri i vendosur mes joneve dhe molekulave të pajonizuara. Në pajtim me parimin Le Chatelier, ekuilibri do të zhvendoset në drejtim të formimit të molekulave të pajonizuara. Prandaj, duke shtuar jon të përbashkët tretësirës së elektrolitit të dobët, prapësojmë jonizimin e tij. Kjo dukuri mund të spjegohet lehtë duke u bazuar në barazimin (3.9) për konstantë të jonizimit të elektrolitit të dobët.

Shembuj më të shpeshtë të zvogëlimit të jonizimit ndeshim te acidet dhe bazat e dobëta kur tretësirave të tyre u shtojmë kripra korresponduese të tyre, apo kur tretësirës së acidit të dobët i shtojmë acid të fortë, përkatësisht kur bazës së dobët i shtojmë bazë të fortë.

Rasti i zvogëlimit i joneve OH^- në tretësirën e NH_4OH , duke shtuar kripë me jon të përbashkët (p.sh. NH_4Cl) ku hidroksidi i amonit si bazë e dobët jonizon kthyesish sipas reaksionit:



Duke e zbatuar LVM në këtë ekuilibër dhe duke vepruar në mënyrë analoge sikur me rastin e acidit të dobët, për konstantën e jonizimit të bazës (K_b) dhe gradën e jonizimit (α) fitojmë:

$$K_b = \frac{c_b \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

$$1 - \alpha \cong 1,$$

$$\text{prandaj } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_b}}$$

Për një tretësirë të hidroksidit të amonit 0.1 mol dm^{-3} vlera numerike për gradën e jonizimit është:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 0,0134 \cdot 100 = 1,34\%$$

Ky shembull tregon se për çdo 100 molekula të hidroksidit të amonit, vetëm 1.34 molekula janë të jonizuara (1.34%), kur përqëndrimi i bazës ka qenë 0.1 mol dm^{-3} . Nëse tretësirës së hidroksidit të amonit (bazës së dobët) i shtojmë ndonjërin kripë të amonit p.sh., klorurin e amonit me përqendrim 0.1 mol dm^{-3} , kripra si elektrolit i fortë jonizon plotësisht sipas reaksionit: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$, dhe në këtë mënyrë përqendrimi i jonit amonium NH_4^+ në tretësirë shtohet shumë. Duke e përfaqësuar përqendrimin e jonit NH_4^+ me c_k , për arsye se jonizimi i kripës është i plotë, atëherë përqendrimi i përgjithshëm (total) i joneve NH_4^+ arrinë në $c_k + c_b$. Prandaj, pas shtesës se kripës mund të shkruajmë:

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(c_k + c_b) \cdot c_b \alpha}{c_b(1 - \alpha)} = K_b = \frac{(c_k + c_b) \cdot \alpha}{(1 - \alpha)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Duke patur parasysh faktin se $c_b \alpha \ll c_k$ dhe $\alpha \ll 1$, mund të shkruajmë se:

$$K_b = c_k \alpha = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad \text{përkatesisht} \quad \alpha = \frac{K_b}{c_k}$$

D.m.th. kur tretësirës $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ të hidroksidit të amonit i shtojmë $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ klorur amoni kemi:

$$\alpha = \frac{K_b}{c_k} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^{-2}\%$$

Nga këtë del përfundimi se grada e jonizimit e hidroksidit të amonit (për efekt të jonit të përbashkët) zbriti nga $0,0134$ në $0,00018$ apo për rreth ($0,0134 : 0,00018$) 74 herë.

Shembuj:

1. Tretësira e acidit cianhidrik me përqendrim $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ka gradë jonizimi $6,3 \times 10^{-5}$. Të njehsohet konstantja e jonizimit e acidit dhe përqendrimet e joneve H^+ dhe CN^- .

Zgjidhje:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = c_a \alpha^2 = 0,1 \times (6,3 \times 10^{-5})^2 = 4 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = c_a \alpha = 0,1 \times 6,3 \times 10^{-5} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

2. Të njehsohet grada e jonizimit e tretësirës së amoniakut me përqendrim $0,1$ dhe $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Konstantja e jonizimit e hidroksidit të amonit është $1,8 \times 10^{-5}$.

Zgjidhje:

Për tretësirën me përqendrim $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ kemi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ apo } 1,34\%$$

Për tretësirën me përqendrim $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ kemi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ apo } 4,24\%$$

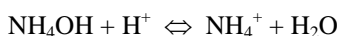
Shembulli (2) tregon se me hollueshmëri të tretësirës së një elektroliti të dobët grada e jonizimit rritet, por konstantja e jonizimit ngelë e pandryshuar.

5. REAKSIONET ACID – BAZË

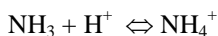
Acidet dhe bazat janë reagjentë që më së shumti përdoren në labororet kimike. Është për tu theksuar që në fillim se vetitë e acideve dhe bazave janë me rëndësi fundamentale për të gjitha degët e kimisë si dhe për shkencat tjera të ngjajshme. Përqendrimi i jonit të lirë hidrogjen është dirigjent i shumë reaksioneve kimike dhe ai përcakton: shpejtësinë, përmasat dhe mekanizmin e zhvillimit të tyre. Acidet dhe bazat gjejnë zbatim të gjërë në praktikën analitike, si në analizën cilësore, ashtu edhe në atë sasiore. Ato midis tjerash përdoren në procesin e tretjes së substancave që nuk treten në ujë, duke i shndërruar ato në gjendje të tretshme dhe duke mundësuar kalimin e tyre në tretësirë, duke krijuar në këtë mënyrë kushte për veprime të mëtejme analitike për të zbuluar ose përcaktuar ndonjë jon apo përbërje të dhënë. Acidet dhe bazat kanë rëndësi të veçantë për të acidifikuar apo alkalizuar ndonjë tretësirë të dhënë, për të fiksuar dhe mbajtur konstant pH e tretësirës për kryerjen e një reaksioni analitik në kushte të caktuara (formimi i një precipitati, kompleksi, reaksioni redoks etj.). Zbatim me rëndësi të veçantë reaksionet acid-bazë kanë edhe në analizën sasiore vëllimetrike për përcaktimin e acideve dhe bazave.

Klasifikimi i substancave në acide dhe baza së pari është bërë në bazë të disa vetive karakteristike të tretësirave ujore të tyre, siç janë p.sh. shfaqja e ngjyrës së kuqe ose të kaltërt të letrës së lakmusit, shija e thartë apo sapunore e tretësirave të holluara të substancave përkatëse, kanë qenë tregues që fjala është për acide apo baza.

Në pjesën e dytë të shekullit XIX, Arrhenius ka propozuar një klasifikim shumë më të mirë për acide dhe baza. Ky autor acidet i definon si substanca që përmbajnë hidrogjen të cilët, gjatë disocijimit në ujë, si katjone japin vetëm jone H^+ dhe anjone përkatëse, ndërsa bazat si substanca që përmbajnë grupe hidroksile të cilat gjatë disocijimit në ujë, si jone negative japin vetëm anjone OH^- dhe katjone përkatëse. Pra, sipas kësaj teorie, acidet në tretësira ujore karakterizohen me jonin hidrogjen, ndërsa bazat me jonin hidroksil. Një ide e këtillë frytëdhënëse e Arrheniusit ka kontribuar shumë në zhvillimin sasior të teorisë mbi acide dhe baza. Kjo teori numrohet si teoria më e hershme mbi acide dhe baza e cila ka mundësuar spjegim sasior të shumë dukurive që kanë të bëjnë me acide dhe baza siç janë: disocijimi, hidroliza, neutralizimi etj. Fortësia relative e acideve dhe bazave ka qenë e mundshme të krahasohet në bazë të vlerave të shkallës së disocijimit (α). Mund të thuhet lirisht që kjo teori me dhjetra vite ka qenë teoria më e rëndësishme, megjithatë, kjo teori në disa raste tregohet e pamjaftueshme për të sqaruar një rradhë fenomenesh kimike. Definicioni për acide dhe baza sipas kësaj teorie mund të aplikohet vetëm në tretësira ujore, dhe shumë përbërje, të quajtura sipas kësaj teorie acide apo baza në ujë si tretës, ndryshojnë në mënyrë rrënjësore karakterin e tyre në tretësira ujore, gjë që bie në kundërshtim me përkufizimin e acideve dhe bazave sipas Arrheniusit. P.sh. kjo teori nuk ka mundur të spjegojë karakterin bazik të amoniakut (NH_3), metilaminës (CH_3NH_2), fenilaminës ($C_6H_5NH_2$) etj., për arsye se këto komponime nuk përmbajnë grupe hidroksile të afta që në tretësira ujore të disociohen. Vetitë bazike të tretësirës ujore të amoniakut janë sqaruar me supozim se NH_3 me ujë reagon duke dhënë NH_4OH , i cili pastaj me disocijim jep jone OH^- , prandaj reaksioni i amoniakut me acide është dhënë me ekuacion

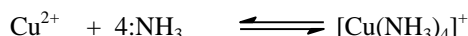
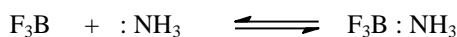
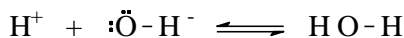


Megjithatë, dihet me siguri që molekulat e NH_4OH në tretësirë ujore nuk egzistojnë si të tilla, prandaj bazën në tretësirë e përfaqëson vet amoniaku sepse reaksioni me acide zhvillohet në mënyrë të drejtpërdrejtë



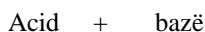
Teoria elektronike e Lewisit

Në vitin 1923, Lewis propozon një teori shumë më të zgjeruar të acideve dhe bazave, e njohur në literaturën kimike si teoria elektronike. Sipas kësaj teorie, acide janë ato substanca të cilat kanë aftësi që gjatë formimit të lidhjes koordinative-kovalente të lidhin çiftin elektronik (akceptor të çiftit elektronik), ndërsa baza janë ato substanca të cilat japin çiftin elektronik (donor të çiftit elektronik). Si rezultat i marrjes dhe dhënjes së çifteve të elektroneve, në përputhje me teorinë Lewis, reaksioni i asnjansimit qëndron në formimin e lidhjes koordinative nga çiftet elektronike të bazës, e cila i jep acidit:



Jonet OH^- , Cl^- , dhe molekulat e amoniakut janë baza, për arsye se ato i japin çiftet elektronike, ndërsa jonet H^+ , Cu^{2+} dhe molekulat F_3B dhe AlCl_3 kanë aftësi pranimit të çifteve elektronike, prandaj sipas Lewis-it janë acide.

Është për tu cekë që sipas teorisë Lewis, uji si tretës, mund të sillet si acid apo si bazë (amfolit):



Pos proceseve të rëndomtë acido-bazike, teoria e Lewis-it si procese të tilla i konsideron edhe reaksionet e formimit të komplekseve (komplekset). Në këto përbërje katjoni (joni qendror) është acid (merr çift elektronik), kurse ligandi është bazë (jep çift elektronik). Pra, sipas kësaj teorie, reaksione acido-bazike zhvillohen edhe duke u formuar lidhja koordinative-kovalente midis acidit dhe bazës.

Me gjithë karakterin e përgjithshëm që ka teoria Lewis, sipas të cilës acide janë edhe molekulat apo jonet të cilat nuk përmbajnë hidrogjen (AlCl_3 , BF_3 , SO_2 , SO_3 , Ag^+ , Cu^{2+} etj.), kjo teori, megjithatë, ka edhe disa të meta. Kështu p.sh. acidet minerare më të rëndësishme të cilat përmbajnë protone (HClO_4 , HNO_3 , HCl etj.) nuk janë në gjendje që duke pranuar çifte elektronike nga thërmiat tjera të formojnë lidhje koordinative me to. Mangësi tjetër fundamentale e kësaj teorie konsiston në pamundësinë e shprehjes së fortësisë relative të acideve dhe bazave, çka është e domosdoshme për njehsimet e konstantave ekuilibruese të proceseve acido-bazike.

Teoria protolitike (Brönsted – Lowry)

Për kiminë analitike Teoria protolitike e acideve dhe bazave është me rëndësi më të madhe. Këtë teori e kanë dhënë njëkohësisht dhe pavarësisht njëri nga tjetri, Brönsted-i në Danimarkë dhe Lowry në Angli në vitin 1923. Sipas kësaj teorie acid është çdo substancë e cila ka aftësi të dhënjes së protoneve (proton-dhënëse), ndërsa bazë është çdo substancë që ka aftësi të pranimit të protoneve (proton-marrëse). Nga ky përkufizim shihet se definicioni për acide në esencë nuk ndryshon nga teoria klasike, ndërsa ai për baza po.

Reaksioni acid-bazë, sipas teorisë protolitike paraqitet si vijon:

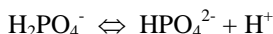
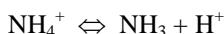
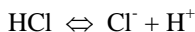
Acid \Leftrightarrow bazë + proton



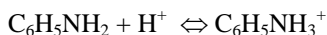
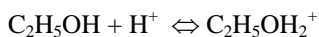
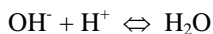
apo



Sipas skemës së dhënë, acidet janë përbërje që japin protone duke u këthyer në baza, ndërsa bazat përbërje që pranojnë protone duke u këthyer në acide. Sipas këtij koncepti, acide apo baza mundën me qenë molekulat neutrale ose jonet (katjonet dhe anjonet). Kështu p.sh. acide janë HCl, NH_4^+ , $H_2PO_4^-$, H_2CO_3 , $Fe(H_2O)_6^{3+}$, sepse mund të japin protone:



ndërsa baza janë: OH^- , NH_3 , $C_6H_5NH_2$, $C_2H_5O^-$ sepse pranojnë protone:



Nga shembujt e lartëshënuar shihet se komponentja e thartë (acidi) e një çifti acid-bazë gjithmonë posedon një ngarkesë elektrike pozitive më shumë se baza korresponduese, përkatësisht komponentja me veti bazike (baza) ka një ngarkesë pozitive më pak nga acidi korrespondues.

Sipas teorisë protolitike të gjitha substancat që mund të pranojnë ose të lëshojnë protone quhen protolitë, ndërsa proceset përkatëse – reaksione protolitike. Secili jon që formohet gjatë protolizës së ndonjë acidi poliprotik (p.sh. $H_2PO_4^-$, HCO_3^- , HS^- etj.) mund të sillen edhe si acid edhe si bazë, d.m.th. reagojnë si amfoterë. Jonet dhe molekulat me veti të tilla i quajmë substanca amfolite apo amfiprotike.



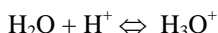
Në bazë të hulumtimeve të bëra në tretësa të tillë, acidet mund të radhitim në një varg sipas afinitetit të dhënjes së protonit: $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HBr > HI > HNO_3$.

Autoprotoliza e ujit dhe produkti jonik

Edhe më parë është theksuar se uji sipas teorisë protolitike është elektrolit amfiprotik i cili silltet si acid:



edhe si bazë



Në ujë plotësisht të pastër, por edhe në tretësit tjerë amfiprotikë, është i mundshëm zhvillimi i procesit të njohur me emrin autoprotolizë, gjatë të cilit një molekulë e substancës së dhënë silltet si acid, ndërsa tjetra si bazë,



Duke zbatuar LVMA në këtë proces në gjendje ekuilibri fitohet konstanta e ekuilibrit K^0 :

$$K^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.8 \cdot 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$$

Vlerat e aktiviteteve të joneve H^+ dhe OH^- janë shumë të vogla, të cilat praktikisht nuk ndikojnë në aktivitet të tretësit, prandaj mund të konsiderohet që aktiviteti i tyre është i barabartë me aktivitetin e tretësit të pastër i cili kushtëzohet paraqet gjendjen standarde, përkatësisht është i barabartë me një. Arsyetimi i kësaj mundëson që ekuacioni i mësipërm të paraqitet:

$$K_u^0 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

K_u^0 konstanta e autoprotolizës së ujit (K_w^0 ose në gjuhën tonë, K_u^0), zakonisht quhet produkti jonik i ujit, dhe në 25°C ka vlerën $1 \cdot 10^{-14}$

Apo, nëse aktivitetet e joneve H_3O^+ dhe OH^- i shprehim përmes produktit të përqendrimit dhe koeficientëve të aktivitetit kemi:

$$K_u = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6} \quad (\text{në } 25^\circ\text{C}),$$

Joni hidrogjen stabilizohet duke u lidh me molekulën e ujit duke formu jonin hidroniumapohidroksonium (H_3O^+).

Pasi që me protolizë të ujit formohen përqendrime të barabarta të joneve H^+ dhe OH^- , d.m.th. se në ujë të pastër

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

përkatësisht

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_u \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_u} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zakonisht thuhet që uji i pastër është asnjans (neutral). E tillë është edhe çdo tretësirë që përmbanë përqendrime të barabarta të joneve H^+ edhe OH^- . Duke rritur përqendrimin e joneve hidrogjen në tretësirë, pason zvoglimi përkatës i përqendrimit të joneve OH^- dhe anasjelltas, për arsye se produkti i përqendrimit të joneve H^+ dhe OH^- në tretësirë është gjithmonë konstant. Mjedisi (tretësira) është acid kur $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, asnjans kur $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ dhe alkaline kur $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Është për tu theksuar se produkti jonik i ujit $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_u = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$ është madhësi konstante për një temperaturë të dhënë. Ai rritet me rritje të temperaturës, dhe nëse p.sh. temperatura rritet prej 18 në 100°C , produkti jonik i ujit rritet për rreth 100 herë. Për temperaturën e zakonshme të dhomës (labororit) mirret që $K_u = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$, megjithëse në të vertetë kjo vlerë më tepër i përgjigjet temperaturës 22°C .

Aciditeti i tretësirës dhe pH

Aciditeti i ndonjë tretësire saktësisht është përcaktuar me aktivitet të protoneve (a_{H^+}), përkatësisht me përqendrim të tyre $[\text{H}^+]$. Megjithatë, të shprehurit e aciditetit në këtë mënyrë shkakton vështirësi të mëdha gjatë paraqitjes së rezultateve në mënyrë grafike. Nëse p.sh. ndryshimin prej $1 \cdot 10^{-13}$ deri në $2 \cdot 10^{-13}$ e paraqesim në diagram me gjatësi prej 1mm, dhe nëse duam që diagrami të mbetet proporcional, ndryshimi prej $1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ do të jetë i gjatë 1 milion km. Për këtë, dhe arsye tjera praktike, ditëve tona aciditeti i tretësirës shprehet në formë të logaritmit të vlerës reciproke të përqendrimit të jonit hidrogjen. Aciditeti i shprehur në këtë mënyrë shënohet si pH, d.m.th. në formë të funksionit-p (Sørensen 1909):

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log([\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3}), \text{ përkatësisht } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = -\log([\text{OH}^-]/\text{mol dm}^{-3}), \text{ përkatësisht } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol dm}^{-3}$$

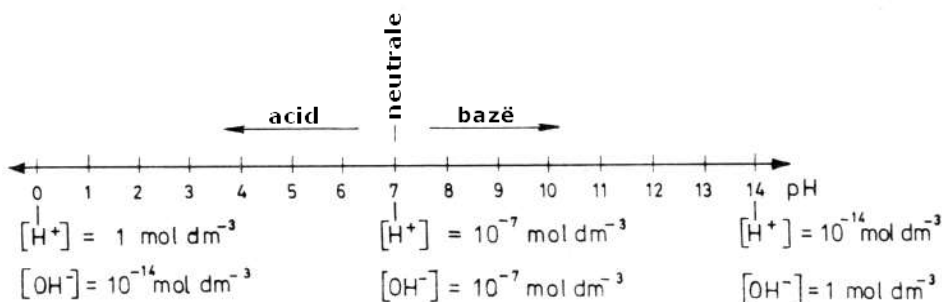
apo

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) \text{ dhe } [\text{OH}^-] = \text{antilog}(-\text{pOH}).$$

Shpesh vlerat e vogla të konstantave ekuilibruese shprehen si logaritma negativ të tyre, dhe nëse logaritmat e tillë aplikohen në produktin jonik të ujit fitojmë:

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

pKu = 14 është shkalla themelore e aciditetit në ujë, e cila ka të bëjë me tretësira të holluara ku përqendrimi i joneve hidrogjen dhe atyre hidroksile arrijnë vlera deri në 1 mol dm^{-3} duke përfshirë 14 njësi pH, prej 0 – 14. Tretësira është asnjëse kur ka vlerë të pH = 7, acidike me pH < 7 dhe bazike me pH > 7.



Nga skema e lartshënuar mund të vërehet se ndryshimi i pH për një njësi rezulton me ndryshim të dhjetëfishit të përqendrimit të jonit hidrogjen, prandaj shkalla e pH në ujë tregon ndryshim shumë të madh të përqendrimit të joneve hidrogjen.

Është për tu cekë se pH në tretësira të përqendruara (të acideve dhe bazave të forta) merr vlera edhe jasht intervalit 0 – 14. Kështu p.sh. pH e një tretësire të ndonjë acidi të fortë me përqendrim 10 mol dm^{-3} tregon pH = -1 ($\text{pH} = -\log 10 = -1$), apo pH e një tretësire bazë e fortë ($c_B = 10 \text{ mol dm}^{-3}$) tregon pOH = -1, përkatësisht pH = 15. ($\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-1) = 15$). Por, sikur u përmend edhe më lartë, duke qenë se në praktikën analitike zakonisht përdoren tretësira të holluara, për veprime analitike, pH jashtë kufijve 0 – 14 nuk ka kuptim praktik.

Shembuj:

1. Të njehsohet aktiviteti i joneve hidrogjen (a_{H^+}) në tretësirë ujore, nëse aktiviteti i joneve OH^- është $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ në temperaturë 25°C .

Zgjidhje:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w, \quad a_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

2. Të njehsohet pH dhe pOH e tretësirës në të cilën përqendrimi i joneve hidrogjen është $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Zgjidhje:

$$\text{pH} = -\log 3 \cdot 10^{-5} = -(\log 3 + \log 10^{-5}) = -(0,48 - 5) = 4,52$$

$$\text{pOH} = 14 - 4,52 = 9,48.$$

3. Të njehsohet $[H^+]$ në tretësirë ku vlera pH = 4,52.

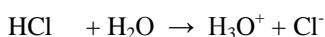
Zgjidhje:

$$\log[H^+] = -4,52; \quad [H^+] = \text{antilog}(-4,52)$$

$$[H^+] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Acidet dhe bazat e forta

I quajmë acide dhe baza të forta ato të cilat me ujë reagojnë në mënyrë sasiore edhe atëherë kur tretësirat e tyre janë të përqendruara. Ekuilibrimet acido-bazike në tretësirat ujore të acideve të forta siç janë p.sh. $HClO_4$ dhe HCl mund të paraqiten si vijon:



Pasi që $HClO_4$ dhe HCl janë acide shumë më të forta se H_3O^+ , ndërsa uji është bazë shumë më e fortë se ClO_4^- dhe Cl^- , pozita ekuilibruese e reaksioneve në fjalë, shkon djathtas në mënyrë sasiore, prandaj me të drejtë themi se $HClO_4$ dhe HCl , sikur të gjitha acidet tjera të forta, në ujë tregojnë fortësi të barabartë, sepse uji i kthen këto acide në fortësi të jonit H_3O^+ , d.m.th. se uji bën nivelizimin e fortësisë së tyre.

Masë sasiore për fortësi të acidit është konstanta e aciditetit (K_a). Sa më e madhe që është vlera e saj numerike, aq më i fortë është acidi dhe anasjelltas. Zakonisht acide shumë të forta konsiderohen ato me $K_a > 10^3$ ($pK_a \gg 1$). Acide të këtij rangu konsiderohen $HClO_4$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HBr , HI etj. Siç është cekë edhe më parë, bazat korresponduese të tyre, përkatësisht anjonet (ClO_4^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^-) në tretësira ujore nuk shfaqin veti bazike, sepse aftësia e tyre që të lidhin protone është shumë e vogël në krahasim me ujin.

Bazat e këtilla janë baza më të forta se jonet OH^- . Për këtë arsye ato në mjedis ujor nuk mund të egzistojnë të lira, sepse me ujë reagojnë në mënyrë sasiore duke marrë nga ai protonin dhe duke kaluar në acid korrespondues dhe jone OH^- . Bazat e tilla janë baza të forta, ndërsa acidet e konjuguara të tyre nuk mund të konsiderohen si acide, ani që ato janë donorë potencial të protoneve. Baza të forta në tretësirë ujore konsiderohen edhe komponimet me strukturë jonike të cilat në ujë disocijohen plotësisht duke dhënë jonin OH^- dhe katjonin përkatës. Baza të tilla janë p.sh. KOH dhe $NaOH$ për të cilat është folë më parë.

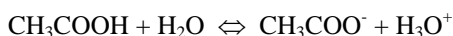
Sikurse për acide, edhe për baza, si masë sasiore për fortësi është konstanta e bazicitetit K_b^0 , dhe sa më e madhe që është kjo konstantë aq më e fortë është baza dhe e kundërta.

Acidet dhe bazat e dobëta

Një numër i madh i acideve dhe bazave nuk reagojnë me ujë në mënyrë sasiore, d.m.th. se ato në tretësira ujore janë të disocijuara pjesërisht. Acidet dhe bazat e tilla i konsiderojmë si të dobëta, ani që fortësia e tyre mund të jetë e ndryshme. Kështu p.sh. aftësia e acidit acetik që ti

³ Acidi sulfurik është acid dyprotonik i cili vetëm protonin e parë e jep me lehtësi duke formuar në tretësirën ujore jonet HSO_4^- dhe H_3O^+ , ndërsa protoni i dytë kalon në ujë më vështirë, sepse është i lidhur fortë me jonin SO_4^{2-} i cili ka ngarkesë dyfishe elektrike negative. Megjithatë, në tretësira të holluara, konsiderohet se acidi sulfurik është plotësisht i deprotonizuar.

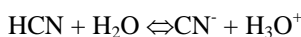
jep proton ujit, është shumë më e vogël se ajo e acidit perklorik, prandaj edhe pozita ekuilibruese e reaksionit



është shumë e spostuar majtas. Dëshmi për këtë është vlera për konstantën e aciditetit

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{në } 25^\circ\text{C}).$$

Ndërsa acid akoma më i dobët monoprotionik (se acidi acetik) është acidi cianhidrik me konstantë aciditeti:



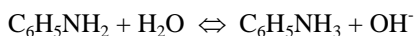
$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

Në mënyrë analoge sillen edhe bazat e dobëta, siç është ta zëmë amoniaku i cili nuk reagon me ujin në mënyrë sasiore, prandaj edhe pozita ekuilibruese e reaksionit është e spostuar më shumë kah e majta



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

ndërsa bazë akoma më e dobët se amoniaku është anilina:



$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

Në tabelën 4.2. janë dhënë K_a dhe K_b të disa acideve dhe bazave të cilat konsiderohen si të dobëta, por nga vlerat numerike të konstanteve përkatëse shihet se ato dallojnë në mes veti bukur shumë.

Tabela 4.2.

Acidi	HBO ₂	HCN	HOCl	CH ₃ COOH	HF	Cl ₂ CHCOOH
K_a	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Baza	C ₆ H ₅ NH ₂	CH ₃ COO ⁻	C ₆ H ₅ N	H ₂ NNH ₂	NH ₃	C ₂ H ₅ NH ₂
K_b	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Varësisht nga vlera e konstantës së aciditetit (K_a), përkatësisht të logaritmit negativ të tyre (pK_a), acidet mund të klasifikohen si:

Acide të forta me $pK_a \ll 0$

Acide mesatarisht të forta me $pK_a 0-2$

Acide të dobëta me $pK_a 2-7$

Acide shumë të dobëta me $pK_a > 7$

Në mënyrë analoge, në bazë të vlerave pK_b mund të klasifikohen edhe bazat. Megjithatë, duhet pasur parasysh faktin se kufijtë e prezentuar nuk janë decidiv, d.m.th. ky klasifikim është bërë me një përafërsi, dhe nuk përjashtohet mundësia që studenti në literaturë të hasë edhe ndonjë klasifikim tjetër i cili mund të dallohet në nuansa në krahasim me klasifikimin e lartëshënuar.

Raporti mes Ka dhe Kb

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_a \cdot K_b = K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

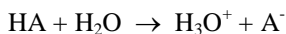
$$\text{përkatësisht } \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

Megjithatë është bërë traditë që për shprehjen e fortësisë së acideve dhe bazave të përdoret kryesisht konstanta e aciditetit (K_a) duke pasur parasysh se $K_a = K_w/K_b$.

Në shembullin e çiftit të konjuguar $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ shihet se $K_a = 1 \cdot 10^{-9.25}$ ndërsa K_b përcaktohet matematikisht nga shprehja $K_b = K_w/K_a$, dhe ka vlerën $= 1 \cdot 10^{-4.75}$. Apo të zëmë, në sistemin HF/F^- me $K_a = 10^{-3.2}$ ($\text{p}K_a = 3.2$) acidi është i fortë, ndërsa baza e konjuguar F^- me $K_b = 10^{-10.8}$ është e dobët.

Njehsimi i pH-së në sistemet monoprotionike ujore.

1. Siç dihet në tretësira ujore acidet e forta janë plotësisht të protonizuara (disocijuara):



apo më thjeshtë



Nga ekuacionet e lartëshënuara kemi që $[\text{HA}] = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c_a$ apo c_{HA} , prej nga del se:

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

Duhet theksuar se ky ekuacion për tretësira shumë të holluara të acideve të forta ($c_a \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) nuk mund të aplikohet, sepse ajo nuk përfshinë edhe përqendrimin e joneve hidrogjen nga uji, $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$, i cili në raste të tilla është i krahasueshëm me $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$, dhe ai duhet të mirret në konsideratë. Prandaj, aciditeti i përgjithshëm i tretësirës është:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = c_a + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

Duke e rregullur këtë shprehje fitojmë ekuacionin katror:

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

zgjdhja e të cilit është⁴:

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

Në bazë të këtij ekuacioni shofim se kur $c_a^2 \gg 4K_u$ (përkatësisht $c_a \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, përqendrimin e joneve H^+ mund ta njehsojmë sipas ekuacionit të thjeshtë (përqendrimi i joneve H^+ nga disocijimi i ujit lihet anash, ndërsa kur $c_a^2 \leq 4K_u$, duhet gjithësesi të zbatohet ekuacioni katror.

⁴ Zgjdhja e dytë e ekuacionit me shenjë "minus" para rrënjës katrore "përqendrim negativ" nuk ka kurrfarë kuptimi fizik, prandaj edhe nuk mirret në konsideratë.

Shembuj:

1. Të njehsohet $[H^+]$ dhe pH e tretësirës ujore të acidit klorhidrik me përqendrim $0,0010 \text{ mol dm}^{-3}$.

Zgjidhje:

$C_{\text{HCl}}^2 = 1 \cdot 10^{-6} \gg 4 \cdot 10^{-14}$, prandaj kemi:

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ dhe } \text{pH} = -\log 1 \cdot 10^{-3} = 3.$$

2. Të njehsohet $[H^+]$ dhe pH e tretësirës së acidit nitrik me përqendrim $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Zgjidhje

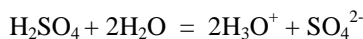
Pasi që $C_a^2 = 1 \cdot 10^{-16} < 4 \cdot 10^{-14}$, për zgjidhje më të saktë të kësaj detyre duhet përdorë ekuacioni katror

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 6,98.$$

3. Të njehsohet pH e tretësirës së acidit sulfurik me përqendrim $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Zgjidhje

Edhe acidi sulfurik është acid i fortë i cili në ujë protolizon në mënyrë të plotë:



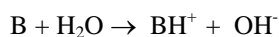
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$$

prej nga del:

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot c_a = 2 \cdot 0,05$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 2 \cdot 0,05 = 1,00.$$

2. Gjatë tretjes së ndonjë baze të fortë (B) në ujë zhvillohet procesi i protolizës (disocijimit):



Nga reaksioni shihet që përqendrimi i joneve OH^- është i barabartë me përqendrimin e bazës (c_b):

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

Duke e zëvendësuar vlerën e këtij barazimi në shprehjen për produktin jonik të ujit, mund të vijmë deri te vlera pH për tretësirë të bazave të forta:

$$K_u = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]c_b, \text{ nga del se } [\text{H}^+] = \frac{K_u}{c_b} \text{ përkatësisht}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{K_u}{c_b} \text{ apo } \text{pH} = 14 + \log c_b.$$

Nëse marrim në konsideratë edhe jonet OH^- që lindin me disocijim të ujit, d.m.th. në ato raste kur përqendrimi i bazës $c_b \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, atëherë përqendrimi i përgjithshëm i bazës është:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{B}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = c_b + [\text{H}^+] = c_b + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$$

Duke e rregulluar këtë shprehje fitohet ekuacioni katror:

$$[\text{OH}^-]^2 - c_b[\text{OH}^-] - K_u = 0 \text{ zgjidhja e të cilit është:}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4 \cdot K_u}}{2} \text{ moldm}^{-3}$$

Ky ekuacion duhet përdorë për njehsime të $[\text{OH}^-]$ në rastet kur c_b^2 është më i vogël apo përafërsisht i barabartë me $4K_u$. Kur kemi të bëjmë me tretësira të përqendruara, në vend të përqendrimit duhet aplikuar aktivitetin.

Shembuj:

1. Të njehsohet pOH e tretësirës së NaOH me përqendrim $0,0010 \text{ moldm}^{-3}$.

Zgjidhje

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= c_b = 1 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}; \quad \text{pOH} = -\log(1 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3} / \text{moldm}^{-3}) \\ &= -\log 1 \cdot 10^{-3} = 3. \end{aligned}$$

2. Të njehsohet pH e tretësirës së KOH me përqendrim $1 \cdot 10^{-7} \text{ moldm}^{-3}$.

Zgjidhje

$c_b^2 = 10^{-14}$ është vlerë e krahasueshme me $4K_u = 4 \cdot 10^{-14}$, prandaj njehsojmë sipas ekuacionit të zgjeruar:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{1 \cdot 10^{-7} \text{ moldm}^{-3} + \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6} + 4 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6}}}{2} = \\ &= 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ moldm}^{-3}; \quad \text{pOH} = 6,97; \quad \text{pH} = 14 - 6,97 = 7,21. \end{aligned}$$

3. Acidet e dobëta në tretësira ujore janë të protonizuara (disociuara) pjesërisht ($\alpha < 3\%$), prandaj përqendrimi i joneve hidrogjen në to është gjithmonë më i vogël se përqendrimi fillestar (analitik) i acidit. Në raste të këtilla njehsimi i pH është i mundshëm vetëm kur dihet përqendrimi i acidit dhe konstanta e aciditetit. Nga protoliza e acidit të dobët del barazimi:



përkatësisht,



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

dhe nëse përqendrimin e panjohur të joneve H^+ e shënojmë me x , kemi:

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

Përqendrimi ekuilibruar i molekulave të paprotonizuara të acidit HA është: $c_a - x$, ku (c_a) paraqet përqendrimin e përgjithshëm (total) të acidit. Duke i zëvendësuar këto të dhëna në shprehjen për konstanten e acidit të dobët fitojmë:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{c_a - x}$$

dhe me zgjidhje të ekuacionit katror:

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_a = 0$$

fitohet shprehja për llogaritje të përqendrimit të joneve H^+ :

$$x = [\text{A}^-] = [\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot c_a}}{2} \text{ moldm}^{-3}.$$

Ky ekuacion zakonisht përdoret për njehsim të $[H^+]$ në tretësira të acideve me fortësi mesatare.

Në tretësira të acideve të dobëta ($[H^+] \ll c_a$), përkatësisht kur $c_a - x \approx c_a$, përdoret shprehja e thjeshtuar për njehsim të përqendrimit të joneve hidrogjen⁵. Sërish nisemi nga konstanta e aciditetit:

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

duke marrë që $[H^+] = [A^-]$ dhe $[HA] = c_a - [H^+] \cong c_a$, fitojmë:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a} \quad \text{përkatësisht} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad \text{mol dm}^{-3},$$

apo në formë të logaritmuar:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log(c_a / \text{mol dm}^{-3}), \quad \text{përkatësisht} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c_a)$$

Vlera e gabimit që lind si rezultat i supozimit $[H^+] \ll c_a$ do të rritet me zvogëlim të përqendrimit të acidit dhe me rritje të konstantës së aciditetit. Mund të vërtetohet që për raport $c_a / K_a = 10^4$, gabimi i bërë do të jetë më i vogël se 1%, për raport 10^3 më i vogël se 2%, dhe nëse raporti është 10^2 , gabimi do të jetë 5%. Marrë në përgjithësi, më së miri është që pH të njehsohet sipas ekuacionit të thjeshtuar, dhe pastaj vlera e fituar për $[H^+]$ të krahasohet me vlerën për c_a në relacionin: $[HA] = c_a - [H^+]$. Nëse vlera e njehsuar për $[H^+]$ ndikon pak në ndryshim të $[HA]$, më pak se vlera për gabim të lejuar, zgjidhja e fituar mund të konsiderohet si e kënaqshme, në të kundërtën, vlera e saktë për pH duhet njehsuar sipas ekuacionit katror.

Shembuj:

1. Sa është vlera pH e tretësirës së acidit hipoklorik (HOCl) me përqendrim $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$.
 $K_{\text{HOCl}} = 3 \cdot 10^{-8}$.

Zgjidhje:

Në bazë të vlerës për konstantë ekuilibri mund të konkludohet se fjala është për një acid shumë të dobët, prandaj për njehsim të $[H^+]$ lirisht mund të përdoret ekuacioni i thjeshtuar

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{3 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}; \quad \text{pH} = 4,76.$$

2. Të njehsohet pH e tretësirës së klorurit të amonit me përqendrim $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$.

Në tretësirë ujore NH_4Cl është i disocijuar plotësisht: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Joni Cl^- nga aspekti i aciditetit është asnjans, ndërsa joni NH_4^+ është acid me $\text{p}K_a = 9,25$. Prandaj kemi se

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 - \log 10^{-2}) = 5,625.$$

3. Të njehsohet përqendrimi i joneve H^+ në tretësirë ujore të acidit nitror me përqendrim $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$.

Zgjidhje:

Në tretësirë të acidit nitror egzistojnë këto ekuilibre:



Pasi që këtu kemi të bëjmë me një acid mesatarisht të dobët, për njehsim të përqendrimit të joneve H^+ mund të përdoret shprehja e zgjeruar:

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot c_a}}{2} = \frac{-5,1 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(5,1 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 5,1 \cdot 10^{-7}}}{2}$$

$$= 0,9998 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Kjo vlerë e përqendrimit të joneve hidrogjen, që lind nga acidi, është pothuajë i barabartë me përqendrimin e joneve hidrogjen që formohen nga autoprotoliza e ujit, prandaj për njehsim të aciditetit të tretësirës duhet gjithësesi të mirret në konsideratë edhe përqendrimi i joneve H^+ nga uji, prandaj përqendrimi i përgjithshëm i joneve H^+ në tretësirë është:

$$[H^+] = [H^+]_{HNO_2} + [H^+]_{H_2O} = [H^+]_{HNO_2} + [OH^-] = 0,9998 \cdot 10^{-7} + \frac{K_u}{[H^+]}$$

Me rregullim të ekuacionit fitojmë:

$$[H^+] = \frac{-0,9998 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(0,9998 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Në bazë të rezultateve të fituara shihet se ato dallojnë mjaft në mes veti. Rregullshmëria e rezultateve të fituara mund të vërtetohet duke njehsuar vlerat pH. Në rastin e parë, për përqendrim të joneve H^+ kemi:

$$[H^+] = 0,9998 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}; \text{ pH} = 7,00.$$

çka është e pamundur që ky rezultat të jetë i saktë, sepse fjala është për tretësirë acidi, ndërsa pH = 7,00 i përgjigjet tretësirës asnjësore. Në rastin e dytë:

$$[H^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}; \text{ pH} = 6,80$$

rezultati i njehsimit justifikon veprimin e njehsimit ekzakt.

4. Në analogji me acidet e dobëta monoprotonike mund të trajtohen edhe ekuilibrimet në tretësira të bazave të dobëta monoacidike. Për shkak të protolizës (disocijimit) të dobët (jo të plotë), përqendrimi i joneve OH^- në tretësirë është gjithmonë më i vogël se përqendrimi fillestar i bazës. Në tretësirë të bazës së dobët zhvillohet reaksioni i prapësueshëm:



$$K_B = K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Duke vepruar sikur në rastin e acideve të dobëta monoprotonike, vijmë deri te shprehja analoge për njehsim të përqendrimit të joneve OH^- :

$$[OH^-] = [BH^+] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c_b}}{2} \text{ mol dm}^{-3}$$

e cila është valide kur $K_b \cdot c_b \geq K_u$ (për tretësira bazike). Kur kemi të bëjmë me tretësira të dobëta bazike, përkatësisht për rastet kur $[OH^-] \ll c_b$, dhe $c_b - [OH^-] \cong c_b$, fitohet shprehja e thjeshtuar:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} \text{ mol dm}^{-3},$$

dhe duke e logaritmuar anëpëranë këtë shprehje kemi:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log c_b, \text{ apo } pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log c_b).$$

Nga barazimi $pH = 14 - pOH$ nxjerrim se $pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2} \log(c_b/\text{mol dm}^{-3})$. Përqendrimi i joneve hidrogjen mund të njehsohet duke u nisur nga produkti jonik i ujit:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_u}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_u}{\sqrt{K_b \cdot c_b}},$$

duke u ndërlidhë me shprehjen $K_{\text{H}_2\text{O}} = K_a \cdot K_b$, del se:

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}, \text{ ndërsa}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_u^2}{\frac{K_u}{K_a} \cdot c_b}} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_u}{c_b}} \text{ mol dm}^{-3}$$

përkatesisht,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_u + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_b = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_b.$$

Shembuj:

1. Të njehsohet pH e tretësirës së amoniakut me përqendrim $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Për amoniak $\text{p}K_a = 9,25$ ($\text{p}K_b = 4,75$).

Zgjidhje:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} 9,25 + \frac{1}{2} \log(0,100 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}) \\ &= 7 + \frac{1}{2} 9,25 + \frac{1}{2} \log 0,100 = 11,125. \end{aligned}$$

Apo

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \log(0,100 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}) \\ &= 14 - \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \log 0,100 = 11,125. \end{aligned}$$

2. Të njehsohet pH e tretësirës së acetatit të natriumit me përqendrim $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Joni Na^+ nga aspekti acido-bazik është asnjëherë, ndërsa joni acetat është bazë ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$) me $\text{p}K_a = 4,76$ ($\text{p}K_b = 9,24$).

Zgjidhje:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,76 + \frac{1}{2} \log 0,05 = 8,73.$$

3. Të njehsohet përqendrimi i joneve OH^- në tretësirë të metil-aminës (CH_3NH_2) me përqendrim $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$. Të vërtetohet se a ekziston dallim në rezultate të fituara me ekuacion të rendomtë dhe me atë të thjeshtuar për njehsim të përqendrimit të joneve hidroksile. $K_b = 4,8 \cdot 10^{-4}$

Në tretësirë të metilaminës vendoset ekuilibri:



dhe zgjidhja sipas shprehjes së thjeshtuar është:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,200} = 9,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zgjidhja sipas ekuacionit të zgjeruar (të zakonshëm) është:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-4,8 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(4,8 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,200}}{2} = 9,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Nga rezultatet e fituara shihet se ndryshimi ekziston dhe ai është rreth 2,5%.

Ekilibri në Sistemet Ujore Poliprotonike

Shumica e acideve dhe bazave janë poliprotonike, d.m.th. që ato mund të japin apo të pranojnë më shumë protone (jone H^+). Substancat e tilla në tretësira ujore protolizojnë (disocijohen) gradualisht, dhe për çdo gradë protolize mund të shkruhet konstanta e protolizës përkatëse. Kështu p.sh. duke tretur acidin fosforik në ujë vendosen këto ekuilibre:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

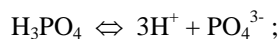


$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$



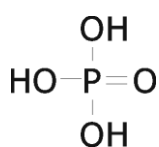
$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Nga këto barazime shihet se protoliza e përgjithshme është e barabartë me shumën e protolizave veç e veç (parciale), ndërsa konstanta e përgjithshme e protolizës (disocijimit) është e barabartë me produktin e konstantave parciale:



$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}.$$

Nga vlerat numerike të konstantave të protolizës shihet se shkalla e parë e protolizës është pothuajë kryesorja, ndërsa ato që pasojnë janë gjithnjë e më të vogla, prandaj edhe mund të shkruajmë se $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Ky pohim "rregull" kryesisht mund të spjegohet me anë të ndikimit të forcave elektrostetike. Nisemi nga struktura e acidit në fjalë (H_3PO_4) e cila thjeshtë mund të paraqitet:



ku atomi i fosforit është i lokalizuar në qendër të tetraedrit, ndërsa në kulmet e tij janë të vendosura atomet e oksigjenit. Pas shkallës së parë të protolizës, largohet një proton duke u formuar joni $H_2PO_4^-$, i cili ka një ngarkesë negative elektrike. Kjo ngarkesë negative elektrike është e delokalizuar për mes katër atomeve të oksigjenit në molekulë. Prandaj, shkëputja e atomit të dytë nga atomi i oksigjenit i cili mbanë një ngarkesë parciale negative është më e vështirë, ndërsa shkëputja e atomit të tretë të hidrogjenit nga anjoni HPO_4^{2-} është akoma më e vështirë, çka mund të shihet nga ndryshimet e mëdha të vlerave të konstantave parciale (sukcesive) të protolizës (K_{a1}/K_{a2} dhe K_{a2}/K_{a3}) të cilat janë të rradhës prej 10^4 deri 10^5 . Por, nëse në molekulë të acidit ndodhen dy apo më shumë grupe acidike, dhe nëse ato janë të ndara (janë larg njëra tjetrës), si p.sh. te acidi dykarboksilik $HOOC-(CH_2)_n - COOH$, ngarkesa negative, e cila formohet kur shkëputet (disocion) protoni i parë, gjithnjë më pak është e delokalizuar në afërsi të protonit të dytë, prandaj me rritje të distancës mes grupeve karboksilike (përkatësisht duke rritur n) që të dy konstantat e aciditetit bëhen shumë të afërta me njëra tjetrën, bile ato mundën edhe të barazohen. Një spjegim i këtillë mund të aplikohet edhe për bazat polifunksionale (poliacidike).

Shembuj:

1. Të njehsohet pH e tretësirës së acidit oksalik me përqendrim $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ nëse $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ dhe $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ($pK_{a1}=1,35$ dhe $pK_{a2}=4,27$).

Pasi që raporti mes dy konstantave është rreth 10^3 , mund të konsiderojmë që jonet H^+ formohen praktikisht vetëm me protolizën e parë të acidit. Sipas konstantës së parë (K_{a1}) acidi oksalik është acid me fortësi mesatare, prandaj për njehsim të pH-së duhet zbatuar ekuacionin katror

$$[H^+] = \frac{-5,6 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(5,6 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}}{2}$$

$$[H^+] = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \quad pH = 3 - 0,49 = 2,06.$$

Përqendrimi i njehsuar i joneve H^+ është i krahasueshëm me përqendrimin fillestar të acidit, prandaj nuk mund të përdoret ekuacioni i thjeshtuar, sepse duke e zbatuar atë, kishim për të fituar se $[H^+] = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, çka paraqet vlerë më të madhe numerike se c_{H_2A} , që nuk është rezultat valid.

2. Të njehsohet pH e tretësirës së H_2S me përqendrim $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$, nëse $K_{a1} = 8,9 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a1} = 7,05$) dhe $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ ($pK_{a2} = 12,9$).

Duke zbatuar ekuacionin e thjeshtuar fitojmë

$$[H^+] = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,100} = 9,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

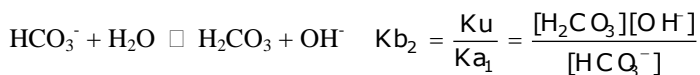
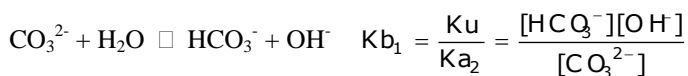
përkatesisht

$$pH = \frac{1}{2} 7,05 - \frac{1}{2} \log 0,100 = 3,52 + 0,5 = 4,02.$$

Pasi që $9,43 \cdot 10^{-5} \ll 0,100$ rezultati është i kënaqshëm dhe zbatimi i ekuacionit të thjeshtuar është plotësisht i arsyeshëm.

3. Të njehsohet pH e tretësirës së Na_2CO_3 me përqendrim $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Për H_2CO_3 $pK_{a1} = 6,35$ dhe $pK_{a2} = 10,32$ ($pK_{b2} = 7,65$ dhe $pK_{b1} = 3,68$).

Në tretësirën ujore të karbonatit të natriumit vendosen këto ekuilibre



Është me rëndësi të vërehet se HCO_3^- është bazë e konjuguar e H_2CO_3 , ndërsa CO_3^{2-} bazë e konjuguar e HCO_3^- . Prandaj $pK_{a1} + pK_{b2} = 14$ dhe $pK_{a2} + pK_{b1} = 14$.

Falë ndryshimit të madh mes vlerave të konstantave të bazicitetit ($K_{b1}/K_{b2} \approx 10^4$) ekuilibri i dytë në tretësirë të karbonatit të natriumit mund të anashkalohet dhe pH të njehsohet sikur te bazat e dobëta monoprotonike

$$pH = 7 + \frac{1}{2} 10,32 + \frac{1}{2} \log 1 = 12,16.$$

4. Të njehsohet pH e tretësirës së etilendiaminës ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) me përqendrim $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$. $K_{b1} = 8,5 \cdot 10^{-5}$, $K_{b2} = 7,1 \cdot 10^{-8}$.

Në bazë të ndryshimit të madh mes konstantave të bazicitetit ($K_{b1}/K_{b2} \approx 10^3$) shkalla e dytë e protolizës mund të mos mirret në konsideratë dhe $[OH^-]$, përkatesisht pH, të njehsohet sikur te bazat e dobëta monoprotike.

$$[OH^-] = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pOH = 4 - \log 2,9 = 3,54 \quad pH = 14 - 3,54 = 10,46.$$

Përqendrimi i joneve OH^- është i krahasueshëm me përqendrimin fillestar të bazës, prandaj për njehsim më të sakt të tij duhet zbatuar ekuacionin e zgjeruar

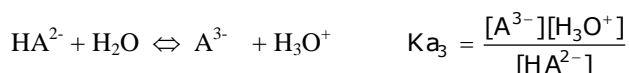
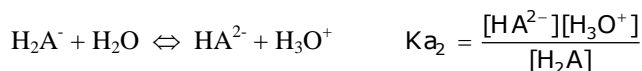
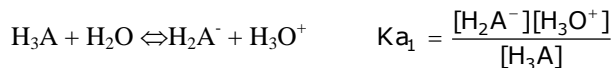
$$[OH^-] = \frac{-8,5 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(8,5 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}}}{2} = 5,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pOH = 3,6 \quad pH = 10,4.$$

Diagrami i shpërndarjes jonike të acidit dhe bazat

Tretësirat e acideve poliprotonike, pas acidit të pa protonizuar, përmbajnë edhe forma të ndryshme të anjoneve ku vlerat relative të tyre varen nga pH e tretësirës. Shpesh është e nevojshme të llogaritet përqendrimi i këtyre formave si p.sh. në rastin e njehsimit të përqendrimit relativ të të dy formave të sistemit dëftues acid-bazë, të llogaritjes së forcës jonike të pufërëve dhe të ngjajshme. Detyrat e këtuilla më së lehti zgjidhen në bazë të pjesëmarrjes ose fraksionit të disa formave të acideve ose bazave në pH të caktuar. Në bazë të këtyre parametrave lehtë mund të llogariten përqendrimet e çdo konstituenti në tretësirë, nëse dihet përqendrimi i përgjithshëm i tyre.

Si shembull do të na shërbejë sistemi i një acidi treprotonik H_3A i cili në tretësirë ujore vendos tre ekuilibre të bartjes së protoneve:



Nëse përqendrimin e përgjithshëm (analitik) të të gjitha formave egzistuese të acidit treprotonik në tretësirë e shënojmë me (c), ekuacioni i bilancit material do të jetë:

$$c = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

Përbërja e tretësirës, megjithatë, nuk varet nga përqendrimi i përgjithshëm i acidit (ose bazës) dhe formave të tyre në tretësirë, por varet nga aciditeti i tretësirës.

Diagrami i shpërndarjes për acide ose baza monoprotone është shumë më i tjeshtë, sepse në raste të tilla ekzistojnë vetëm dy forma në ekuilibër. Diagrami i shpërndarjes për acidin acetik dhe jonin acetat është paraqitë në figurën 4.2. Acidi acetik dominon në rajonin pH rreth 3,00, ndërsa joni acetat në rajonin pH 6,50. Prerja e lakoreve të projektuara në boshtin e apcisës tregon vlerën e konstantës së ekuilibrit, përkatësisht pKa.

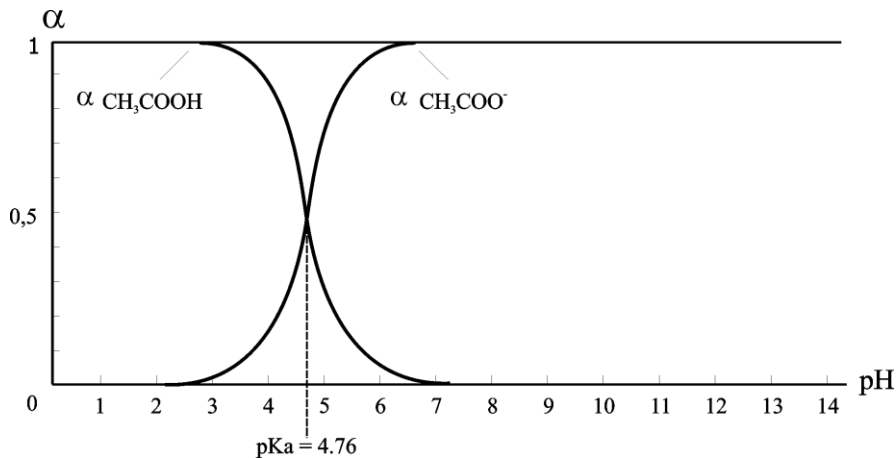
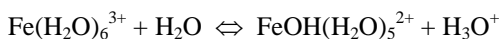
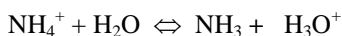


Figura 9. Shpërndarja e acidit acetik dhe joneve acetate varësisht nga vlera pH.

Njehsimi i pH-së në tretësira të kriprave

Më herët ka qenë e zakonshme (sipas teorisë së Arrheniusit) që reaksionet e tretësirës ujore të kriprave të acideve të dobëta dhe bazave të forta (CH_3COONa , KCN), të kriprave të acideve të forta dhe bazave të dobëta (NH_4Cl , FeCl_3) dhe kriprave të acideve dhe bazave të dobëta ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN), të trajtoheshin posaçërisht si reaksione të hidrolizës. Megjithatë reaksionet që vërtetë zhvillohen me ujë janë:



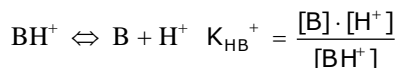
Nga ekuacionet e lartëshënuara shihet se kemi të bëjmë me reaksione në mes të bazave dhe acideve me ujë. Pra, sipas teorisë protolitike, hidroliza është reaksion përkatës i bazës anjonike (CH_3COO^- , CN^-) ose i acidit katjonik (NH_4^+ , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) me ujin si tretës amfoter. Hidrolizë quajmë procesin e kalimit në tretësirë ujore nga acidi (H_2O) të baza anjonike, apo nga acidi katjonik te baza (H_2O). ky përkufizim është pothuajja i njëjtë me atë të teorisë klasike, duke pasur parasysh faktin se bazat anjonike dhe acidet katjonike nuk janë gjë tjetër vetëm se jone të formuara nga kriprat përkatëse.

Është cekë edhe më parë se, sipas definicionit bashkëkohor, kriprat janë substanca të ngurta të përbëra prej joneve. Katjonet e kriprave zakonisht janë jone të metaleve apo radikale të ngjajshme me ta (siç është p.sh. NH_4^+), ndërsa anjonet kryesisht formohen nga jometalet. Gjatë tretjes në ujë, jonet ujiten (hidratoohen). Jonet e ujitura të metaleve (sidomos të atyre që u takojnë nëngrupeve p dhe d) dhe radikaleve të ngjajshme me ta, sipas teorisë protolitike, sillen si acide. Të tilla jone janë: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, NH_4^+ , CH_3NH_3^+ etj., ndërsa anjonet kryesisht sillen si baza. Kriprat të cilat përmbajnë jone me aktivitet protolitik, në tretësira ujore ata protolizojnë, prandaj edhe e ndryshojnë vlerën pH të mjedisit. Procesi i këtillë, sipas teorisë klasike është quajtur hidroliza e kriprave. Është e kuptueshme se pH e tretësirave të tilla të kriprave mund të njehsohet sipas ekuacioneve për protolizë të acideve dhe bazave të dobëta. Për kripra të cilat japin acide katjonike ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, NH_4^+ etj.) dhe anjone që praktikisht nuk

protolizojnë (nuk janë protolitë), si dhe për kriprat të cilat japin baza anjonike (CN⁻, CH₃COO⁻, F⁻ etj.) dhe katjone që praktikisht nuk protolizojnë, për njehsim të [H⁺], përkatësisht pH e tretësirave të tyre njehsohet ngjajshëm sikur te aciset dha bazate dobëta.

pH e tretësirave të kriprave të formuara nga acidet dhe bazat e dobëta monoprotone

Përfaqësues tipik i kriprave të këtitlla është acetati i amonit (BH⁺A⁻). Kripa e këtitllë në tretësirë ujore disocon duke dhënë acidin e dobët katjonik (BH⁺) dhe bazën poashtu të dobët anjonike (A⁻). Gjatë procesit të disocijimit, në tretësirë vendosen këto ekuilibre:



Nga raportet e dhëna stekiometrike del që përqendrimi i joneve H⁺ në tretësirë është i barabartë me përqendrimin e protoneve që lindin nga protoliza e acidit BH⁺ (= [B]), i zvogëluar për përqendrimin e joneve H⁺ që lidhen me bazën A⁻ (= [HA]) dhe i shtuar për përqendrim të joneve H⁺ që lindin nga autoprotoliza e ujit (= [OH⁻]), përkatësisht

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

Nëse vlerat për [B], [HA] dhe [OH⁻] njehsohen nga K_{BH⁺}, K_{HA} dhe K_u dhe zëvendësohen në ekuacionin paraprak marrim perbazë një seri aproksimimesh fitojm shprehjen:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{A}^-} \cdot K_{\text{HA}}}$$

përkatësisht

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}_1} + \text{p}K_{\text{a}_2}).$$

Shembull:

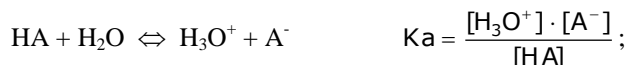
Të njehsohet pH e tretësirës së CH₃COONH₄ me përqendrim 0,05 mol dm⁻³. Për CH₃COOH pK_a = 4,76, ndërsa për NH₄⁺ pK_a = 9,25.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 + 9,25) = 7,01.$$

pH e një tretësire ujore pufrike

Tretësirat të cilat përmbajnë acid të dobët me bazën e konjuguar të tij, apo bazë të dobët me acidin e konjuguar, i quajmë pufere apo rregullatorë. Tretësirat e tilla i kundërshtojnë ndryshimit pH nëse tretësira hollohet apo kur asaj i shtojmë sasira të vogla të acidit ose bazës së fortë. Kjo veti e pufereve është me shumë rëndësi për një numër të madh të sistemeve kimike dhe biokimike. Tretësira të tilla p.sh. janë përzierjet: CH₃COOH dhe CH₃COO⁻ (puferi acetat), H₂PO₄⁻ dhe HPO₄²⁻ (fosfat), NH₄⁺ dhe NH₃ (amoniakor), HCO₃⁻ dhe CO₃²⁻ (karbonat) etj.

Në tretësirën pufrike, siç është p.sh. acidi i dobët monoprotonek (CH₃COOH) dhe baza e konjuguar e tij (acetati i natriumit), vendosen këto ekuilibre:



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

Pasi që këto ekuilibre vendosen njëkohësisht, vlera pH e tretësirës varet nga vlerat për K_a dhe K_b si dhe nga raporti i përqendrimit të acidit (c_a) dhe bazës së konjuguar (kripës) të tij, prandaj shprehja merr formën:

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

e cila te acidet dhe bazat e dobëta thjeshtohet edhe më tej duke marrë formën:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_b}$$

përkatesisht

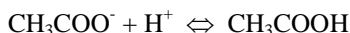
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b / \text{mol dm}^{-3}}{c_a / \text{mol dm}^{-3}} \quad (\text{ekuacioni Henderson - Hasselbach}).$$

Ndikimi i hollueshmërisë. Me hollim të tretësirës pufërike raporti i përqendrimeve të bazës dhe acidit ngel praktikisht konstant, prandaj themi se pH e tretësirës nuk ndryshon. Megjithatë, me hollueshmëri pH i pufërit pakëz ndryshon, sepse me hollueshmëri ndryshon aktiviteti i kripës, ndërsa aktiviteti i bazës dhe acidit (të cilat janë pa ngarkesa elektrike) praktikisht nuk ndryshon.

Ndikimi i shtuarjes së acidit ose bazës së fortë. Është cekë që në fillim se tretësitrat pufërike i kundërshtojnë ndryshimit pH në rastet kur shtohen sasira të vogla të acidit apo bazës së dobët. Mekanizmin e veprimit pufërik do ta spjegojmë në shembullin tonë konkret, përkatesisht në përzierje të acidit acetik ($c_a = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$) dhe tretësirës së acetatit të natriumit ($c_b = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$), pH i së cilës do të jetë:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) / \text{mol dm}^{-3}}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) / \text{mol dm}^{-3}} \\ &= 4,76 + \log \frac{0,100 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}}{0,100 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}} \\ &= 4,76 + \log \frac{0,100}{0,100} \\ &= 4,76. \end{aligned}$$

Nëse tretësirës së këtillë i shtojmë acid të fortë siç është p.sh. HNO_3 , me jonet H^+ të acidit të fortë do të reagojë joni acetat si bazë e dobët e pufërit



në mënyrë që në tretësirë, në vend të acidit të fortë do të formohet sasi njëvlerëse e acidit të dobët acetik, për çka flet edhe konstanta e ekuilibrit të këtij reaksioni:

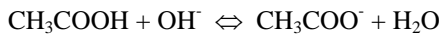
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} = 5,75 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^6.$$

Vlera majft e madhe e kësaj konstante, flet se reaksioni mes joneve H^+ dhe CH_3COO^- praktikisht rrjedhë në mënyrë të plotë. Nëse sasia e shtuar e acidit të fortë është $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, përqendrimi

i acidit acetik do të rritet në sasi të njëvlershme, përqendrimi i jonit acetat për aq do të zvoglohet, ndërsa pH e tretësirës sërisht do të përcaktohet me raport të përqendrimeve bazë/acid

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4,76 + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - [\text{H}^+]}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) + [\text{H}^+]} / \text{mol dm}^{-3} \\ &= 4,76 + \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01} = 4,67 \end{aligned}$$

dhe e kundërta, nëse në tretësirën e njëjtë pufërike shtojmë bazë të fortë (p.sh. KOH), me jonet OH⁻ të bazës së fortë do të reagojë acidi acetik si acid i dobët i pufërit



Dhe në vend të bazës së fortë, në tretësirë do të formohet baza e dobët-CH₃COO⁻ (CH₃COONa). Nëse baza e fortë është shtuar në sasi që përqendrimi i saj të jetë 0,01 mol dm⁻³, për aq do të zvoglohet përqendrimi i acidit të dobët në tretësirë, ndërsa përqendrimi i bazës së konjuguar do të rritet, dhe vlera e re pH do të jetë

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4,76 + \log \frac{(c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{OH}^-]) / \text{mol dm}^{-3}}{(c(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\text{OH}^-]) / \text{mol dm}^{-3}} \\ &= 4,76 + \log \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 4,85 \end{aligned}$$

Kapaciteti pufërik i tretësirës (β) tregon matet me sasi të acidit të fortë (c_{H₃O⁺}), ose bazës së fortë (c_{OH⁻}), e cila duhet shtuar në një dm³ të tretësirës pufërike, që vlera pH e tij të ndryshojë për një

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = - \frac{dc_a}{dpH} \quad \text{përkatesisht} \quad \beta = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{dpH} = - \frac{dc_{\text{H}_3\text{O}^+}}{dpH}$$

c_b dhe c_a përfaqësojnë përqendrimin e bazës dhe acidit të fortë. Sa më i madh që është kapaciteti pufërik, pufëri është më i mirë, d.m.th. se atij mund ti shtohet sasi më e madhe e acidit apo bazës së fortë, e të mos vijë deri te ndryshimi me rëndësi i vlerës pH.

Kapaciteti pufërik varet nga përqendrimi i acidit dhe bazës së konjuguar si dhe nga raporti i përqendrimeve të tyre (fig.4.3).

Tretësirat pufërike më të përqendruara kanë kapacitet më të madh pufërik. Kështu p.sh. një pufë acetat, në të cilin përqendrimet e acidit acetik dhe acetatit të natriumit janë 0,010 mol dm⁻³, ka vlerë të njëjtë pH sikur pufëri i përbërë nga komponentet e njejta me përqendrim 0,100 mol dm⁻³, por në tretësirë më të përqendruar për ndryshim të njëjtë të vlerës pH mund të shtohet sasi 10 herë më e madhe e acidit ose bazës së fortë, çka mund të argumentohet lehtë me llogaritje. Poashtu mund të vërtetohet se për përqendrim të dhënë të pufërit, kapaciteti më i madh arrihet kur acidi dhe baza e pufërit janë me përqendime të barabarta, përkatesisht kur

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1}{1} = \text{pK}_a.$$

Marrë në përgjithësi, kapaciteti pufërik kënaq brenda intervalit pH = pK_a ± 1, ndërsa më i madhi dhe më i rëndësishmi është në pH = pK_a. Prandaj, gjatë përgatitjes së pufërëve duhet zgjedhur acidin e dobët i cili ka pK_a të afërt me vlerën pH që na duhet për eksperiment. Nëse kjo nuk është e mundur, atëherë raporti i përqendrimeve c_b/c_a të pufërit duhet rregulluar deri sa të fitohet pH që na duhet duke e kontrolluar vlerën pH me metodën potenciometrike (me ndihmë të pH-metrit). Gjatë veprimit të këtyllë, shpesh ndodhë që duhet shtuar më shumë acid ose bazë se sa ajo që del nga njehsimi, sepse njehsimet për përgatitje të pufërëve megjithatë janë

aproximative. Në manualët kimike mund të gjenden të dhënat për përgatitje të pufërëve të ndryshëm me vlera të caktuara pH.

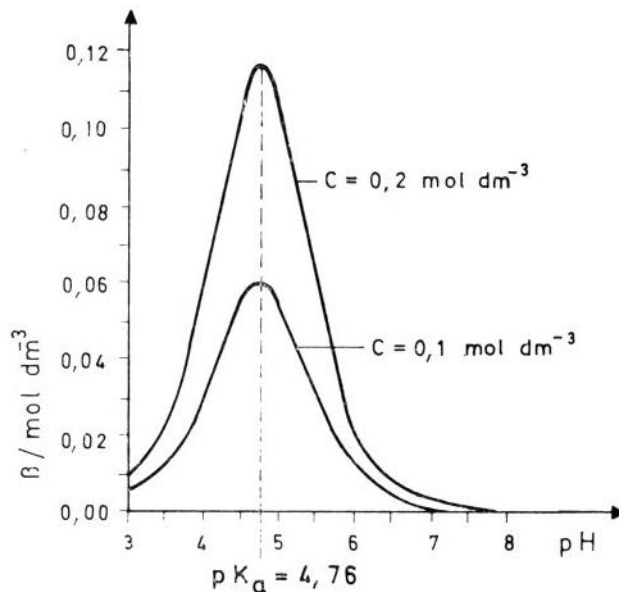


Figura 10. Varshmëria e kapacitetit pufërik (β) të tretësirës $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ nga pH dhe përqendrimi i përgjithshëm (c) i komponenteve

Shembuj:

1. Të njehsohet pH e tretësirës e cila përmbanë $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ dhe $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4^+$ (NH_4Cl). Për amoniak $\text{p}K_a = 9,25$.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 9,25 + \log \frac{[\text{NH}_3] / \text{mol dm}^{-3}}{[\text{NH}_4^+] / \text{mol dm}^{-3}} \\ &= 9,25 + \log \frac{0,5 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}}{0,2 \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}} = 9,25 + \log \frac{0,5}{0,2} = 9,65 \end{aligned}$$

2. Të njehsohet pH e tretësirës e cila përmbanë $0,050 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}$ dhe $0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOONa}$, $\text{p}K_a^0 = 3,75$ ($K_a^0 = 1,77 \cdot 10^{-4}$).

Duke zbatuar ekuacionin sipas Henderson-it dhe duke anashkaluar njësitë kemi:

$$\text{pH} = 3,75 + \log \frac{0,1}{0,05} = 3,75 + 0,30 = 4,05$$

Nëse mirret në konsideratë forca jonike e tretësirës, e cila lind nga jonet HCOO^- dhe Na^+ nga HCOONa , fitohet vlerë diçka më e ulët pH e tretësirës:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

$$\text{Për } \mu = 0,1 \quad f_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,83 \quad f_{\text{HCOO}^-} = 0,76 \quad f_{\text{HCOOH}} = 1$$

$$K_a^0 = \frac{[H^+] \cdot [HCOO^-] \cdot f_{H^+} \cdot f_{HCOO^-}}{[HCOOH] \cdot f_{HCOOH}}$$

$$K_a^0 = K_a \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{HCOO^-}}{f_{HCOOH}} \text{ përkatësisht}$$

$$K_a = K_a^0 \cdot \frac{f_{HCOOH}}{f_{H^+} \cdot f_{HCOO^-}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{0,83 \cdot 0,76} = 2,81 \cdot 10^{-4} \quad pK_a = \underline{3,55}$$

$$pH = 3,55 + \log \frac{0,1}{0,05} = 3,55 + 0,30 = 3,85.$$

3. Sa duhet me qenë raporti $[CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$ që të fitohet puferi me pH 6? $pK_a = 4,76$.

$$6,00 = 4,76 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,738$$

4. Sa duhet me qenë përqendrimi i klorurit të amonit në puferin amoniakor i cili ka pH = 8,86, ndërsa përqendrimi i amoniakut është $0,28 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$8,86 = 9,25 + \log \frac{0,28}{[NH_4^+]}$$

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} = 0,687 \text{ mol dm}^{-3}$$

5. Sa do të jenë përqendrimet e CH_3COOH dhe CH_3COONa në tretësirën e tyre puferike me pH = 5,6 nëse $c_{CH_3COOH} + c_{CH_3COONa} = 0,2000 \text{ mol dm}^{-3}$, $pK_a = 4,76$.

$$5,6 = 4,76 + \log \frac{c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} \quad \log \frac{c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = 0,84$$

$$\frac{c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = 6,92$$

$$c_{CH_3COO^-} = 6,92 \cdot c_{CH_3COOH} \quad c_{CH_3COO^-} + c_{CH_3COOH} = 0,2$$

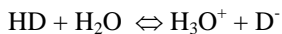
$$c_{CH_3COO^-} + 6,92 \cdot c_{CH_3COOH} = 0,2$$

$$c_{CH_3COOH} = \frac{0,2}{7,92} = 0,0250 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{CH_3COO^-} = 0,2 - 0,0250 = 0,1750 \text{ mol dm}^{-3}.$$

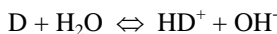
Indikatorët kimik

Dëftuesit acid–bazë janë acide ose baza të dobëta organike, ngjyra e të cilëve ndryshon nga ngjyra e bazave ose acideve të tyre të konjuguara në varësi të pH. Nëse format acide dhe bazike të dëftuesit kanë ngjyra të ndryshme, dëftuesi është dyngjyrësh, ndërsa kur njëra formë është pangjyrë kurse forma tjetër me ngjyrë, dëftuesi është njëngjyrësh. Në tretësirën ujore të dëftuesit dyngjyrësh HD, i cili paraqet acidin e dobët organik, vendoset ekuilibri:

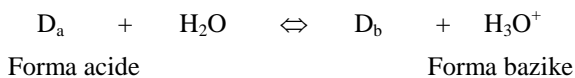


D^- paraqet bazën e konjuguar të acidit HD me një ngjyrë tjetër. Në mjedis acid dominon forma HD e cila quhet forma acide e dëftuesit, ndërsa në atë bazik dominon forma D^- , përkatësisht forma bazike e dëftuesit.

Nëse dëftuesi dyngjyrësh D është bazë e dobët organike, në tretësirë ujore vendoset ekuilibri:



Ekulibrimet e lartëshënuara mund të bashkohen dhe të paraqiten me ekuacion të përgjithshëm:



Ky ekuilibër në mënyrë sasiore mund të karakterizohet me të ashtuquajturën konstantë të dëftuesit (K_D), e cila mund të paraqitet me anë të konstantës stekiometrike të ekuilibrit, kur $\mu \rightarrow 0$ ndërsa $f_{\pm} \approx 1$

$$K_D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{D}_b]}{[\text{D}_a]}$$

Duke e rregulluar dhe logaritmuar këtë shprehje fitojmë barazimin:

$$\text{pH} = \text{p}K_D + \log \frac{[\text{D}_b]}{[\text{D}_a]}$$

nga i cili mund të shihet se me ndryshim të përqendrimit të joneve H^+ në tretësirë, raporti i përqendrimeve $[\text{D}_b] / [\text{D}_a]$ ndryshon në mënyrë kontinueale, prandaj kishte me u pritë që edhe ndryshimi i ngjyrës së tretësirës të ndryshojnë në mënyrë analoge me ndryshim të përqendrimit të joneve H^+ . Megjithatë, syri i njeriut nuk mund ti diktojë të gjitha ndryshimet e përqendrimeve të formave të ngjyrosura të dëftuesve si dhe raportin e tyre. Është vërtetuar eksperimentalisht se kur përzihen dy ngjyra të ndryshme, syri pushon së diktuari njërin nga ngjyrat në përzierje kur përqendrimi i ngjyrës së dytë bëhet më i madh për dhjetë (10) apo më shumë herë. Nëse p.sh. i shtohet bazë ndonjë tretësire acidike, në të cilën dëftuesi acid-bazë gjendet në formën e tij acidike (HD), ndryshimi i parë i ngjyrës që mund të diktohet (ngjyra e “përzier”) do të shfaqet kur raporti i përqendrimeve të formës acide dhe bazike të dëftuesit zvogëlohet në $[\text{HD}] : [\text{D}^-] = 10 : 1$. Me shtim të mëtejme të bazës, ky raport edhe më tej do të zvogëlohet, por edhe tretësira do të ketë akoma ngjyrë të përzier. Në $\text{pH} = \text{p}K_D$, që të dy format e ngjyrosura gjenden të përqendime të njëjta. Me rritje të mëtejme të pH, në tretësirë do të ketë më shumë dëftues të formës bazike se sa të asaj acidike dhe ngjyra e formës bazike do të dominojë gjithnjë e më shumë, por akoma do të shihet ngjyra e përzier e dëftuesit deri sa të arrihet raporti $[\text{D}^-]:[\text{HD}] = 10 : 1$, pra deri sa syri të pushojë së diktuari ndryshimin e mëtejme të ngjyrës së tretësirës d. m. th kur në tretësirë shihet vetëm ngjyra e formës bazike (D^-) e dëftuesit.

Nga ky shqyrtim del se dëftuesi nuk do ta ndryshojë ngjyrën në mënyrë kontinueale gjatë titullimit as në një vlerë të vetme të pH, por ngjyra do të ndryshojë në një interval kufijshë pH të cilët janë

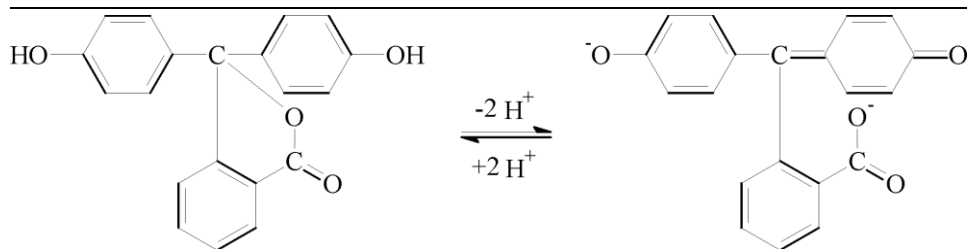
$$\text{pH} = \text{pK}_D + \log \frac{1}{10} \quad \text{dhe} \quad \text{pH} = \text{pK}_D + \log \frac{10}{1}$$

apo shkurtimisht

$$\text{pH} = \text{pK}_D \pm 1$$

Intervali pH, në të cilin dëftuesi acido-bazik e ndryshon ngjyrën, quhet interval i ndryshimit të ngjyrës ose interval kalimtar i dëftuesit, vlera mesatare e të cilit është rreth dy njësi pH (± 1 njësi rreth pK_D). Kështu p.sh. dëftuesi me konstantë aciditeti $\text{pK}_D = 5$ do të ndryshojë ngjyrën kur pH e tretësirës të ndryshojë prej 4 deri në 6, ndërsa ndryshimi i ngjyrës në drejtim të kundërt do të ndodhë gjatë ndryshimit të pH prej 6 në 4. Intervale kalimtare të dëftuesve mund të përcaktohen eksperimentalisht, ndërsa kufijtë e saktë pjesërisht varen edhe nga aftësitë individuale të vrojtuesit. Ndryshimi më i mprehtë i ngjyrës ndodhë brenda kufijve të intervalit kalimtar ($\text{pH} = \text{pK}_D$) d.m.th.kur përqendrimet e të dy formave të dëftuesit janë të barabart. Ky ndryshim quhet edhe pikë kalimtare e dëftuesit. Për këtë arsye, te titullimet acido-bazike pK_D e dëftuesit të përdorur duhet që sa më shumë të përputhet me vlerën pH në pikën njëvlerëse (ekuivalente) të titullimit ($\text{pK}_D \approx \text{pH}$ në pikën njëvlerëse).

Dëftuesi	pK_D	Intervali (pH)	acide	Bazike
Timoli i kaltër	1,6	1,2 – 2,8	e kuqe	e verdhë
Metili i verdhë	3,1	2,4 – 4,0	e kuqe	e verdhë
Metiloranzhi	3,5	3,1 – 4,4	e kuqe	e verdhë
Bromkrezoli i gjelbër	4,9	3,9 – 5,4	e verdhë	e kaltër
Metili i kuq	5,0	4,2 – 6,2	e kuqe	e verdhë
Bromkrezoli purpur	6,4	5,2 – 6,8	e verdhë	trendafili
Bromtimoli i kaltër	7,1	6,0 – 7,6	e verdhë	e kaltër
Fenoli i kuq	8,0	6,8 – 8,2	e verdhë	e kuqe
Timoli i kaltër	9,0	8,0 – 9,2	e verdhë	e kaltër
Fenolftaleina	8,7	8,0 – 9,8	pa ngjyrë	e kuqe
Timolftaleina	9,2	9,0 – 10,5	pa ngjyrë	e kaltër
Alizarina e verdhë	10,07	10,1 – 12,0	e verdhë	Trendafili



Forma acide e fenolftaleinës (pa ngjyrë)

Forma bazikee fenolftaleinës (ngjyra e kuqe)

Shembull:

Në një tretësirë, metiloranzhi gjendet 20% në formën acide dhe 80% në formën bazike.
Të njehsohet pH e tretësirës, nëse $pK_D = 3,5$.

$$pH = pK_D + \log \frac{[D_b]}{[D_a]} = 3,5 + \log \frac{0,8}{0,2} = 4,10$$

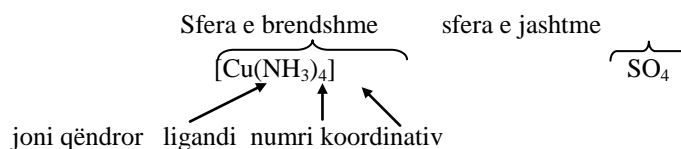
6 REAKSIONET E FORMIMIT TË KOMPLEKSEVE

Reaksionet e formimit të komplekseve kanë përdorim të gjërë si në analizën cilësore ashtu edhe në atë sasiore. Në reaksione të këtuilla rradhiten: reaksionet e formimit të komplekseve me ngjyrë intensive, të komplekseve shumë të patretshme, reaksionet redoks (potenciali redoks i të cilave ndryshon në prani të substancave kompleksoformuese), reaksionet e maskimit të joneve të cilët pengojnë gjatë identifikimit apo përcaktimit sasior të ndonjë substance, reaksionet e përcaktimeve kompleksometrike, ekstraktimi i substancave të ndryshme në formë të komplekseve të përshtatshme, ndarja e komponimeve komplekse me kromatografi etj. Prandaj, mund të thuhet se analiza e tretësirave, në të cilën janë të bazuara pjesa dërmuese e përcaktimeve analitike, është e lidhur ngusht me reaksione të formimit të komplekseve dhe me vetitë e tyre.

Kuptimi, vetitë dhe struktura e komplekseve

Pjesa dërmuese e joneve të metaleve reagojnë me dhënës (donor) të çifteve të elektroneve duke krijuar komponime ose jone komplekse (koordinative). Substancat me aftësi dhënëse të çifteve të elektroneve (bazat e Lewis-it) quhen ligandë ose adendë⁶, ndërsa joni i metalit në kompleks quhet jon qendror. Joni i metalit dhe ligandi, duke u lidhur mesvete në kompleks, formojnë lidhje polare kovalente ku çiftin e elektroneve e jep ligandi përmes të cilit lidhet joni i metalit. Joni qendror i metalit është akceptor i çiftit elektronik (acid sipas Lewis-it). Kjo mënyrë e lidhjes quhet lidhje kovalente – koordinative dhe zakonisht shënohet $M : L^7$, ndonëse nuk egziston arësytim i bindshëm dallimi mes kësaj dhe çfarëdo lidhjeje tjetër kovalente. Prandaj, te komponimet komplekse gjithmonë ekziston joni qendror i cili luan rol të qendrës koordinuese rreth të cilit grupizohet një numër i caktuar ligandesh, të cilët mund të jenë jone ose molekula. Qendra e koordinimit është acid sipas Lewis-it, sepse është akceptor i çifteve elektroneve⁸. Lidhja e formuar përmes çiftit elektronik quhet edhe lidhje donor-akceptor. Ligandet e rrethojnë jonin qendror duke u lidhur në mënyrë të drejtpërdrejtë me të dhe duke formuar të ashtuquajturën sferë të brendshme të koordinimit.

Shembull:



Mes jonit kompleks dhe joneve me ngarkesa të kundërta, në tretësirë vjen deri te veprimi elektrostatik, që si rrjedhim e ka formimin e sferës së jashtme koordinative të kompleksit. Nga këto tretësira mund të izolohen komponime komplekse neutrale të cilat mund të ekzistojnë vetëm në fazë të ngurtë, siç janë për shembull:



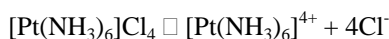
Në tretësira polarë, (sikur është uji) këto komponime jonizojnë në jone përkatëse:



⁶ Nga gjuha latine "ligare" – me lidhë, apo "adere" – shtesë.

⁷ Më parë duke i shkruar komponimet komplekse, lidhja koordinative është paraqitur me anë të shigjetës në drejtim: prej donorit kah akceptorit, p.sh. $M \leftarrow : NH_3$.

⁸ Përjashtim nga ky rregull bëjnë komplekset e tipit NH_4^+ në të cilat joni qendror është donor i elektroneve.



Zakonisht në formulat e komplekseve ligandët e sferës së brendshme koordinative dhe qendra koordinative paraqiten brenda kllapave të mesme.

Komplekset mund të jenë molekula neutrale si p.sh. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_4$ ose jone-katjone, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ apo anjone $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Raksionet e formimit të komplekseve me simbole përgjithësuere shënohen në këtë mënyrë: M (joni i metalit) + : (çifti elektronik) + L (ligandi) \square M:L përkatësisht (M + :L \square M:L).

Siç dihet në tretësira ujore, jonet janë të hidratizuara, prandaj reaksioni i formimit të komplekseve është në fakt proces i zëvendësimit të molekulave të tretësit nga mbështjellësi solvatik me molekula apo jone tjera, përkatësisht ligande:



Ky proces është suksesiv dhe vazhdon derisa plotësisht të zëvendësohen molekulat e tretësit (ujit). Por, meqenëse në shumicën e rasteve numri i molekulave të ujit në kationin metalik nuk dihet, formulimi i reaksioneve gjegjëse bëhet pa u cekur numri i molekulave të tretësit.

Komplekset e tipit ML_n quhen komplekse mononukleike për arsye se përmbajnë vetëm një jon qendror. Ekzistojnë edhe komplekse polinukleike (me më shumë jone qendrore M_mL_n) dhe komplekse të përziera të cilat përbëhen prej më shumë joneve qendrore dhe llojeve të ndryshme të ligandëve. Si shembull mund të shërbejë komponimi $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, tetrakis, (trismolibdatoacidi-fosforik). Në këtë komponim atomi qendror është fosfori, (por të tillë munden me qenë edhe As, Si, B, Ge, Te, I), ndërsa atom koordinues këtu është Mo (mund të jetë edhe W e ndonjëherë edhe V).

Jon qendror mund të jetë praktikisht çdo element i grupit të platinit, pastaj elementet e triadës së hekurit (Fe, Co, Ni), nëngrupi i bakrit (Cu, Ag, Au), zinkut (Zn, Cd, Hg) etj. Në rol të jonit qendror munden me qenë edhe jometalet siç janë: B, Si, P, N etj.

Ligand apo adend munden me qenë molekula neutrale (H_2O , NH_3) ose jone të elektrizuara negativisht (CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , Br^- , I^- , OH^- etj.), e ndonjëherë në kompleks mund të egzistojnë që të dy llojet e ligandëve, psh: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

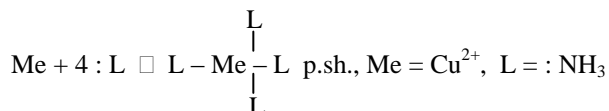
Edhe pse numri i ligandëve të ndryshëm është shumë i madh, numri i atomeve donor nëpërmes të cilëve formohet lidhja me jone të metaleve është i kufizuar. Të tillë janë atomet e elementeve halogjene, azoti, oksigjeni, sulfuri, fosfori, arseni, dmth elemente që i takojnë grupeve të jometaleve (V, VI, VII) në Sistemin periodik të elementeve. Te komplekset me cianure dhe monoksid karboni, lidhja me jonet e metalit bëhet nëpërmes karbonit. Komponimet tjera, në të cilat metali është i lidhur me karbonin drejtpërsdrejti, quhen komponime organometalike të cilat për kah vetitë e tyre dallojnë dukshëm nga komponimet komplekse.

Karakteristikë e veçantë e ligandëve, është lidhja e tyre koordinative apo dentaciteti (ga fjala latine “dentatus” që ka kuptimin – dhëmbëzorë) i tyre, i përcaktuar me numër të vendeve që ligandi i zënë (okupon) në sferën e brendshme të komplekseve. Nga ky aspekt ligandët munden me qenë mono, bi, tre dhe polidentat. Ligandë monodentat janë molekulat e ujit, amoniakut, anjonet e thjeshta të acideve (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- etj.). Në ligandë bidentat radhiten anjonet dyvalente të acideve inorganike (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ etj) dhe organike ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ etj.) si dhe etilendiamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Shembull tipik i ligandit polidentat, përkatësisht i ligandit heksadentat, i cili zen gjashtë vende koordinuese, është etilendiamintetra acidi acetik dhe kriprat e tij.

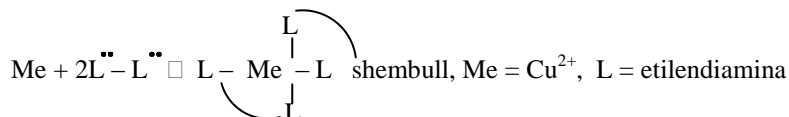
Numri maksimal i ligandëve në sferën e brendshme (nëse çdo ligand formon vetëm një lidhje kimike me jonin qendror) quhet numër koordinues i jonit qendror dhe në shumicën e rasteve ka vlerë 4 dhe 6, ndërsa shumë më rrallë 2, 3, 5, 7, 8, 9 dhe 10.

Lidhja e ligandëve uni dhe polidentat me jonin qendror mund të paraqitet me skema vijuese:

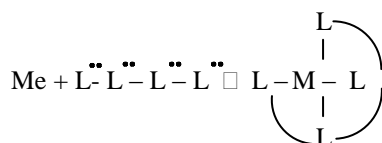
Ligandi unidentat



Ligandi bidentat



Ligandi tetradentat



shembull, Me = Cu²⁺, L = treetilentetra-amina apo “tre-eni”.

Lidhjet koordinative që formohen mes etilendiaminës dhe etilentetraaminës me jonin bakër(II), janë të ngajshme me lidhjet Cu – NH₃. Megjithatë, këta dy ligandë posedojnë në çdo molekulë nga 2, përkatësisht 4 atome lidhëse të azotit të cilët gjenden në largësi të përshtatshme, dhe mbi të gjitha kanë strukturë të lakueshme e cila u mundëson “mbështjelljen” rreth jonit Cu²⁺ duke u lidhur me të, në mënyrë që dy molekula etilendiamin ose vetëm një molekulë etilentetra amin ngopin sferën koordinuese të jonit të metalit(Cu²⁺). Është për tu theksuar se te proceset sukcesive me jonin qendror, lidhje më të fortë formon ligandi i parë, dhe zakonisht, pasi që ky ligand të lidhet në mënyrë sasiore fillon lidhja e ligandit të dytë, të tretë e kështu me rradhë. Duke u lidhur ligandët polidentat me jon qendror, me ndihmë të dy apo më shumë “dhëmbëve”, formohen komplekse me strukturë unazore, të cilët quhen komplekse kelate apo vetëm thjeshtë kelate, ndërsa ligandët polidentate – reagjente kelate. Emërtimi është bërë duke u bazuar në fjalën greke “chele” që d.m.th. cimbidhe të gaforreve të detit, me çka është dëshiruar (figurativisht) të theksohet se në komplekse të këtilla joni i metalit në çdo unazë është “zënë” fortë sikur në cimbidhe gaforresh. Dhe në të vertetë, komplekset kelate shquhen me stabilitet shumë të madh, me të ashtuquajturin “efekt kelat” i cili ka bërë që këto komponime të jenë tepër të rëndësishme dhe të gjejnë përdorim të gjerë në kimi. Efekti kelat është në fakt raport mes stabilitetit të komplekseve kelate në krahasim me komplekse analoge me ligand monodentat. Pos stabilitetit, duhet përmendur edhe një veti e rëndësishme e kelateve dhe reagjenteve kelate, sidomos për analizën vëllimetrike. Përkatësisht, duke u lidhur ligandët polidentat me jonet e metaleve, numri i ligandëve lidhës zvogëlohet me rritje të karakterit polidentat të ligandit. Kjo dukuri ka rëndësi praktike sepse për ngopje të plotë të numrit koordinativ të jonit të metalit, numri i ligandëve (të domosdoshëm) është aq më i vogël sa më i madh që është karakteri polidentat i tyre. Prandaj, shumica e ligandëve tetra dhe heksadentatë formojnë me jone të metaleve kelate me përbërje stekiometrike 1 : 1.

Rritja e stabilitetit të komplekseve kelate kryesisht mund të spjegohet me besueshmëri më të madhe të formimit të komplekseve më stabile me numër më të vogël thërmias. Faktikisht, zëvendësimi i molekulës së parë të ujit (në shembullin tonë) në jonin e bakrit(II) të ujitur me molekulë amoniaku ose atom azoti nga molekula e tre-enit, është njësoj i besueshëm dhe gati identik për nga aspekti energjetik. Megjithatë, kur formohet lidhja e parë me tre-enin, atomi tjetër në radhë i azotit ndodhet në afërsi të joneve Cu²⁺, prandaj edhe formimi i lidhjes së dytë dhe i çdo lidhjeje pasuese me tre-en është më e lehtë dhe më e besueshme se sa me amoniak, ku molekula e dytë dhe çdo molekulë tjetër pasuese e NH₃ duhet të difundojë nga largësitë më të mëdha drejtë joneve të bakrit(II). Pos kësaj, ligandi polidentat nga sfera e brendshme koordinuese e

jonit qendror, mund të çvendoset shumë më vështirë me molekula të tretësit (ujit) se sa me molekula të amoniakut. Një elaborim i këtyllë ilustron më së miri duke u bazuar në vlera të konstanteve të stabilitetit të komplekseve. Kështu pra, konstanta e stabilitetit e kompleksit $\text{Cu}(\text{treen})^{2+}$ është rreth 10^7 herë më e madhe se konstanta e stabilitetit e kompleksit $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Edhe numri i unazave të formuara për ligand është me ndikim, përkatësisht e rritë stabilitetin e kompleksit kelat. Në këtë aspekt është me rëndësi edhe numri i atomeve në unazë, dhe nëse numri i atomeve që formojnë unazën është i vogël (< 4), apo tepër i madh (> 7), besueshmëria e mbylljes së unazës zvogëlohet. Unazat kelate më stabile janë ato me 5 dhe 6 atome. Nëse unaza përmbanë lidhje dyfishe, ky rend stabiliteti është i kundërt.

Formimin e komplekseve si dhe vetitë e tyre specifike, për herë të parë me sukses të pjesërishtëm i ka spjeguar kimisti zviceran A. Werner në vitin 1893, duke e postuluar teorinë e vet të koordinacionit, për të cilën është vlersuar me çmimin Nobel për kimi në vitin 1913. Kjo teori në vija të përgjithshme jep përshkrim të drejtë të strukturës së komplekseve në bazë të cilës mund të spjegohet një numër i madh i vetive të tyre. Megjithatë, teoria në fjalë ka edhe shumë mangësi, sepse nuk ka përgjigje në shumë pyetje që kanë të bëjnë me komplekset. Tentimet e para për të formuar baza fizike për teori të koordinacionit i ka bërë shkencëtari Sidgwick. Sipas kësaj teorie, lidhja kimike mes atomeve formohet nëpërmes çiftit të përbashkët elektronik, ku secili partner merr pjesë me nga një elektron – duke formuar kështu lidhje kovalente. Gjatë këtij procesi ekziston tendenca e arritjes së konfiguracionit stabil elektronik të gazrave inerte. Sipas Sidgwick-ut lidhja kimike mund të formohet edhe nga çifti elektronik i cili ka prejardhje vetëm nga njëri partner ku formohet lidhja koordinative. Lidhja kovalente dhe ajo koordinative nuk dallojnë për kah fortësia, por për kah prejardhja e çiftit elektronik, prandaj kjo e dhënë nuk ka kurrfarë rëndësie pas formimit të kompleksit. Anë që postulimet e Sidgwick-ut për ekzistim të lidhjes koordinative kanë qenë të drejta, megjithatë, disa veti të komplekseve nuk kanë mundur të spjegohen në tërësi, sepse formimi i komplekseve nuk është gjithmonë i lidhur me arritje të konfiguracionit elektronik të gazrave inerte. Kështu p.sh. te komplekset stabile siç janë $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dhe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, numri i elektroneve rreth jonit qendror është, $23 + 12 = 35$ për $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ në vend të numrit 36 që i përket konfiguracionit elektronik të gazit inert pasues (kriptonit), dhe $46 + 4 = 50$ për $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ në vend të numrit 54 që i përgjigjet konfiguracionit elektronik të ksenonit. Pos kësaj, teoria e Sidgwick-ut nuk ka mundur ti spjegojë vetitë magnetike dhe as ato optike të komplekseve. Me aplikim të mekanikës kuantike në lidhjet kimike dhe në strukturë të atomeve të lidhura në komplekse, janë sqaruar shumë paqartësi që kanë të bëjnë me veti dhe strukturë të komplekseve në të cilat nuk kanë mundur të përgjigjen teoritë klasike. Në bazë të mësimave të mekanikës kuantike kanë lindur tri teori për spjegim të lidhjeve kimike dhe të strukturës elektronike të komplekseve: Teoria e lidhjes valente, teoria e fushës së kristaleve dhe teoria e fushës së ligandëve (teoria e orbitaleve molekulare).

Emërtimi (nomenklatura) e komponimeve komplekse

Emërtimi i parë racional për komplekse ka qenë i propozuar nga ana e Werner-it, ndërsa në vitin 1953 është propozuar emërtim i ri siaps IUPAC- ut (Unionit Ndërkombëtar për Kimi të Pastër dhe të Zbatuar), i cili mund të përmbledhet në katër postulate:

1. Sfera e brendëshme e kompleksit nga e jashtëmja (formalisht, katjoni nga anjoni) ndahen me vizë të shkurtër
2. Emri themelor i komponimit kompleks i tipit katjonik apo anjonik rrjedhë nga ndërtuesi i kompleksit, përkatësisht:
 - Te anjoni kompleks nga emri latin hiqet prapashtesa um, përkatësisht ium dhe i shtohet prapashtesa at, në rastin e hekurit (lat. ferum) – ferat (II) ku brenda kllapave shënohet gjendja oksiduese e jonit qendror;

Shembull: $K_4[Fe(CN)_6]$ – heksaciano ferati(II) i kaliumit. Ngjajshëm emërtohen edhe kompleket e Co (kobaltat), Ag (argjendtat), Cr (kromat), Cu (kuprat), Pb (plumbat) Al (aluminat) etj.

- në rastin kur kompleksi është katjon, atëherë shkruhet emri i pandryshuar i jonit qendror, ndërsa brenda kllapave evidencohet gjendja oksiduese me numra romak, p.sh. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ = joni heksaaminkobalt(III), apo për kompleksin $[Cu(NH_3)_4] \cdot SO_4$ – sulfati tetramin bakër(II) etj.
3. Para emrit themelor të kompleksit vjen emri i ligandit, ndërsa numri i tyre paraqitet me prefikse të numrave në gjuhën greke: mono, di, tri, tetra, hekza etj., të cilët vihen para emrit të ligandit. Nëse ligandi ka përbërje komplekse ose është molekulë apo jon organik, atëherë ai vendoset brenda kllapave të mesme, ndërsa para kllapës shënohet numri i tij si : bis, tris, tetrakis etj.;
 4. Emri i ligandit. Shprehja e përgjithshme për ligandët anjonik është “anjono” sepse shumica e ligandëve anjonik përfundon me prapashtesën “o” p.sh. F^- (fluoro), Cl^- (kloro), Br^- (bromo), CN^- (ciano), SO_4^{2-} (sulfato), OH^- (hidrokso), NO_2^- (nitrito) S^{2-} (tio), SCN^- (tiocianato), O_2^{2-} (perokso), CO_3^{2-} (karbonato) etj. Molekulat neutrale emërtohen si vijon: amoniaku, NH_3 – amin ose ammin, H_2O – akva, CO – karbonil, etj.

Shembuj: $K[Ag(CN)_2]$ – dicianoargjenti (I) i kaliumit

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – kloruri monokloropentaamino kobalti(III)

$Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$ – tris (oksalato) kromati (III) i natriumit

$K_4[Fe(CN)_6]$ - heksaciano ferati(II) i kaliumit etj.

Ekuilibrat në tretësira ujore të komponimeve komplekseve

Konstanta e stabilitetit të komplekseve

Në qoftë se në ekuilibrin e formimit të kompleksit: $M + L \rightleftharpoons ML$, zbatojmë ligjin e veprimit të masave, fitojmë konstantën e ekuilibratit për reaksion të formimit të kompleksit, e cila merr emrin Konstanta e qëndrueshmërisë ose konstanta e formimit të kompleksit:

$$K_{ML}^0 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L}$$

K_{ML}^0 paraqet konstantën termodinamike të qëndrueshmërisë së kompleksit, ndërsa konstanta e përqendrimeve (stekiometrike) e qëndrueshmërisë së kompleksit është:

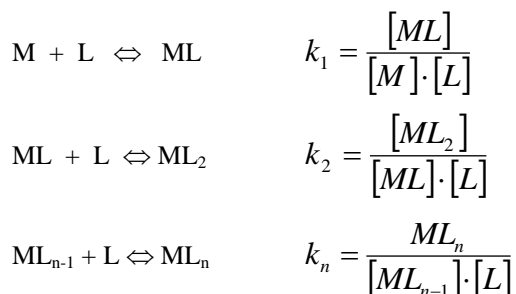
$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

prej nga del:

$$K_{ML} = K_{ML}^0 \cdot \frac{f_M \cdot f_L}{f_{ML}}$$

Konstanta stekiometrike e qëndrueshmërisë K_{ML} varet nga forca jonike e tretësirës. Konstanta e qëndrueshmërisë në mënyrë sasiore shprehë qëndrueshmërinë (stabilitetin) e kompleksit dhe sa më e madhe është vlera e saj kompleksi është më stabil dhe anaşjelltas. Disa autorë edhe ditëve

tona, e posaqërisht në literaturë të vjetër, përdorin të ashtquajturën konstantë të paqëndrueshmërisë apo konstantë të disocimit (jonizimit) të kompleksit e cila paraqet vlerën reciproke të konstantës së qëndrueshmërisë, $K_d = 1/K_s$. Në vazhdim të kësaj njësie metodike, në vend të aktiviteteve të substancave do të përdoren përqendrimit d.m.th. se, do të aplikohet konstanta stekiometrike e qëndrueshmërisë. Në qoftë se me një jon qendror lidhen më shumë ligandë, që është dukuri e rregullt për ligandet monodentat, atëherë lidhja e tyre bëhet në mënyrë succesive dhe ekuilibri në këto sisteme do të përcaktohet me aq konstanta sa ka edhe komplekse të formuara:



$K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ janë konstanta parciaie (succesive ose konsekuative) të qëndrueshmërisë së komplekseve përkatëse. Si rregull $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K$ dhe kjo është dukuri e përgjithshme (por ka edhe përjashtime) e cila lidhet me të dhënë se ligandët e kompleksuar në mënyrë elektrostatische refuzojnë ligandet pasues të cilët duhet të kompleksohen për të ngopur numrin koordinues të jonit qendror.

Konstanta e përgjithshme (kumulative) e stabilitetit të kompleksit në literaturë zakonisht shënohet me gërmë të alfabetit grek β dhe definohet si vijon:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}; \text{ përkatësisht:}$$

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

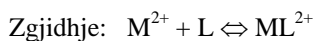
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Vlerat e konstantave kumulative të komplekseve sillen brenda kufijve mjaft të gjerë, prej vlerave më të vogla se një (<1), për komplekse tepër jostabile (p.sh., $[Ti(NH_3)]^+$, $\beta_1=0,12$) deri në vlera shumë të mëdha për komplekset më stabile, (p.sh., $[(Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$, $\beta_3=2,04 \cdot 10^{49}$).

Për këtë arsye konstantat e qëndrueshmërisë së komplekseve, shpesh ipen në formë të logaritmave; $\log k_n = pk_n, \log \beta_n = p\beta_n$. Komplekse stabile konsiderohen ato $p\beta_n$ e të cilëve është mbi 8 ($p\beta_n > 8$). Në fund të librit janë dhënë konstantat stekiometrike të stabilitetit të disa komplekseve me rëndësi, me forcat jonike përkatëse.

Përpos stabilitetit termodinamik i cili përshkruan stabilitetin e ndonjë kompleksi në ekuilibër në krahasim me disocim, duhet përmendur edhe stabilitetin kinetik të komplekseve. Shpejtësia e formimit dhe e jonizimit të ndonjë kompleksi mundet me qenë shumë e madhe. Komplekset e tilla zakonisht i klasifikojmë si labile, për dallim nga komplekset që reagojnë më ngadalë, përkatësisht komplekset inerte. Ani që p.sh., kompleksi me ngjyrë të verdhë $Cr(CN)^{3-}_6$ – është shumë stabil, shpejtësia e reaksionit mes $Cr(H_2O)^{3+}_6$ me ngjyrë vjollcë dhe joneve CN^- në temperaturë dhome është e vogël, sepse jonet CN^- nuk i përjashtojnë lehtë molekulat e ujit të lidhura në Cr^{3+} . Dallimet kinetike në formim ose reaksion të komplekseve ndonjëherë përdoren në kiminë analitike.

Shembulli 1: Nëse ndonjë jon i metalit me numër oksidues $+2$ me ligandin L formon kompleks stabil në raport stekiometrik 1:1, të njehsohet përqendrimi i jonit $[M^{2+}]$ në tretësirë e cila është fituar me përzierje ekuivalente të vëllimeve $0,2 \text{ moldm}^{-3}$ tretësirë të jonit M^{2+} dhe ligandit L. Konstanta e stabilitetit (β) e kompleksit është $1 \cdot 10^8$.



$$\beta = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}] \cdot [L]} = 1 \cdot 10^8$$

Nëse përqendrimin e panjohur të jonit M^{2+} e shënojmë me x , atëherë mund të mirret se : $[M^{2+}] = [L] = x$

Meqenëse janë përzier vëllime njëvlerëse të tretësirave, përqendrimi fillestar është përgjysmuar ($0,1 \text{ moldm}^{-3}$). Prandaj përqendrimi i kompleksit të formuar është:

$$[ML^{2+}] = 0,1 - x$$

pasi që vlera x është shumë më e vogël se $0,1$ për arsye të kompleksit të formuar, mund të shkruajmë se:

$$[ML^{2+}] \cong 0,1$$

dhe duke i zëvendësuar këto vlera në shprehjen për konstantën e stabilitetit, fitohet përqendrimi i jonit të metalit:

$$\frac{0,1}{x \cdot x} = 1 \cdot 10^8 \text{ dhe } x = [M^{2+}] = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3} \text{ prandaj, përqendrimi i jonit të metalit në tretësirë është } 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}.$$

Shembulli 2: Të njehsohet pjesëmarrja α dhe përqendrimi i joneve Ag^+ në tretësirë ku përqendrimi i përgjithshëm i jonit të metalit është $c_{Ag} = 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$, ndërsa përqendrimi i amoniakut të lirë $[NH_3] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$. Për komplekset e argjendit (I) me amoniak të mirret se $\beta_1 = 1 \cdot 10^{3,4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ dhe $\beta_2 = 1 \cdot 10^{7,4} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$.

Zgjidhje: $\alpha_{Ag} = \frac{1}{1 + 10^{3,4} \cdot 10^{-3} + 10^{7,4} \cdot 10^{-6}}$

Për çdo anëtarë të emëruesit të kësaj shprehje njësitë anulohen, prandaj për shkaqe praktike nuk janë shënuar në shembullin e trajtuar.

$$\alpha_{Ag} = \frac{1}{1 + 2,5 + 25,0} = \frac{1}{28,5} = 0,035$$

$$[Ag^+] = \alpha_{Ag} \cdot c_{Ag} = 0,035 \cdot 10^{-2} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}.$$

Njehsimi i përqendrimeve ekuilibruese të jonit të metalit në tretësira të komplekseve

Në kiminë analitike kemi të bëjmë shpesh me njehsime të përqendrimeve ekuilibruese të joneve të metaleve [M], përkatësisht $p^M = -\log[M]$ në tretësira të komplekseve, në analogji me përcaktim të përqendrimit të joneve hidrogjen por të shprehur si pH. Me rëndësi të madhe praktike për analizën kimike është formimi i komplekseve me përbërje stekiometrike 1:1. Me komplekse të këtilla kemi të bëjmë kryesisht te reaksionet e joneve të metaleve me acidin etilendiamintetraacetik (EDTA, H_4Y), në rastet kur nuk zhvillohen reaksione dytësore. Në kushte të këtilla, pos substancave reaguese, në tretësirë gjendet vetëm kompleksi ML sikur në pikën njëvlerëse (ekuivalente). Në pikën njëvlerëse përqendrimi i përgjithshëm i jonit të metalit c_M është i barabartë me përqendrimin e përgjithshëm të ligandit c_L , në mënyrë që edhe përqendrimi i kompleksit të formuar do të jetë $c_{ML} = c_M = c_L$. Jonet e lira në tretësirë lindin nga jonizimi i kompleksit ($ML \rightleftharpoons M + L$) në mënyrë që $[M] = [L]$ dhe $[ML] = c_{ML} - [M]$ dhe duke i inkorporuar këto barazime në shprehjen për konstantë stabiliteti fitojmë:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \frac{c_{ML} - [M]}{[M]^2}$$

prej nga rrjedh: $K_{ML} \cdot [M]^2 + [M] - c_{ML} = 0$

$$M = \frac{-1 + \sqrt{1^2 + 4 \cdot k_{ML} \cdot c_{ML}}}{2k_{ML}}$$

Njehësimi mund të thjeshtohet nëse kompleksi është shumë stabil dhe në raste të tilla mund të merret se $c_{ML} \gg [M]$, përkatësisht $[ML] \cong c_{ML}$ dhe kështu njehësimi i [M] thjeshtohet, sepse [M] në shprehjen për K_{ML} mund të mos merret në konsideratë, prandaj mund të shkruajmë:

$$K_{ML} \cong \frac{c_{ML}}{[M]^2}; \quad [M] \cong \sqrt{\frac{c_{ML}}{K_{ML}}}$$

Shembull: Të njehsohet përqendrimi i joneve bakër(II) në tretësirën e cila gatitet me 50 cm³ tretësirë të Cu²⁺ me përqendrim 0,01 mol dm⁻³ dhe 50 cm³ tretësirë të EDTA me përqendrim 0,01 mol dm⁻³. $K_{CuY^{2-}} = 6,8 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.

Zgjidhje:

$$[CuY^{2-}] = c_{CuY^{2-}} - [Cu^{2+}] = \frac{50 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mol/dm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} - [Cu^{2+}]$$

$\cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, prej ku del se duke eliminuar vlerën e $[Cu^{2+}]$ e cila është shumë e vogël përqendrimi i jonit kompleks merret $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Duke iu referuar ekuacionit të thjeshtuar njehsojmë përqendrimin e joneve të bakrit(II):

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{CuY^{2-}}}{K_{CuY^{2-}}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3}} = 2,82 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$p^M = -\log[M] = -\log(2,82 \cdot 10^{-11}) = 11 - (\log 2,82) = 11 - 0,45 = 10,55$$

$$p^{Cu} = 10,55.$$

Pasi që $c_{CuY^{2-}} \gg [Cu^{2+}]$ përkatësisht $5 \cdot 10^{-3} \gg 2,82 \cdot 10^{-11}$, rezultati i fituar konsiderohet i saktë.

Nëse në tretësirë joni i metalit ndodhet në tepricë, atëherë përqendrimi i përgjithshëm ekuilibruës i metalit $[M]$, mund të shprehet si vijon:

$$[M] = [M]_{\text{tepricë}} + [M]_{\text{ML}} = [M]_{\text{tepricë}} + [L] \cong [M]_{\text{tepricë}}$$

për arsye se, prania në tepricë e jonit të metalit e zvogëlon aq shumë përqendrimin e ligandit në tretësirë sa që përqendrimi i ligandit që lind nga jonizimi i kompleksit mund të mos merret në konsideratë. Arsyeshmëria e kësaj neglizhence mund të vërtetohet nëse llogaritet sasia e jonit të metalit, që formohet me jonizim të kompleksit në pikën njëvlerëse, dhe kjo sasi të krahasohet me përqendrimin e përgjithshëm ekuilibruës të jonit qendror. Nëse vlera e llogaritur në këtë mënyrë e $[M]_{\text{ML}}$ është e papërfillshme në krahasim me $[M]$ të llogaritur, rezultati i fituar për $[M]$ është korrekt. Në të kundërtën duhet aplikuar llogaritje më e ndërlikuar.

Shembull: Të njehsohet përqendrimi i joneve Cu^{2+} në tretësirë kur në 50 cm^3 tretësirë të Cu^{2+} me përqendrim $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ shtojmë 49 cm^3 tretësirë të EDTA-së me përqendrim poashtu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. $K_{\text{CuY}^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.

Zgjidhje:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{50,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3} - 49,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{99,00} + [\text{Y}^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \cong 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, p\text{Cu} = 4$$

pasi që $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ fitojmë ekuacionin katror:

$$6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 = \frac{4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} - [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2}$$

prej ku del se përqendrimi i joneve të bakrit(II) që formohen nga jonizimi i kompleksit CuY^{2-} është:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Përqendrimi i joneve Cu^{2+} që formohen me jonizim të kompleksit mund të njehsohet atëherë kur supozohet se në tretësirë është i pranishëm vetëm kompleksi CuY^{2-} sikurse në pikën njëvlerëse

$$[\text{CuY}^{2-}] = \frac{49,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{99,00 \text{ cm}^3} - [\text{Cu}^{2+}] = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} - [\text{Cu}^{2+}]$$

Pasi që vlera $2,8 \cdot 10^{-11} \ll 1,0 \cdot 10^{-4}$, sasia e joneve Cu^{2+} e sajuar me jonizimin e kompleksit CuY^{2-} mund të mos merret në konsideratë, andaj vlera e njehsuar prej $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ mund të konsiderohet si e saktë.

Prania e ligandit në tepricë

Nëse në tretësirë ligandi ndodhet në tepricë, atëherë përqendrimi i përgjithshëm ekuilibruës i ligandit (c_L) është më i madh se përqendrimi i përgjithshëm (total) i jonit të metalit (c_M). d.m.th., në tretësirë ndodhet kompleksi ML me përqendrim $c_{\text{ML}} = c_M$ dhe teprica e ligandit të lirë me përqendrim $c_L - c_M$. Jonet e lira të metalit në tretësirë rrjedhin vetëm nga jonizimi i kompleksit dhe përqendrimi i këtyre joneve mund të njehsohet nga konstanta e stabilitetit të kompleksit K_{ML} . Kur kemi të bëjmë me komplekse stabile (të cilët kanë zbatim në analizën kimike), gjatë njehsimit të përqendrimit të kompleksit dhe ligandit të lirë, jonizimi i vetë

kompleksit nuk mirret në konsideratë, prandaj ky veprim njehsimin e thjeshton shumë, përkatësisht:

$$[ML] = c_{ML} - [M] \cong c_{ML}$$

$$[L] = [L]_{TEPRICË} + [L]_{ML} = [L]_{TEPRICË} + [M] \cong [L]_{TEPRICË}$$

prandaj konstanta e përafert e stabilitetit është:

$$K_{ML} \cong \frac{c_{ML}}{[M] \cdot [L]_{tepricë}} \quad \text{përkatësisht} \quad [M] \cong \frac{c_{ML}}{K_{ML} \cdot [L]_{tepricë}}$$

Shembull: Të njehsohet përqendrimi i joneve të bakrit(II) kur në 50,00 cm³ tretësire të Cu²⁺ me përqendrim 0,01 moldm⁻³ shtohen 51,00 cm³ tretësirë të EDTA-së me përqendrim 0,01 moldm⁻³. $K_{CuY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.

Zgjidhje:

$$[CuY^{2-}] = \frac{50,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ moldm}^{-3}}{101,00 \text{ cm}^3} - [Cu^{2+}] = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3} - [Cu^{2+}] \cong 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}.$$

$$[Y^{4-}] = \frac{51,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,010 \text{ moldm}^{-3} - 50,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,010 \text{ moldm}^{-3}}{101,00 \text{ cm}^3} + [Cu^{2+}] \cong 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{c_{ML}}{K_{ML} \cdot [L]_{tepricë}} = \frac{4,95 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}}{6,3 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 7,94 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

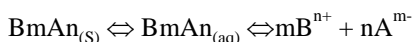
$$pCu = 17,1$$

7 REAKSIONET E PRECIPITIMIT

Një numër i madh reaksionesh që shfrytëzohen në analizën cilësore dhe sasiore janë të kushtëzuara nga formimi dhe tretja e precipitateve (nga anglishtja – Precipitation). Meqenëse nuk ekzistojnë komponime (pra as precipitate) absolutisht të patretshme, çdo reaksion I precipitimit përcillet edhe me procesin e kundërt që njihet si tretshmëri. Mes këtyre dy proceseve vendoset ekuilibër dinamik. Prandaj, njohja e faktorëve nga të cilët varet formimi i precipitateve dhe tretshmëria është me rëndësi të posaçme.

Tretshmëria e precipitateve – Produkti i tretshmërisë

Në përgjithësi, precipitatet analitike janë kripëra, apo komponime tjera jonike me tretshmëri të ulët që disocojnë në tretësirat e tyre. Kështu vjen deri te ekuilibri mes bazes së ngurtë dhe të lëngët që zbatohet në mënyrë simultane. Në tretësirë të ngopur për një elektrolit pak të tretshëm $B_m A_n$ kemi ekuilibrin:



Pasiqë kemi të bëjmë me ekuilibër dinamik, mund të nxjerrim shprehjen për konstantë të ekuilibrit duke e zbatuar Ligjin e veprimit të masave aktive (LVMA):

$$K_{B_m A_n}^a = \frac{a_{B^{n+}} \cdot a_{A^{m-}}}{a_{B_m A_n}}$$

$a_{B^{n+}}$ dhe $a_{A^{m-}}$ paraqesin aktivitetet e joneve B^{n+} dhe A^{m-} në tretësirë; $a_{B_m A_n}$ aktivitetin e azes nces në aze të ngurtë.

Duke qenë se aktiviteti I azes së ngurtë ($B_m A_n$) është I barabartë me një, konstanta e ekuilibrit merr formën:

$$K_{B_m A_n}^a = a_{B^{n+}} \cdot a_{A^{m-}}$$

E cila quhet Konstanta standarde (termodinamike) e produktit të tretshmërisë. Në literaturën kimike në gjuhën shqipe, zakonisht, shkurtazi shënohet **PaT**. Pasi që $a = f \cdot c$ (shih kap. 2.2) mund të shkruajmë se:

$$PaT_{B_m A_n} = f^m [B^{n+}] \cdot f^n [A^{m-}]$$

Nëse në vend të aktiviteteve merren përqendrime ekuilibruese, fitohet Produkti I tretshmërisë së përqendrimeve (stekiometrik) **PcT**, I cili varet nga temperatura dhe forca jonike e tretësirës.

Nëse forca jonike në tretësirë është shumë e vogël, d.m.th., kur kemi të bëjmë me precipitat me tretshmëri shumë të vogël ($T \leq 10^{-5}$ mol/dm³), tretësira e ngopur është shumë e holluar dhe në të nuk ndodhen jone të tjera (të huaja), vlera e koeficientit të aktivitetit shkon drejt njëshit ($f \rightarrow 1$), dhe ekuacioni I produktit të tretshmërisë merr formën:

$$PcT_{B_m A_n} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{PaT \cdot \text{mol}^{n+m} / (\text{dm}^3)^{m+n}}{f_{(B^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n}$$

Kur forca jonike është shumë e vogël, ($f \rightarrow 1$, $a \approx c$), produkti termodinamik I tretshmërisë barazohet me produktin stekiometrik të tretshmërisë. Me rritjen e forcës jonike, f zvogëlohet,

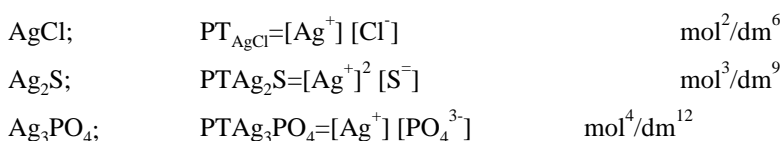
PcT_{BmAn} zmadhohet, ndërsa me zvogëlimin e forcës jonike, f zmadhohet, PcT_{BmAn} zvogëlohet, pra produkti stekiometrik I tretshmërisë ndryshon me ndryshimin e forcës jonike të tretësirës, d.m.th. varet nga forca jonike dhe është në përpjestim të drejtë me të, kurse produkti termodinamik I tretshmërisë është madhësi konstante për një temperaturë të dhënë dhe nuk varet nga forca jonike e tretësirës.

Barazimi:
$$PcT_{BmAn} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

zbatohet me saktësi të mjaftueshme për njehsime në tretësirat në të cilat forca jonike μ është shumë e vogël ($f=1$).

Prandaj, produkti I tretshmërisë së ndonjë komponimi pak të tretshëm, është I barabartë me produktin e përqendrimeve të joneve të tij të shprehura në mol/dm^3 , të cilat ndodhen në tretësirë të ngopur dhe në temperaturë të caktuar.

Dimensioni I produktit të tretshmërisë mund të jetë I ndryshëm, varësisht nga jonet që e përbëjnë precipitatin. Shembuj:



Shpesh produktin e tretshmërisë së precipitativit e shprehim me funksion- p të tij, pra me eksponentin e tij të shënuar si $p^{PT} = -\log PT$, I cili në aspektin fizik nuk e ndryshon kuptimin e produktit të tretshmërisë, ndërsa në aspektin teknik ndihmon në lehtësimin e zgjidhjeve të detyrave të parashtruara. Në tabelën (6.1.) janë dhënë p -vlerat (eksponentet) e produkteve të tretshmërisë të disa përbërjeve pak të tretshme.

Tabela 6.1. Produkti I tretshmerise per disa substanca

Substanca	PaT	pPaT
AgBr	$2,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ CO ₃	$8 \cdot 10^{-12}$	11,1
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgIO ₃	$3 \cdot 10^{-8}$	7,52
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,2
Ag ₃ AsO ₄	$1 \cdot 10^{-22}$	22
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	32
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-10}$	10
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	97
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	10,40
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10

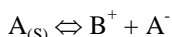
Produkti i tretshmërisë përshkruan aspektin sasior të tretshmërisë dhe sa më e madhe të jetë vlera e tij, aq më e madhe është tretshmëria e precipitatit dhe anasjelltas. Kjo rregull vlenë për elektrolitë pak të tretshëm që kanë të njëjtin numër jonesh në tretësirë siç janë: AgCl, AgBr, BaSO₄, CaCO₃, SrCrO₄, AlPO₄ etj., ose Ag₂CrO₄, Ag₂CO₃ etj., apo Ba₃(PO₄)₂, Al₂(SO₄)₃ etj. Pra, për këta elektrolitë, sa më i vogël të jetë produkti i tretshmërisë, aq më i patretshëm është precipitati.

Tretshmëria e precipitatit

Tretshmëria e substancës mund të shprehet në mënyra të ndryshme: në masë të substancës e cila mund të tretet në vëllim të caktuar të tretësit, apo me përqendrim të tretësirës së ngopur të përfutur pas tretjes së substancës përkatëse. Tretshmëria gjithmonë ka të bëjë me temperaturë të caktuar dhe tretësirë të ngopur. Tretësirë të ngopur quajmë atë tretësirë në të cilën është arritur ekuilibri dinamik në mes të substancës së ngurtë dhe joneve të saj në tretësirë.

Kur është fjala për precipitate pak të tretshme, tretshmëria në kimi analitike më së shpeshti shprehet me **sasi të substancës** (njësia është **mol**-i) e cila ndodhet e tretur në **1dm³** tretësirë të ngopur, përkatësisht me përqendrim të tretësirës së ngopur së substancës përkatëse. Tretshmërinë e shprehur në këtë mënyrë e quajmë **tretshmëri sasiore**, të cilën zakonisht e shënojmë me shkronjën **T**. Pasi që në kimi analitike kemi të bëjmë me precipitate jonike pjesa e tretshme e të cilave është e shpërbashkuar në jone, tretshmëritë sasiore mund të njehsohen lehtë.

Kështu p.sh. duke tretur precipitatin jonik BA kemi:



ku çdo molekulë e precipitatit BA e cila tretet jep një jon B⁺ dhe një jon A⁻, çka d.m.th. se T mole të precipitatit të tretur japin T mole B⁺ dhe T mole A⁻. Për këtë arsye, tretshmëria e precipitatit BA mund të shprehet si përqendrim i joneve B⁺ ose si përqendrim i anjoneve A⁻ në tretësirë, përkatësisht: T=[B⁺]=[A⁻].

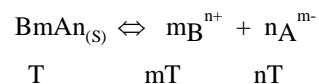
Duke u nisur nga $PcT_{BA} = [B^+] \cdot [A^-] = T^2$ fitojmë:

$$T_{BA} = \sqrt{PcT_{BA}} = \sqrt{\frac{PaT_{BA}}{f_{B^+} \cdot f_{A^-}}}$$

Nëse kemi të bëjmë me komponime pak të tretshme, fjala është pra për tretësira shumë të holluara, dhe mund të merret se: $\mu \rightarrow 0$ ($f^+ = f^- \rightarrow 1$) dhe $PcT_{BA} = PaT_{BA}$ mol²/dm⁶, prandaj kemi:

$$T_{BA} = \sqrt{PcT} = \sqrt{PaT}$$

për precipitat me përbërje B_mA_n:



Pra, çdo mol precipitatu i cili tretet jep m mol-jone B⁺ dhe n mol-jone A^{m-}, prandaj kemi:

$$[B^{n+}] = m \cdot T, \text{ përkatësisht } T = [B^{n+}] / m;$$

$$[A^{m-}] = n \cdot T, \text{ përkatësisht } T = [A^{m-}] / n$$

$$PcT_{B_m A_n} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = (mT)^m \cdot (nT)^n = T^{(m+n)} \cdot m^m \cdot n^n$$

$$\text{prej ku: } T = m+n \sqrt[m+n]{\frac{PcT}{m^m \cdot n^n}} = m+n \sqrt[m+n]{\frac{PaT \text{ mol}^{(m+n)} \text{ dm}^{-3(m+n)}}{m^m \cdot n^n \cdot f_{B^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n}} \quad (6.1)$$

Për $\mu \rightarrow 0$, $f_{B^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n \rightarrow 1$, përkatësisht:

$$PcT = PaT \text{ mol}^{(m+n)} \text{ dm}^{-3(m+n)}$$

$$T = m+n \sqrt[m+n]{\frac{PcT}{m^m \cdot n^n}} = m+n \sqrt[m+n]{\frac{PaT \text{ mol}^{(m+n)} \text{ dm}^{-3(m+n)}}{m^m \cdot n^n}} \quad (6.2)$$

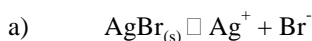
Nga barazimet 6.1 dhe 6.2 mësojmë se kur dihet produkti i tretshmërisë PT, mund të njehsohet tretshmëria T si dhe përqendrimi i joneve të elektrolitit në tretësirë të ngopur dhe anasjelltas. Duke ditur tretshmërinë mund të llogaritet produkti i tretshmërisë. Duke shumëzuar tretshmërinë sasiore me masën molare të substancës, njehsohet tretshmëria e saj e shprehur në gram për dm^3 tretësirë. Për këto njehsime do të marrim shembuj konkret duke supozuar se fjala është për tretësira të holluara ku koeficientët e aktivitetit të joneve në tretësirë janë të barabartë me një, dhe se vlerat numerike të produktit stekiomëtrik të tretshmërisë janë të barabarta me vlerat e produktit termodinamik të tretshmërisë.

Shembulli 1: Të njehsohet tretshmëria AgBr ($PT_{\text{AgBr}} = 5.3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$, $M = 187.772 \text{ g/mol}$) e shprehur në:

Sasi të AgBr në 1 dm^3 tretësirë të ngopur (mol/dm^3)

Masë të AgBr në 1 dm^3 tretësirë të ngopur (g/dm^3)

Zgjidhje:



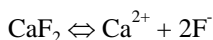
$$T_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = T^2 = 5.3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

$$T = \sqrt{PT_{\text{AgBr}}} = 7.3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^3$$

b) Në një dm^3 tretësirë të ngopur të AgBr, sasia e tretur e AgBr është $7.3 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{dm}^3$ ($7.3 \cdot 10^{-7} \cdot 187,772 = 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{dm}^3$).

Shembulli 2: Të njehsohet tretshmëria e florurit të kalciumit ($PT = 3.89 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$, $M = 78.08 \text{ g/mol}$) në ujë të pastër:

Zgjidhje:



$$T = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-]/2$$

$$PT = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = T \cdot (2T)^2 = 4T^3 = 3.98 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$$

$$T = \sqrt[3]{\frac{PT_{\text{CaF}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.98 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{dm}^9}{4}} = 2.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$$

Në shembullin 2 del se në 1 dm^3 tretësirë të ngopur të florurit të kalciumit, sasia e tretur e CaF_2 prej $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, i përgjigjet përqendrimit të joneve Ca^{++} në tretësirë, ndërsa përqendrimi i joneve F^- është dyfish më i madh. Tretshmëria e CaF_2 e shprehur në gram për dm^3 të tretësirës së ngopur do të jetë:

$$2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 78,04 \text{ g/mol} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3.$$

Shembulli 3. Në vëllim prej 500 cm^3 tretësirë të ngopur të kromatit të argjendit janë tretur $1,08 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3 \text{ Ag}_2\text{CrO}_4$ ($M=331,73 \text{ g/dm}$). Sa do të jetë produkti i tretshmërisë së Ag_2CrO_4 ?

Zgjidhje:

$$T = \frac{1,08 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{33173 \text{ g/dm} \cdot 0,500 \text{ dm}^3} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$PT_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4] = (2T)^2 \cdot T = 4T^3 = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$$

Te precipitatet me përbërje të njëjtë stekimometrike të cilat gjatë tretjes japin numër të barabartë jonesh (AgCl , PbSO_4 , AlPO_4 , etj), tretshmëria e tyre është e krahasueshme në bazë të vlerës së produktit të tretshmërisë PT , sepse te këto precipitate renditja e tretshmërisë është e njëjtë me renditjen e produkteve të tretshmërisë së tyre. Te precipitatet me përbërje të ndryshme stekimometrike, krahasimi nuk është i mundshëm, sepse në PT të tyre përqendrimet e disa joneve janë të ngritura në eksponente me vlera të ndryshme, të përcaktuara me koeficient stekimometrik. Kështu psh., produkti i tretshmërisë i AgCl ($PT_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$) është më i madh se ai i Ag_2CrO_4 ($PT_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$), ndërsa tretshmëria e AgCl :

$$T_{\text{AgCl}} = \sqrt{PT_{\text{AgCl}}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

është më e vogël se e Ag_2CrO_4 :

$$T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{PT_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Njehsimet e tretshmërisë së precipitateve jonike në ujë të pastër kanë rëndësi relativisht të kufizuar, sepse në praktikën analitike zakonisht kemi të bëjmë me tretësira të cilat përmbajnë tepriçë të njërit nga jonet e precipitatit, si dhe substanca me përbërje dhe veti të ndryshme kimike, prandaj edhe ndikimi i tyre në tretshmëri të precipitatit duhet marrë në konsideratë.

Ndikimi i jonit të përbashkët

Në tretësirë të ngopur të komponimit pak të tretshëm (BA) përqendrimet e joneve B^+ dhe A^- janë konstante dhe të definuara me produkt të tretshmërisë. Nëse kësaj tretësire i shtojmë tepriçë të joneve A^- dhe B^+ (jone të përbashkëta), do të tejkalohet për një çast produkti i tretshmërisë, tretësira bëhet e mbingopur. Në kushte të këtylla një pjesë e joneve B^+ dhe A^- nga tretësira e mbingopur do të precipitohet në formë të komponimit BA duke zvogëluar kështu tretshmërinë e tij.

Ekuilibri i tretshmërisë: $BA(s) \rightleftharpoons B^+ + A^- + B^+$ (ose A^-) në tepriçë

do të çvendoset kah e majta, i cili sërisht do të rivendoset kur produkti i përqendrimeve të joneve B^+ dhe A^- në tretësirë e arrinë vlerën e produktit të tretshmërisë.

Një ndikim i këtyllë është i njohur si ndikim (efekt) i jonit të përbashkët apo jonit të njëjtë, veprimi i të cilit rezulton në zvogëlim të tretshmërisë së precipitatit, kur tretësirës i shtohet njëri nga jonet nga të cilët përbëhet precipitati. Ndikimi i jonit të përbashkët mund të parashihet duke u bazuar në ligjin e veprimit të masave, përkatësisht në parimin Le Châtelier.

Tretshmëria e precipitatit në prani të jonit të përbashkët është e përcaktuar me përqendrim të jonit të precipitatit i cili nuk është në tepriçë. Nëse p.sh. B^+ është joni i shtuar në tepriçë, tretshmëria e precipitatit BA është e barabartë:

$$T = [A^-] = \frac{PT}{[B^+]}$$

Ndërsa, kur A^- është në tepriçë:

$$T = [B^+] = \frac{PT}{[A^-]}$$

Nga këto dy raporte edhe nga aspekti matematik shihet se teprica e njërit nga jonet e precipitatit në tretësirë e zvogëlon tretshmërinë e precipitatit në krahasim me tretshmërinë e tij në ujë të pastër (ku $T = \sqrt{PT}$).

Të marrim si shembull precipitatin $BaSO_4$ në ekuilibër me jonet e tretura në tretësirë të ngopur të tij. Nëse në këtë tretësirë shtojmë me pika tretësirë të $BaCl_2$ ose K_2SO_4 (jone të përbashkëta Ba^{++} ose SO_4^{--} me precipitatin), produkti i tretshmërisë së $BaSO_4$ do të kalojë për një çast. Për të mbetur konstant PT duhet të precipitohet njëkohësisht një sasi tjetër e $BaSO_4$, pra përqendrimi i jonit tjetër do të ulet në atë masë që produkti $[Ba^{++}][SO_4^{--}]$ të mbetet konstant. Prandaj, shtesa e elektrolitit që ka jon të përbashkët me precipitatin ulë përqendrimin e jonit tjetër, d.m.th. zvogëlon tretshmërinë e precipitatit. Këtë del përfundimi se, një elektrolit që është pak i tretshëm në ujë të pastër, do të jetë edhe më pak i tretshëm në një tretësirë elektroliti që përmban një jon të përbashkët me precipitatin.

Shtesa e jonit të përbashkët shfrytëzohet shpesh në praktikën analitike e në mënyrë të veçantë në analizën sasiore, kur duam të veçojmë (ndajmë) në mënyrë sa më të plotë një jon në formën e një përbërjeje sa më pak të tretshme.

Duke e njohur sasinë e elektrolitit të shtuar që ka jon të përbashkët me precipitatin, mund të njehsojmë në çfarë mase ulet tretshmëria e precipitatit.

Shembulli 1: Të njehsohet ulja e tretshmërisë së $BaSO_4$ kur uji i pastër zëvendësohet me tretësirë të Na_2SO_4 me përqendrim 10^3 mol/dm^3 . $PT_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.

Në ujë të pastër kemi:

$$\begin{aligned} T_{BaSO_4} &= [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \sqrt{PT_{BaSO_4}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}} = \\ &= 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

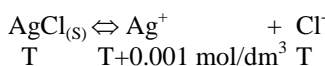
Në tretësirën e Na_2SO_4 me përqendrim 10^3 mol/dm^3 , përqendrimi i joneve SO_4^{--} do të jetë:

$[SO_4^{--}] = 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dhe duke mos e marrë në konsideratë forcën jonike të tretësirës (kemi të bëjmë me precipitat pak të tretshëm), fitojmë:

$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, prej ku:

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = \frac{PT_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Shembulli 2: Të njehsohet tretshmëria e $AgCl$ në tretësirën e nitratit të argjendit me përqendrim 0.001 mol/dm^3 . $PT_{AgCl} = 1.78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.



Pasiqë tretësira përmbanë tepriçë të shtuar të joneve Ag^+ , tretshmëria sasiore e $AgCl$ nuk mund të jetë e barabartë me $[Ag^+]$ në tretësirë, por ajo do të jetë e barabartë me përqendrimin e joneve Cl^- , përkatësisht:

$$T = [Cl^-]$$

ku T ka vlerë të ndryshme nga ajo në ujë të pastër.

Jonet Ag^+ në tretësirë është:

$$[Ag^+] = [Ag^+]_{AgCl} + [Ag^+]_{AgNO_3} = T + 0.001 \text{ mol/dm}^3$$

duke implementuar përqendrimet e joneve Ag^+ dhe Cl^- , të shprehura në këtë mënyrë, në shprehjen për produkt të tretshmërisë të $AgCl$ fitojmë:

$$T = [Cl^-] = \frac{PT_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1.78 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{T + 0.001 \text{ mol dm}^{-3}},$$

ekuacion katror:

$$T^2 + 0.001 \text{ mol dm}^{-3} \cdot T - 1.78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 0$$

Me zgjidhjen e të cilit gjendet tretshmëria e kërkuar

$$T = \frac{-0.001 \text{ mol dm}^{-3} + \sqrt{0.001^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} + 4 \cdot 1.78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}}{2} = 1.78 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Tretshmëria e $AgCl$ në gram për dm^3 do të jetë:

$$1.78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143.323 \text{ gmol}^{-1} = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3.$$

Shembulli 3. Të njehsohet tretshmëria e $BaCO_3$ në:

a) Ujë të pastër

b) Në tretësirë $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$.

$$PT_{BaCO_3} = 5.1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Zgjidhje:

Tretshmëria në ujë të pastër:



$$PT_{BaCO_3} = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = T$$

$$[CO_3^{2-}] = T$$

$$T_{BaCO_3} = \sqrt{PT_{BaCO_3}} = \sqrt{5.1 \cdot 10^{-9}} = 7.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$T = [BaCO_3] = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 7.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Në tretësirën 0.1 M të Na_2CO_3 , $[CO_3^{2-}] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$

$$[Ba^{2+}] = T_{BaCO_3}$$

Duke zëvendësuar në shprehjen për produkt të tretshmërisë do të kemi:

$$PT_{BaCO_3} = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = T \cdot 0.1$$

$$5.1 \cdot 10^{-9} = T \cdot 0.1$$

$$T = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Në bazë të rezultatit të fituar shihet se tretshmëria në prani të jonit të përbashkët është ulur për rreth 1000 herë.

Shembulli 4. Të njehsohet tretshmëria e Ag_2CrO_4 :

a) në ujë të pastër, b) në tretësirë 0.1 M të K_2CrO_4 dhe c) në tretësirë 0.1 mol/dm^3 të $AgNO_3$.
 $PT_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$.

Zgjidhje:

a) $T_{Ag_2CrO_4}$ në ujë të pastër:

$$T_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{PT_{Ag_2CrO_4}}{2^2}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 7.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

b) $T_{Ag_2CrO_4}$ në tretësirë K_2CrO_4 0.1 mol/dm^3 :

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = PT_{Ag_2CrO_4}$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{PT_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} \quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{PT_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$T_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{PT_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

c) $T_{Ag_2CrO_4}$ në tretësirën 0.1 mol/dm^3 të $AgNO_3$:

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = PT_{Ag_2CrO_4}$$

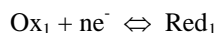
$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = PT_{Ag_2CrO_4}$$

$$T = [CrO_4^{2-}] = \frac{PT_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

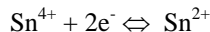
8 REAKSIONET E OKSIDO-REDUKTIMIT

Reaksionet e oksido-reduktimit apo shkurtazi reaksionet redoks janë reaksione që zhvillohen me këmbim të elektroneve. Këto reaksione kanë përdorim të gjërë në analizën kimike. Një numër i madh i tyre janë të përcjellura me efekte të ndryshme siç janë: paraqitja ose ndryshimi i ngjyrës së tretësirës, formimi i precipitateve apo manifestimi i ndonjë vetie tjetër karakteristike të sistemit kimik e cila gjenë zbatim në analizën cilësore. Metodat e analizës sasiore siç janë: redoksimetria, elektrogravimetria, kulometria, polarografia, janë të bazuara në zhvillim të reaksioneve të caktuara oksido-reduktuese. Në këtë kapitull do të sqarohen disa fenomene themelore të proceseve redokse të cilat janë me rëndësi të veçantë për analizën kimike.

Sipas definicionit, oksidim quajmë procesin e dhënjes së elektroneve, ndërsa reduktim procesin e pranimit të elektroneve. Substancat që pranojnë elektrone (akceptor elektronesh) janë substanca oksiduese (oksidues), ndërsa substancat që japin elektrone (donor elektronesh) janë substanca reduktuese (reduktues). Duke pranuar elektrone oksiduesi (ox_1) reduktohet duke kaluar në formën e tij të reduktuar (red_1), dhe anasjelltas, duke lëshuar elektrone reduktuesi (red_2) kalon në formën e tij të oksiduar (ox_2). Gjatë këtij procesi oksiduesi pranon elektrone, prandaj ai zvogëlon valencën e tij (numrin oksidues), ndërsa reduktuesi i cili jep elektrone, rritë valencën e vet (numrin oksidues), prandaj procesi redoks mund të paraqitet me anë të ekuacionit:



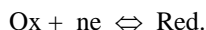
Shembull:



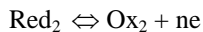
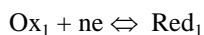
Në këtë reaksion joni Sn^{4+} është oksidues sepse duke pranuar (akceptuar) elektrone reduktohet në Sn^{2+} , ndërsa joni Sn^{2+} në reaksionin e prapësueshëm është reduktues sepse me lëshim (dhënjë) të elektroneve oksidohet në Sn^{4+} . Çiftet e sistemeve të tilla, të përbëra nga oksiduesi dhe reduktuesi përkatës i tij, i quajmë çiftet redokse të **konjuguara** ose **korespondente**, ngajshëm me sistemet acid-bazë të konjuguara.

Reaksionet oksido - reduktuese.

Dallojmë dy lloje procesesh të zhvillimit të reaksioneve oksido-reduktuese: procesin kimik dhe elektrokimik. Sipas **procesit kimik** reaksioni zhvillohet kur në të njejtën enë përziejmë substancën (mjetin) oksidues dhe atë reduktues në ç'rast këmbimi i elektroneve bëhet në mënyrë të drejtpërdrejtë si rezultat i goditjeve ndërmjet joneve apo molekulave (substancave reaguese) në tretësirë. Reaksionin redoks kimik mund ta paraqesim thjeshtë sipas ekuacionit:



Ekuacioni redoks i shkruar në këtë formë paraqet në fakt një gjysëmreaksion. Gjysëmreaksioni nuk mund të zhvillohet vetvetiu (i izoluar) sepse elektronet e lira nuk mund të qëndrojnë (egzistojnë) si të tilla në tretësirë, prandaj oksiduesi mund të pranojë elektrone vetëm atëherë kur në tretësirë është i pranishëm ndonjë reduktues që jep elektrone. Kjo e dhënë tregon se në një reaksion redoks duhet gjithsesi të marrin pjesë oksiduesi i njerit dhe reduktuesi i çiftit të dytë redoks, prandaj në një sistem redoks kemi të bëjmë me dy gjysëmreaksione:

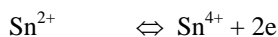
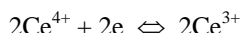


Prej nga del ekuacioni i përgjithshëm i reaksionit të plotë redoks:



i cili zhvillohet spontanisht në drejtim të formimit të oksiduesit dhe reduktuesit më të dobët. Prandaj, këtu kemi të bëjmë me analogji të plotë me reaksionet protolitike acid-bazë, me një ndryshim se këtu vie deri të këmbimi i elektroneve. Vlen të theksohet edhe një herë se te reaksionet redokse ku këmbimi i elektroneve bëhet në mënyrë të drejtpërdrejtë mes oksiduesit dhe reduktuesit në tretësirë, i quajmë **reaksione redokse kimike**.

Duke pasur parasysh faktin që në tretësirë nuk ekzistojnë elektrone të lira, numri i elektroneve të pranuar dhe të lëshuar gjatë reaksioneve redokse duhet të jetë i barabartë, d.m.th. që raporti molar në të cilin reagojnë oksiduesi dhe reduktuesi duhet të jetë i tillë që numri i elektroneve që i pranon oksiduesi të jetë i barabartë me numrin e elektroneve që i lëshon reduktuesi. Kjo e dhënë duhet gjithsesi të mirret në konsideratë gjatë ekuilibreimeve të reaksioneve oksido-reduktuese, sepse në rastet kur numri i elektroneve në gjysëmreaksionet e substancave reaguese nuk është i barabartë, gjysëmreaksionet duhet shumëzuar me koeficient përkatës në mënyrë që numri i elektroneve të lëshuar dhe të pranuar të barazohet, p.sh.



Metodat e hartimit të ekuacioneve të reaksioneve redokse

Metoda e numrit oksidues.

Te kjo metodë, numri i elektroneve të lëshuar apo të pranuar gjendet në bazë të ndryshimit të vlerave të numrit oksidues të elementeve përkatëse të cilat marrin pjesë në reaksion. Pasi që procesi i oksidimit është i lidhur me dhënje të elektroneve, është e kuptueshme se gjatë këtij procesi do të rritet ngarkesa pozitive, përkatësisht do të zvogëlohet ngarkesa elektrike negative e atomeve ose joneve përkatëse. Numri oksidues i ndonjë elementi përcaktohet sakt kur i dijmë numrat oksidues të elementeve tjera në molekulë, për arsye se shuma e të gjithë numrave oksidues (i të gjitha atomeve në molekulë) duhet të jetë baraz me zero. Njehsimet e këtilla i lehtëson shumë e dhëna se: hidrogjeni në komponimet e tij dhe metalet pothuajë gjithmonë kanë numër pozitiv oksidues; numri oksidues i hidrogjenit dhe metaleve alkaline është +1; i oksigjenit zakonisht -2, ndërsa për atome të lira të elementeve, numri oksidues është i barabartë me zero.

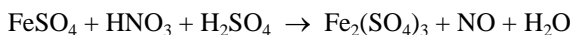
Shembuj për numra oksidues të elementeve në disa komponime po i japim në vijim:

-3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7

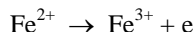
NH_4NO_3 , H_2S , HCl , Cl_2 , NaCl , SnCl_2 , NaNO_2 , PbO_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , KMnO_4 .

Shembulli 1. Të hartohet reaksioni i oksidimit të sulfatit të hekurit(II) në sulfat të hekurit(III) me acid nitrik të përqendruar dhe në prani të acidit sulfurik poashtu të përqendruar.

Zgjidhje: Së pari shkruajmë zhvillimin e reaksionit duke mos i marrë në konsideratë koeficientët:



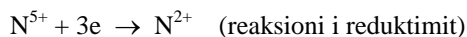
Duke patur parasysh faktin se numri oksidues i hekurit në FeSO_4 është +2 ndërsa në $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ = +3, konkludojmë se çdo jon i Fe^{2+} gjatë oksidimit humb nga një elektron:



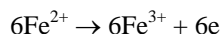
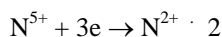
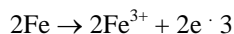
Dhe për tu përfiturar një mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ janë të nevojshme dy mole FeSO_4 , atëherë ekuacionin e gjysëmreaksionit duhet shumëzuar për dy:



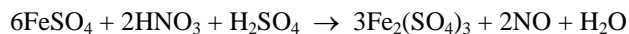
Në të njëjtën kohë azoti ndryshon numrin e vet oksidues prej vlerës +5 (HNO_3) deri në +2 (NO):



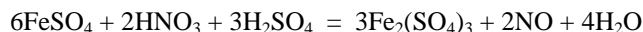
Që të barazohet numri i elektroneve të lëshuar me numrin e elektroneve të pranuar, ekuacioni i oksidimit duhet shumëzuar me numrin tre (3), ndërsa i reduktimit me dy (2):



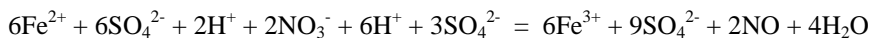
Nga ky vështrim shihet që për oksidim të 6 moleve FeSO_4 duhen dy mole HNO_3 dhe si rezultat formohen tre mole $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dhe dy mole NO:



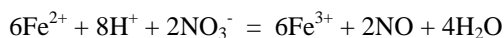
Për barazim të plotë të ekuacionit mbetet të përcaktohen koficientët për H_2SO_4 dhe H_2O . Në anën e djathtë të ekuacionit ndodhen 9 mole SO_4^{2-} në tre mole sulfat hekuri(III), ndërsa në anën e majtë vetëm 6 nga gjashtë mole FeSO_4 . Prandaj, koficienti i duhur për H_2SO_4 është tre(3). Pastaj, tre mole H_2SO_4 përmbajnë 6 mole H^+ plus edhe dy mole H^+ nga dy mole HNO_3 , ku si produkt formohen 4 mole H_2O . Si rezultat i këtij trajtimi del ekuacioni definitiv i këtij procesi redoks:



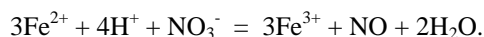
Këtë ekuacion, i cili na paraqet procesin përkatës redoks në formën molekulare, mund ta paraqesim edhe në formën jonike. Deri te ekuacioni në formën jonike vijmë kur të gjithë elektrolitët që marrin pjesë në reaksionin redoks, që janë shkruar në formë molekulare në pajtim me teorinë e jonizimit të plotë, i shpërbëjmë në jone përkatëse. Ekuacionin në formë jonike (duke e thjeshtuar dhe rregulluar) mund ta paraqesim si vijon:



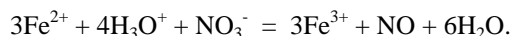
përkatësisht:



dhe përfundimisht:

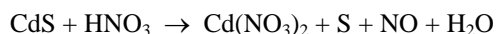


Nëse e marrim në konsideratë faktin se jonet H^+ në tretësirë ujore nuk mund të egzistojnë të lira, është më drejtë që ekuacioni të shkruhet:



Shembulli 2. Të hartohet ekuacioni i reaksionit të oksidimit të CdS me acid nitrik të holluar.

Në analogji me shembullin e mëparshëm, fillimisht shkruhet zhvillimi i reaksionit pa koficiente:

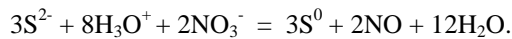


Duke e përcjellur ndryshimin e numrave oksidues të sulfurit dhe azotit gjatë reaksionit kemi:
 $S^{2-} = S^0 + 2e$ dhe $N^{5+} + 3e = N^{2+}$

Që të barazohet numri i elektroneve të lëshuar dhe i atyre të pranuar duhet që ekuacioni i parë të shumëzohet me tre(3), ndërsa i dyti me dy(2). Nga këtej del konstatimi se për oksidim të tri molekulave CdS duhet marrë (hargjuar) dy mole HNO₃. Pasi që gjatë reaksionit fitojmë tre mole Cd(NO₃)₂, atëherë për barazim të ekuacionit duhen marrë tetë(8) mole HNO₃ dhe ekuacioni e merr këtë formë:

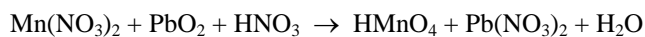


apo në formë jonike:

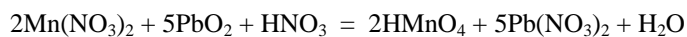
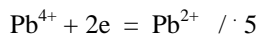


Shembulli 3. Të shkruhet ekuacioni i oksidimit të Mn(NO₃)₂ deri në HMnO₄ me dyoksid plumbi në prani të acidit nitrik të përqendruar.

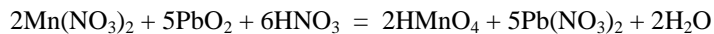
Zgjidhje: Së pari e shkruajmë reaksionin redoks:



Dhe duke u bazuar në numra oksidues kemi:



dhe duke e rregulluar pjesëmarrjen molare të HNO₃, ekuacioni merr formën përfundimtare:

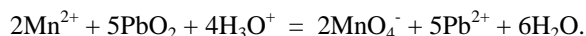


Nëse ekuacionin e kontrollojmë në bazë të atomeve (joneve) oksigjen kemi:

Ana e majtë: 12 + 10 + 18 = 40 atome (jone) oksigjen

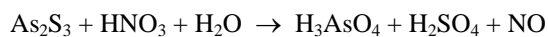
Ana e djathtë: 8 + 30 + 2 = 40 “ “ “ .

Ndërsa në formë jonike ky ekuacion mund të shkruhet:

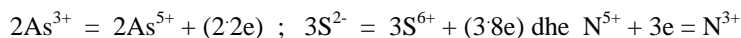


Shembulli 4. Të shkruhet ekuacioni i oksidimit të As₂S₃ me acid nitrik të përqendruar.

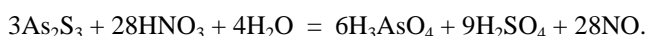
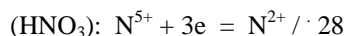
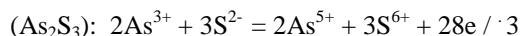
Ky shembull tregon që reaksionet redokse nuk janë gjithmonë të thjeshta sikur në shembujt e mëparshëm. Gjatë oksidimit të As₂S₃ me HNO₃ duhet pasur parasysh faktin që me acid nitrik oksidohet As³⁺ në As⁵⁺ dhe S²⁻ në S⁶⁺ (sulfat):



Nga ky reaksion del:



Këto barazime tregojnë se një mol As₂S₃ jep 28 elektrone, ndërsa një mol HNO₃ pranon tri elektrone, prandaj mund të shkruajmë:



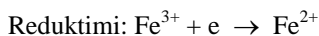
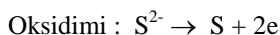
Metoda e përshkruar, e bazuar në numra oksidues e cila përdoret për përcaktim të koeficientëve gjatë hartimit të ekuacioneve oksido-reduktuese, edhe pse ka përdorim të gjerë, megjithatë ka edhe disa mangësi. Parasyç gjithash, kur aplikojmë metodën e numrit oksidues në fazë të parë gjejmë vetëm koeficientët e komponimeve të cilat përmbajnë atome, numri oksidues i të cilëve ndryshon gjatë procesit redoks, ndërsa koeficientët e komponimeve tjera të cilat

marrin pjesë në reaksion përcaktohen me veprim të mëtejshëm. Në anën tjetër, që të aplikohet kjo metodë, duhen ditur numrat oksidues të të gjithë atomeve ose joneve të cilat marrin pjesë në reaksion. Prandaj, në praktikën analitike aplikimi i metodës elektroniko-jonike është më praktikë dhe më reale, sepse me anë të saj paraqiten ekuacionet e reaksioneve që vërtetë ndodhin në tretësira të elektrolitëve.

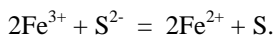
Metoda elektroniko-jonike.

Edhe te kjo metodë, procesin oksidues dhe atë reduktues i vështrijmë ndarazi, kuptohet duke pasur kujdes që gjatë hartimit të ekuacioneve parçiale gjithsesi të përfshihen jonet të cilat në tretësirë vërtetë ekzistojnë. Kështu p.sh. në vend të Mn^{7+} shkruajmë anjonin kompleks MnO_4^- ; të $N^{5+} - NO_3^-$, të $As^{5+} - AsO_4^{3-}$ e kështu me radhë. Apo thënë më sakt, në këtë rast vështrijmë procesin reduktues dhe oksidues ashtu siç zhvillohen vërtetë në enët (celulat) e ndara të elementit galvanik. Pas hartimit të ekuacioneve parçiale për të dy proceset veç e veç, pason shumëzimi me koeficientët përkatës me qëllim të barazimit të numrit të elektroneve të lëshuar dhe të pranuar. Duke i mbledhur ekuacionet parçiale fitojmë ekuacionin e përgjithshëm të procesit të caktuar redoks. Mënyrën e përcaktimit të koeficientëve sipas kësaj metode do ta përshkruajmë me disa shembuj vijues.

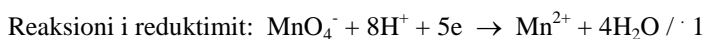
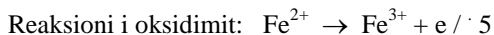
Shembulli 1. Të përcaktohen koeficientët për ekuacionin e reaksionit të oksidimit të joneve S^{2-} me jone Fe^{3+} .



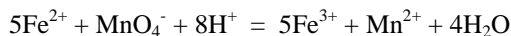
Që të barazohet numri i elektroneve të këmbyer, ekuacionin e dytë duhet shumëzuar me dy(2), dhe duke i mbledhur ekuacionet parçiale të oksidimit dhe reduktimit fitojmë ekuacionin e përgjithshëm të procesit të dhënë oksido-reduktues:



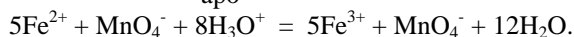
Shembulli 2. Të shkruhet reaksioni i oksidimit të $Fe(II)$ në $Fe(III)$ me permanganat kaliumi në mjedis të fortë acidik.



Duke i mbledhur proceset parçiale redokse kemi:



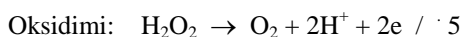
apo

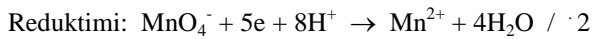


Gjatë barazimit të këtyre ekuacioneve mirren në konsideratë vetëm ato jone të cilat marrin pjesë në reaksion në mënyrë aktive. Sistemi mund të përmbajë edhe jone tjera (çka është dukuri e rëndomtë), por ato nuk marrin pjesë në reaksion, në rastin tonë konkret ato janë: jonet K^+ (nga $KMnO_4$), dhe jonet SO_4^{2-} (nga $FeSO_4$), ndërsa jonet H^+ dhe jonet O^{2-} në reaksione redokse paraqesin jone tjera përcjellëse. Në raste të këtilla kemi parasysh faktin se elektrolitët e fortë në tretësira ujore janë plotësisht të disocijuar në jone të tyre përkatëse. Në shembullin tonë $KMnO_4$ dhe $FeSO_4$ janë plotësisht të disocijuar në jonet K^+ , MnO_4^- , Fe^{2+} dhe SO_4^{2-} . Oksidimi i sulfatit ferror në sulfat ferrik mund të paraqitet edhe me ekuacion në formë molekulare, por ekuacioni duhet shumëzuar anë për anë me dy (2) sepse nga 5 mole $FeSO_4$ fitohen 2,5 mole $Fe_2(SO_4)_3$. Veprohet kështu sepse evidencimi i koeficientëve me numra decimal nuk preferohet gjatë hartimit të ekuacioneve redokse:

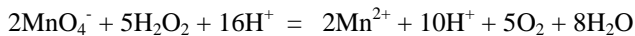


Shembulli 3. Të hartohet reaksioni i reduktimit të $KMnO_4$ me peroksid hidrogjeni.

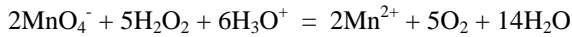




Duke i mbledhur proceset parciale redokse (gjysëmreaksionet) kemi:



Pas anulimit të joneve hidrogjen dhe involvimit të molekulave të duhura të ujit fitojmë:



Aplikimi i metodës elektroniko-jonike për përcaktim të koeficientëve gjatë hartimit të ekuacioneve të reaksioneve redokse përfitohej ekuacionet jonike në mënyrë të drejtpërdrejt, çka më mirë i përgjigjet karakterit jonik të reaksioneve analitike.

Potencialet e oksido-reduktimit.

Përkujtojmë edhe një herë, se substanca të ndryshme posedojnë aftësi të ndryshme pranir - lëshimi të elektroneve. Në bazë të kësaj aftësie mund të konkludohet se forca oksiduese e ndonjë substance varet nga tendenca (forca pranuese) e elektronit, ndërsa forca e vetive reduktuese nga tendenca e dhënjes së elektronit. Si masë sasiore (kuantitative) për aftësi të pranimit ose dhënjes së elektroneve të një çifti redoks mirret potenciali i oksido-reduktimit (potenciali redoks) apo thjeshtë potenciali elektrodik. Potenciali oksidoreduktues zakonisht shënohet me E dhe shprehet në volt (V) ose milivolt (mV).

Nëse në tretësirën e cila përmbanë ta zëmë çiftin redoks të joneve Ce^{4+} dhe Ce^{3+} zhytim një tel platini (elektrodë e një përquesi inert), do të ndodhë këmbimi i vijueshëm i elektroneve mes elektrodës dhe oksiduesit, përkatësisht reduktuesit në tretësirë. Gjatë këtij procesi elektronet përplasen për elektrodë, përkatësisht $\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ dhe $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e$. Ekziston një besueshmëri e arësyeshme se jonet e Ce^{3+} të cilët arrijnë në sipërfaqe të elektrodës, i japin kësaj elektronin duke kaluar në Ce^{4+} , dhe për këtë arsye elektroda do të elektrizohet negativisht. Shkalla e besueshmërisë varet nga afiniteti i joneve Ce^{3+} ndaj elektroneve, pastaj nga aktiviteti i joneve Ce^{3+} në tretësirë si dhe nga aktiviteti i elektroneve në sipërfaqe të elektrodës. Trajtim analog vlen edhe për jonet Ce^{4+} , për të cilët do të ekzistojë besueshmëria e caktuar që kur këto jone të arrijnë në sipërfaqe të elektrodës, do të pranojnë elektrone duke kaluar në jone Ce^{3+} , dhe duke shkaktuar kështu mungesë të elektroneve në elektrodë. Që të dy proceset në fjalë zhvillohen njëkohësisht, por nuk janë plotësisht të ekuilibruara, dhe kur të vendoset gjendja ekuilibruese, metali do të posedon potencial elektrodik në krahasim me tretësirën. Potenciali elektrodik i një elektrode të vetme nuk mund të matet, por ndryshimi i potencialeve elektrodike mes dy elektrodave në celulat galvanike mund të matet, për çka detajisht do të bëhet fjalë në vazhdim. Vlera kufitare e ndryshimit të potencialeve elektrike, kur nëpër celulë nuk rrjedh rryma elektrike, quhet forcë elektromotore (FEM) që shënohet edhe me E, apo në gjuhën angleze E_{MF} (elektromotive force). Nëse në anën e majtë të celulës galvanike vendoset e ashtuqujtura elektrodë standarde e hidrogjenit (ESH), të cilës me marrëveshje në nivel ndërkombëtar i është dedikuar potenciali zero volt, atëherë në anën e djathtë të elementit vendoset elektroda potenciali i së cilës na intereson. Në kushte të kështilla, forca elektromotore e celulës definohet si potencial relativ elektrodik, apo shkurt potencial elektrodik i elektrodës së trajtuar i cili shënohet me simbolin E, dhe zakonisht afër këtij simboli në anën e djathtë poshtë (subscript) shënohet çifti redoks për të cilin bëhet fjalë. P.sh. për çiftin $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$ simboli është $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$, për $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ simboli është $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ etj.

Shprehja matematike për potencial elektrodik është emërtuar sipas autorit (Nernst-it) i cili për rastin e përgjithshëm të gjysëmreaksionit $\text{ox} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{red}$ merr formën:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ku E^0 – paraqet potencialin normal (standard) elektrodik, që është një konstantë karakteristike për çiftin redoks të trajtuar, i cili paraqet potencialin elektrodik kur aktivitetet e oksiduesit dhe reduktuesit në tretësi janë të barabartë me një.

R- konstanta e gazeve ($8,31434 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T- temperatura termodinamike (njësia kelvin, K)

F- konstanta (numri) i Faraday-it ($96484,56 \text{ C mol}^{-1}$)

a_{ox} dhe a_{red} – aktiviteti i oksiduesit dhe reduktuesit në tretësi.

Marrë rigorozisht, ekuacioni i Nernst vlen vetëm për aktivitete të substancave reaguese në gjysëmreaksion. Megjithatë, në praktikë për tretësira të holluara jo rrallë në vend të aktiviteteve aplikohen përqendrimet, duke supozuar se vlerat e të gjithë faktorëve të aktivitetit i afrohen vlerës një. Në këtë mënyrë shpesh do të vepohet në trajtimet e mëtejme.

Duke evidencuar vlerat numerike të konstantave dhe duke zëvendësuar logaritmat natyrorë me logaritma (dekadë) dhjetorë (në 25°C), ekuacioni i Nernst merr formën:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \cdot V}{n} \log \frac{[ox] / \text{mol dm}^{-3}}{[red] / \text{mol dm}^{-3}}$$

Kur $[ox] = [red]$, atëherë edhe $E = E^0$, d.m.th. potenciali i sistemit (E) barazohet me potencialin normal (E^0).

Potencialet standarde elektrodike-përcaktimi i tyre

Njohja e potencialeve relative elektrodike mundëson njehsimin e forcës elektromotore (FEM) të celulave galvanike dhe konstantat ekuilibruese të reaksioneve redokse. Për përcaktim të vlerave relative të potencialeve të gjysëmreaksioneve, të gjitha potencialet elektrodike duhet krahasuar me një standard të përgjithshëm – **elektrodë për krahasim**. Elektroda në fjalë duhet të ketë konstrukcion relativisht të thjeshtë, të jetë reverse, dhe të ketë potencial të përhershëm dhe reprodutiv për kushte të caktuara eksperimentale. Kërkesave të këtilla më së miri u përgjigjet **elektroda standarde e hidrogjenit**¹(ESH) e cila është e përbërë prej një pllake të vogël nga platini e mveshur me një shtresë të hollë platini të shpërndarë në sipërfaqe në mënyrë uniforme (e ashtuquajtura e zeza e platinit) dhe e zhytur në tretësi acid ku aktiviteti i joneve $\text{H}^+ = 1$. Nëpër këtë tretësi duhet të qarkullojë vijimisht hidrogjeni i gaztë $\text{H}_{2(g)}$ nën presion $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ($\approx 1 \text{ bar}$). Shif fig. 7.2

Shpesh në vend të ESH përdoren elektroda tjera krahasuese të cilat janë më ekonomike, më të thjeshta për fabrikim, dhe kanë potencial të njohur dhe konstant në krahasim me ESH. Përdorim më të gjërë ka gjetur elektroda e ngopur e kalomelit (ENGK), potenciali i së cilës në krahasim me ESH është $0,244 \text{ V}$ në 25°C .

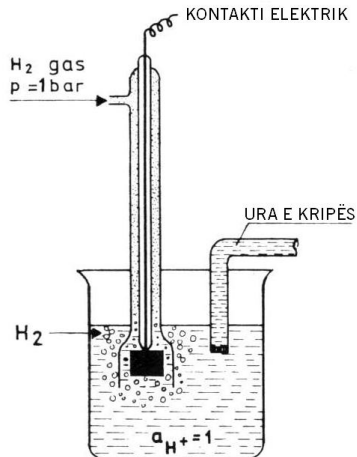


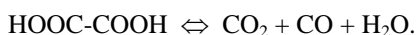
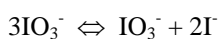
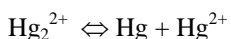
Figura 11. Elektroda standarde e hidrogjenit (ESH)

Reaksionet e disproporcionimit

Në analogji me amfolitët protolitik ekzistojnë edhe substanca amfolite redokse të cilat në të njëjtën kohë sillen si oksidues dhe si reduktues. Brenda një intervali kohorë dy apo më shumë thërmia redokse amfotere të së njëjtës substancë reagojnë mesveti, njëra si oksidues – tjetra si reduktues duke kaluar në forma të reja redokse me numra oksidues më të ulët, përkatësisht më të lartë të atomeve aktive në krahasim me numër oksidues të të njëjtit atom të substancës fillestare. Proceset e këtilla i quajmë reaksione **disproporcionimi** apo **dismutimi**. Ndonjëherë këto reaksione i quajmë edhe reaksione auto-oksidoreduktuese të zbrërthimit të llojeve jonike jostabile. Gjendje të këtilla jostabile në praktikën e analizës cilësore takojmë te substancat siç janë peroksidi i hidrogjenit, H_2O_2 (O_2^{2-}), te kloruri dhe nitrati merkuror (Hg_2^{2+}), sulfura e verdhë e amonit, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ (S_2^{2-}), acidi oksalik, HOOC-COOH (2C^{3+}) dhe acidi manganik, H_2MnO_4 . Karakteristikë esenciale e këtyre gjendjeve jostabile është se ato nën ndikim të ndonjë reagjenti të përshtatshëm (p.sh. në rastin e zhbërjes së H_2O_2 në enë qelqi, reagjent është silikati i tretur) me këmbim lokal të elektroneve, kalojnë në gjendje pasuese stabile valentore më të ulët, përkatësisht më të lartë. Kështu p.sh. për jonin jostabil të Mn^{6+} (me ngjyrë të verdhë), gjendja më e lartë valentore pasuese është Mn^{7+} (ngjyrë vjollce), kurse gjendja më e ulët valentore stabile është Mn^{4+} (precipitat ngjyrë kafe e MnO_2). Disproporcioni mund të paraqitet si vijon:



Reaksionet e disproporcionimit mund të paraqiten edhe më thjeshtë:



Shtojca

Tabela 1. Konstantat e disocimit të disa acideve ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Acidi inorganik	Formula	K^0_a	pK^0_a			
Joni alumin	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	K^0_{a1}	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0		
Acidi arsenic	H_3AsO_4	K^0_{a1}	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22		
		K^0_{a2}	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98		
		K^0_{a3}	$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,53		
Acidi arsenor	H_3AsO_3	K^0_{a1}	$5,1 \cdot 10^{-10}$	9,29		
Acidi boric	H_3BO_3	K^0_{a1}	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24		
Acidi cianhidrik	HCN	K^0_{a1}	$6 \cdot 10^{-10}$	9,21		
Acidi cianat	HCNO	K^0_{a1}	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46		
Acidi tiocianat	HCNS	K^0_{a1}	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85		
Acidi karbonik	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K^0_{a1}	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35		
		K^0_{a2}	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32		
Acidi kromik	H_2CrO_4	K^0_{a1}	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,74		
		K^0_{a2}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50		
Acidi fluorhidrik	HF	K^0_a	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17		
Acidi fosforik	H_3PO_4	K^0_{a1}	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12		
		K^0_{a2}	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21		
		K^0_{a3}	$4,4 \cdot 10^{-13}$	12,36		
Acid sulfuric	HSO_4^-	K^0_{a2}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94		
Acidi sulhidrik	H_2S	K^0_{a1}	$8,9 \cdot 10^{-8}$	7,05		
		K^0_{a1}	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,90		

Tabela 1. Konstantat e disocimit të disa bazave ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Baza	Formula	K^0_b	pK^0_b	pK^0_A	
Amoniaku	NH_3	K^0_{b1}	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75	9,25
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	K^0_{b1}	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38	4,62
Hidroksidi i bariumit	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K^0_{b2}	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64	13,36
Etilen diamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	K^0_{b1}	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04	9,96
		K^0_{b2}	$1,5 \cdot 10^{-7}$	6,82	7,18
Heksametilen-tetra amina	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	K^0_{b1}	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87	5,13
Hidrazina	N_2H_4	K^0_{b1}	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01	7,99
Treetanolamina	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	K^0_{b1}	$6,6 \cdot 10^{-7}$	6,18	7,82
Tre-eni	$(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	K^0_{b1}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00	10,00
		K^0_{b2}	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72	9,28
		K^0_{b3}	$5,6 \cdot 10^{-8}$	7,25	6,75
		K^0_{b4}	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,60	3,40

Tabela 3. Konstantat e stabilitetit të disa komplekseve metalike

Joni metalik	Ligandi	$\mu/\text{mol dm}^{-3}$	$\log(\beta_1/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$	$\log(\beta_2/\text{mol}^{-2}\text{dm}^6)$	$\log(\beta_3/\text{mol}^{-3}\text{dm}^9)$	$\log(\beta_4/\text{mol}^{-4}\text{dm}^{12})$	$\log(\beta_5/\text{mol}^{-5}\text{dm}^{15})$	$\log(\beta_6/\text{mol}^{-6}\text{dm}^{18})$
Ag^+	NH_3		0,1	3,4	7,4			
Cd^{2+}	NH_3		0,1	2,6	4,6	6,0	6,9	6,6
4,9								
Co^{2+}	NH_3		0,1	2,0	3,6	4,6	5,3	5,4
4,8								
Co^{3+}	NH_3		2	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8
35,2								
Cu^+	NH_3		2	5,9	10,8			
Cu^{2+}	NH_3		0,1	4,1	7,6	10,5	12,6	
Hg^{2+}	NH_3		2	8,8	17,5	18,5	19,4	
Ni^{2+}	NH_3		0,1	2,8	5,0	6,6	7,8	8,5
8,5								
Zn^{2+}	NH_3		0,1	2,3	4,6	7,0	9,1	
Ag^+	CN^-		0-0,3		21,1	21,8	20,7	
Cd^{2+}	CN^-		3	5,5	10,6	15,3	18,9	
Cu^+	CN^-		0		24,0	28,6	30,3	
Hg^{2+}	CN^-		0,1	18,0	34,7	38,5	41,5	
Ni^{2+}	CN^-		0,1				31,3	
Pb^{2+}	CN^-		1				10	
Zn^{2+}	CN^-		0,1				16,7	
Fe^{3+}	SCN^-		var	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4
Hg^{2+}	SCN^-		1		16,1	19,0	20,9	
Al^{3+}	F^-		0,5	6,1	11,2	15,0	17,7	19,4
19,7								
Fe^{3+}	F^-		0,5	5,2	9,2	11,9		
TiO_2^{2+}	F^-		3	5,4	9,8	13,7	17,4	
Hg^{2+}	I^-		0,5	12,9	23,8	27,6	29,8	

Tabela 3. Disa potenciale standarde dhe formale elektrodik

Gjysemreaksioni	E^0 / V	E^0 / V	
$Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$	2,00		
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	0,7994	0,228	$C_{HCl} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
		0,792	$C_{HClO_4} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
		0,770	$C_{H_2SO_4} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
$AgBr_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Br^-$	0,071		
$Ag(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + 2CN^-$	- 0,445		
$Ag_2C_2O_4_{(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + C_2O_4^{2-}$	0,472		
$AgCl_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$	0,224	0,228	$C_{KCl} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
$Ag_2CrO_4_{(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + CrO_4^{2-}$	0,447		
$AgI_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + I^-$	- 0,152		
$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + 2NH_3$	0,373		
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al_{(s)}$	- 1,66		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0,56		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,56		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi_{(s)} + H_2O$	0,32		
$Br_{2(aq)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,087		
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1,05		
$2HBrO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	1,60		
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,52		
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,45		
$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$ (kinoni) (hidrokinoni)	0,6994		
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	- 0,403		
$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} + 4CN^-$	- 0,09		
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,61	1,70	$C_{HClO_4} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
		1,61	$C_{HNO_3} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
		1,44	$C_{H_2SO_4} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359		
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45		
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$	1,47		
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84		
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co_{(s)}$	- 0,28		
$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1		
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	- 0,41	- 0,38	$C_{HCl} = 1 \text{ moldm}^{-3}$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33		

10 METODAT VOLUMETRIKE

Volumetria është pjesë e analizës sasiore, me të cilën mund të përcaktohet sasia e substancës (elementeve, joneve apo të kompozimeve), në mostrën për analizë. Metodat volumetrike dukshëm dallohen prej metodave gravimetrike. Sasia e substancës së analizuar përcaktohet në bazë të matjes së vëllimit të tretësirës me përqendrim saktë të caktuar, e cila është harxhuar për reaksion me substancën e analizuar. Në tretësirën, e cila është përgatitur për analizë me vëllim të caktuar, gradualisht shtojmë tretësirë me përqendrim njohur, derisa në arrijten e pikës ekujvalente. Pastaj lexohet vëllimi i harxhuar i tretësirës me përqendrim të njohur e a.q. tretësirë standarde. Tretësira me përqendrim të njohur dhe tretësira që analizohet ndërmjet veti reagojnë në raport stekimetric. Në volumetri përdoret metoda titullimit: gradualisht shtojmë tretësirë me përqendrim të njohur, që quhet tretësirë titulluese (mjet titullues) në tretësirën që analizohet e cila quhet tretësirë e titulluar.

Tretësira titulluese shtohet në tretësirën e analizuar derisa të kemi sasi stekimetricke të tretësirës me përqendrim të njohur me tretësirën që analizohet. Ky moment quhet pika përfundimtare teorike. Praktikisht përcaktohet pika përfundimtare e titullimit sepse çdoherë shtojmë tepriçë minimale prej titrantit për t'u regjistruar fundi i reaksionit. Dallimi mes pikës përfundimtare teorike dhe pikës përfundimtare të titullimit quhet gabim indikatorik. Me zgjedhje të saktë të indikatorit, gabimi indikatorik është i pavërejtshëm.

Në volumetri mund të përdoren reaksione kimike, të cilat i plotësojnë këta kushte:

1. Reaksioni duhet të rrjedh deri në fund respektivisht të jetë i pakthyeshëm
2. Reaksioni duhet të jetë i shpejtë.
3. Fundi i reaksionit (pika përfundimtare) duhet që qartë të shihet (përmes ndryshimit të ngjyrës së tretësirës respektivisht fundërrinës që është produkt i reaksionit, apo përmes ndryshimit të ngjyrës së indikatorit).

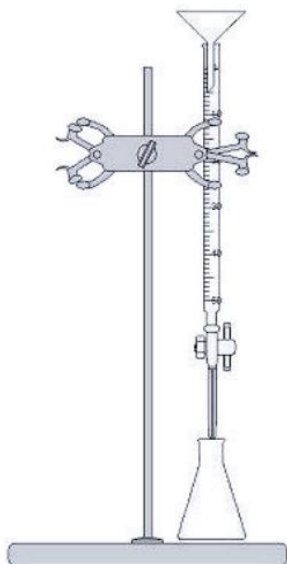


Figura 12. Aparatura për titullim kimik.

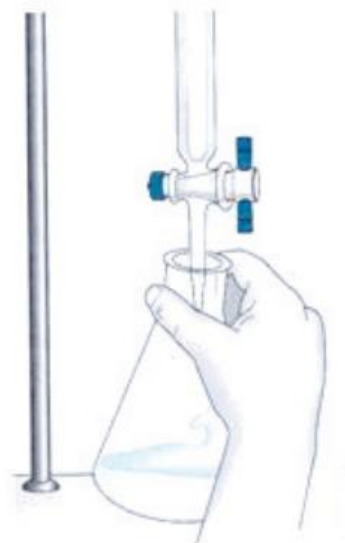


Figura 13. Titullimi kimik me tretësirë standarde (mjet titullues).

Varësisht prej llojit të reaksionit kimik, analiza volumetrike (volumetria) ndahet në katër metoda:

1. Metoda e neutralizimit. Kjo metodë bazohet në reaksion ndërmjet acideve dhe bazave, ku reagojnë jonet e hidrogjenit dhe jonet hidrokside. Metoda e neutralizimit përdoret për përcaktimin e sasisë së acideve, që quhet acidimetri, apo për përcaktimin e sasisë së bazave, që quhet alkalimetri.

2. Metoda e oksido-reduktimit. Kjo metodë bazohet në reaksionet në të cilat vjen deri të këmbimi i elektroneve ndërmjet dy substancave, prej të cilave njëra oksidohet, ndërsa tjetra reduktohet. Metoda e oksido-reduktimit përdoret për përcaktimin e sasisë së kationeve (metaleve) kalimtare, anioneve (metoda e permanganometrisë, bromatometrisë, jodometrisë etj.) dhe një numri të madh substancash organike.

3. Metoda e titullimit me fundërrim. Kjo metodë bazohet në reaksione gjatë të cilave formohet fundërrinë pak e e tretshme. Titullimi me fundërrim përdoret për përcaktim të sasisë së kationeve dhe anioneve, ndërsa më së shpeshti për përcaktim të halogjenureve.

4. Metoda e kompleksometrisë. Kjo metodë bazohet në reaksionet gjatë të cilave formohen komponime komplekse stabile ndërmjet kationeve të metaleve dhe komponimeve organike. Titullimet kompleksometrike kanë zëvendësuar numër të madh përcaktimesh gravimetrike sepse janë shumë të shpejta. Për këto titullime përdoret tretësirë e kripës së dinatriumit me acid etendiamintetraacetik (kompleksioni III ose EDTA). Me titullimet kompleksometrike mund të përcaktohen sasi të kalciumit, magnezit, bakrit, zinkut, kobaltit etj.

Në volumetri ekzistojnë dy mënyra për përgatitjen e tretësirave standarde:

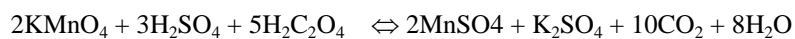
1. Tretësira standarde primare me përqendrim saktë të caktuar të substancës së tretur mund të përgatitet, nëse substanca që duhet të tretet i plotëson kushtet për atë qëllim. Substanca e tillë duhet që kimikisht të jetë e pastër, të jetë e tretshme në ujë, të mos jetë higroskopike, të mos jetë avulluese, të mos reagoj me komponentet e ajrit. Substancat e tilla në volumetri quhen substanca primare. Këta kushte i plotësojnë disa substanca: kromati i kaliumit ($K_2Cr_2O_7$), karbonati i natriumit (Na_2CO_3), klorati i kaliumit (KIO_3), bromati i kaliumit ($KBrO_3$), nitrati i argjendit ($AgNO_3$), kloruri i natriumit ($NaCl$), oksalati i natriumit ($Na_2C_2O_4$), acidi oksalik ($H_2C_2O_4$) etj.

2. Tretësira standarde sekondare përgatiten po që se nuk i plotëson kushtet e alrtërmendura kimike, përgatitet tretësirë me përqendrim afërsisht të saktë – tretësirë sekondare. Paralelisht me të përgatitet edhe tretësirë standarde prej substancës primare përkatëse. Pastaj, vëllim i caktuar prej tretësirës sekondare titullohet me tretësirë prej substancës primare. Në bazë të vëllimit të harxhuar për titullim prej tretësirës standarde dhe vëllimit të tretësirës sekondare, njihsohet përqendrimi i saktë i tretësirës sekondare.

Për kryerje me sukses të analizës volumetrike, si dhe për fitimin e rezultateve të sakta, zgjedhja e saktë e indikatorit përkatës ka rëndësi të madhe. Si indikatorë përdoren më tepër substancat: metiloranži, fenolftaleina, metili i kuq, bromtimoli blu (metoda e neutralizimit të acideve dhe bazave). Në kompleksometri më së shpeshti përdoren mureksidi dhe eriokromi i zi, në jodimetri përdoret niseshtja etj.

Rezultatet në analizën volumetrike, mund të shprehen në shumë mënyra: përmes përqendrimit të masës të substancës së analizuar në tretësira dhe përmes përqendrimit sasior të substancës së analizuar në tretësira. Për t'u bërë njehsimi, të nevojshme janë këta të dhëna: vëllimi dhe përqendrimi i tretësirës titulluese (tretësirës standarde), vëllimi i tretësirës së substancës së analizuar, si dhe raporti stekiometrik ndërmjet sasisë së substancës së analizuar dhe të substancës në tretësirën titulluese.

Shembull: Për përcaktimin e përqendrimit të $KMnO_4$, vëllim i caktuar prej kësaj tretësire titullohet me tretësirë standarde të acidit oksalik. Njëherë duhet të shënohet barazimi kimik i reaksionit. Fundi i reaksionit kuptohet me humbjen e ngjyrës vjollce.



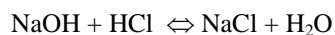
Të njohura janë:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \text{mol/dm}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = b \text{ dm}^3$$

$$V(\text{KMnO}_4) = c \text{ dm}^3$$

Përcaktimi i masës së hidroksidit të natriumit në tretësirë përcaktohet me titullim të tretësirës së acidit klorhidrik me përqendrim të njohur në prani të indikatorit metil oranzh. Nga vëllimi i harxhuar i tretësirës së HCl, njehsohet sasia e hidroksidit të natriumit në tretësirën e analizuar.



11 METODAT GRAVIMETRIKE

Analiza gravimetrike bazohet në fundërrimin e substancës së analizuar. Prej sasisë së komponimit të ndarë pastaj njehsohet masa e elementit apo komponimit të substancës së analizuar. Ndarja e substancës në gjendje të pastër në gravimetri mund të bëhet me metodën e avullimit dhe me metodën e fundërrimit.

Analiza gravimetrike me avullim. Me këtë mënyrë pjesa e përcaktuar e substancës së analizuar duhet të jetë avulluese apo të kalon në komponim avullues. Për këtë qëllim, matet masa e substancës së analizuar para avullimit dhe i matet mbetja pas avullimit të pjesës që lehtë avullohet. Me këtë metodë më së shpeshti analizohen: uji, dioksidi i karbonit dhe gazrat tjerë, si dhe uji te kristalohidratet (për shembull, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Analiza gravimetrike me fundërrim. Në tretësirë ujore nga substanca e analizuar veprohet me reagjentë përkatës i cili reagon me substancën e analizuar dhe fitohet fundërrinë me përbërje kimike të njohur dhe pak e tretshme në ujë. Prej masës së fituar të fundërrinës njehsohet masa e substancës së analizuar.

Për kryerje të suksesshme të analizës gravimetrike duhet të dihen bazat teorike të metodës, kushtet e fundërrimit dhe vetitë e fundërrinës. Çdo përcaktim në gravimetri përbëhet prej disa operacioneve, edhe atë: peshimi i provës për analizë, tretja e provës, fundërrim i substancës së analizuar, filtrim dhe larje të fundërrinës, tharje, djegie të letrës filtruese dhe kalcinim të fundërrinës, matje të fundërrinës dhe njehsim të përbërjes të substancës së analizuar në provën për analizë.

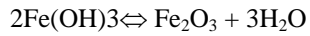
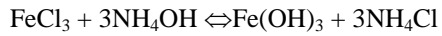


Figura 14. Peshorja analitike.

Për analiza gravimetrike perdoren enët kimike: gota laboratorike, hinka kuantitative (fig.1.33), letra filtruese, thupra prej qelqi dhe enët për kalcinim. Gjithashtu të nevojshme janë

edhe ena për matje, shishe-spërkatëse, havani me shtypës, eksikator, flakëdhënësi i Bunzenit, trekëndëshi i telit, masha metalike.

Përcaktimi gravimetrik i hekurit në formë të Fe_2O_3 arrihet me hidroksid amoni. Fundrrina e fituar, filtrohet përmes letrës filtruese, kalcinohet dhe matet në formë të Fe_2O_3 . Proqesi kimik zhvillohet sipas ekuacionit kimik:



Në tretësirën për analizë nuk guxon të ketë substanca tjera të cilat japin fundërrinë të patretshme me hidroksidin e amonit. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e kalcinojmë në furrë për kalcinim në $900-1000^\circ$, ai kalon në Fe_2O_3 .

12 METODAT INSTRUMENTALE TË ANALIZËS KIMIKE

Analiza kualitative dhe kuantitative mund të realizohet duke i shfrytëzuar edhe vetit fizike të substancës kimike. Të gjitha metodat bazohen në përcaktimin e një ose më shumë cilësive karakteristike të substancave. Klasifikimi i metodave është një punë shumë e ndërlikuar dhe varet prej shumë faktorëve. Në shumë disiplina shkencore (kimi, fizikë, biokimi) metodat mund të ndahen në disa baza, edhe atë sipas sasisë së substancës që analizohet, vetitë që maten dhe mënyrës si bëhet analiza. Në esencë të gjithë metodat mund të ndahen në disa grupe: kimike, fizike, fiziko-kimike, biologjike, biokimike dhe organoleptike.

Metodat fiziko-kimike bazohen në matjet e vetive fizike që kanë lidhje me përbërjen kimike. Këto metoda kanë disa përparësi në krahasim me metodat klasike, si këto që janë: ndjeshmëri dhe saktësi të lartë për rezultatet e fituara; shpejtësi e kryerjes së analizave; sasia minimale e provës (< 1 mg); koha relativisht e shkurtë kryerjes së analizave, veçanërisht i rëndësishëm në procesin e prodhimitarisë.

Me metodat fiziko-kimike zgjidhen shumë probleme strukturale, që nuk mund të zgjidhen me metodat kimike klasike. Kjo mundësohet nga zbatimi i instrumenteve përkatëse, prandaj edhe këto metoda quhen metoda instrumentale. Metodatat fiziko-kimike (instrumentale) që më shumë zbatohen janë: metodat spektroskopike (refraktometria, polarimetria, kolorimetria, spektromfotometria e absorbimit, spektrofotometria e emisionit, etj.); metodat elektroanalitike; metodat kromatografike.

Metodat spektroskopike bazohen në interaksionin ndërmjet substancave që analizohen dhe rrezatimit elektromagnetik. Metodatat elektroanalitike bazohen në vetitë elektrike të analitëve në tretësirë, si pjesë e qelulës elektrokimike. Metodatat kromatografike paraqesin procese të ndarjes së substancave varësisht nga vendndodhja e tyre ndërmjet fazës mobile (lëvizëse) dhe fazës stacionare (jo lëvizëse).

Spektrofotometria

Shumica e metodave instrumentale që përdoren për analizat e substancave janë metoda spektroskopike (optike). Këta në esencë bazohen në interaksionet e tyre ndërmjet molekulave, atomeve, ose të joneve nga substancat e caktuara dhe energjisë së rrezatimit elektromagnetik – drita. Dallojme dy grupe të analizave themelore spektroskopike, analiza spektroskopike e absorpsionit dhe emisionit. Analiza spektroskopike e absorpsionit bazohet në hulumtimin e llojit dhe sasisë së energjisë së rrezatimit të cilën substanca që analizohet e absorbon nga shuma e përgjithshme e energjisë së rrezatimit, substanca do të absorbojë vetëm ato frekuenca ose kuantë të energjisë, të cilat do të shkaktojnë ndryshime në gjendjen energjetike të atomit ose molekulës së substancës. Mundësia që të përcaktohet frekuenca e rrezatimit shfrytëzohet për të bërë analizën kimike kualitative, kurse përcaktimi i sasisë së energjisë së absorbuar shfrytëzohet për analizën kimike kuantitative. Analiza kimike spektroskopike e studion llojin dhe intensitetin e energjisë së rrezatimit të cilën e emiton substanca që analizohet. Ky emision i energjisë është rezultat i kalimit të atomit ose molekulës prej gjendjes së ngacmuar në gjendjen themelore energjetike. Në bazë të spektrit të emisionit karakteristik të substancës që hulumtohet mund të identifikohet (analiza kualitative), kurse përcaktimi kuantitativ bëhet në bazë të intensitetit të rrezatimit që emitohet.

Çdo valë elektromagnetik karakterizohet me tre madhësi: gjatësia valore (λ), largësia ndërmjet dy funksioneve valore të njëpasnjëshme minimum/maksimum frekuenca (ν), numër i

oscilimeve të valës elektromagnetike në sekondë(Hz); shpejtësia e përhapjes së valës elektromagnetike (c).

$$c = v \cdot \lambda$$

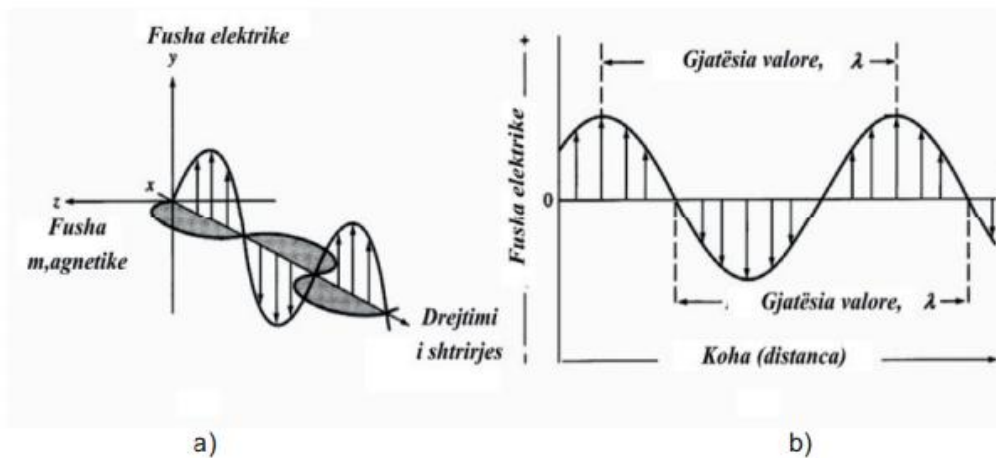


Figura 15. Vala elektromagnetike.

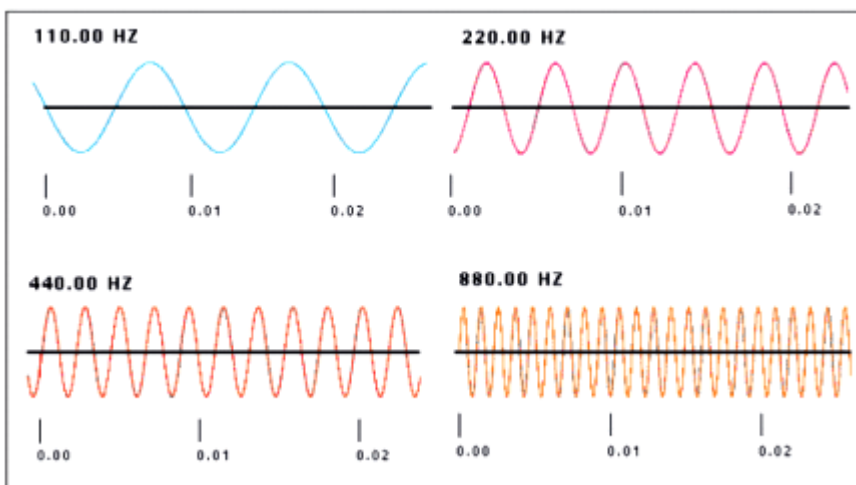


Figura 16. Vala elektromagnetike me madhësitë: gjatësia valore, frekuenca dhe shpejtësia e valës.

Natyrë valore e dritë mundëson që energjia e rrezatimit të përhapet nëpër hapësirën në formë të valëve elektromagnetike. Natyrë korpuskulare e dritës e karakterizon natyrën kuantike të saj sipas cilës drita paraqet shumë të kuantëve elementare (fotoneve) të energjisë. Çdo kuant ka një sasi të caktuar të energjisë të rregulluar ma barazimin:

$$E = h \cdot \nu$$

h – konstanta e Planck-ut, 6.626×10^{-34} Js

Prej barazimit të sipërm mund të përfundohet se energjia e fotonit është në proporcion të zhdrejtë me gjatësinë valore të dritës monokromatike. Proceset e absorpsionit dhe të emisionit të energjisë së rrezatimit janë procese të kuantit që bëhen në porcione të caktuara ose kuate të energjisë. Frekuenca, shpejtësia dhe gjatësia valore e rrezatimit elektromagnetik varen prej natyrës së ambientit ku bëhet përhapja e rrezatimit. Spektri elektromagnetik paraqet vargun e rrezatimit (radiovalët, mikrovalët, drita infra e kuqe (IR), drita që shihet (VIS), drita ultraviolete (UV), rrezet -X- dhe rrezet gama), të renditura sipas gjatësive valore/frekuencave. Çdo vije spektrale i përgjigjet një kalimi të dhënë energjetik. Drita që shihet është vetëm një pjesë e vogël e spektrit (ylberi).

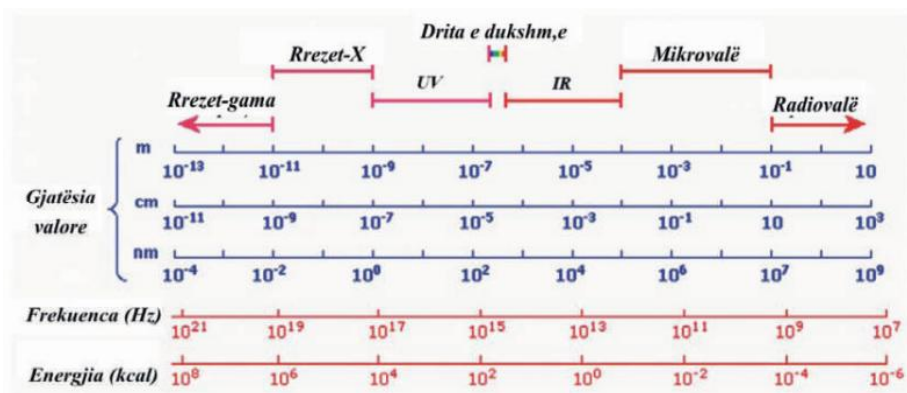


Figura 17. Spektri elektromagnetik me regjonet perkatese.

Ne spektroskopinë e absorpsionit kuantitativ përdoret drita monokromatike. Kjo dritë karakterizohet me gjatësinë valore saktësisht të caktuar ose frekuencë. Drita monokromatike fitohet nga shpërbërja e dritës me sisteme të ndryshme disperzuese, të quajtura monokromatorë, siç janë prizmat të rrejtat e difraksionit.

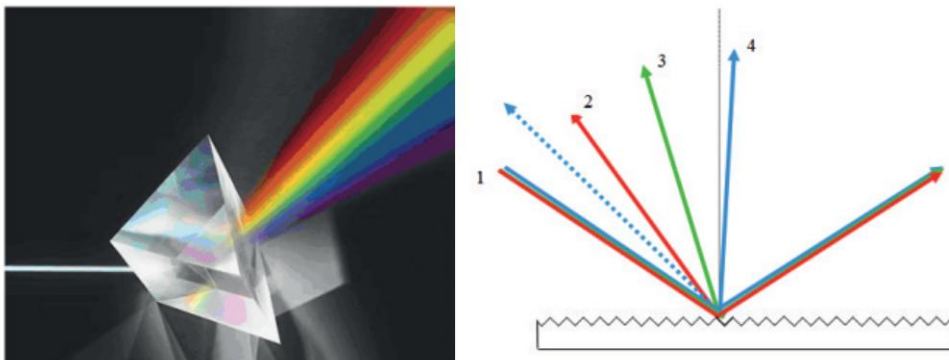


Figura 18. Drita monokromatike e fituar me prizme dhe rrejtë difraksionale.

Procesi i absorbimit të energjisë vlerësohet me matjet e intensitetit të dritës hyrëse (I_0) dhe intensitetit të dritës dalëse (I_p). Nëse ndodhin ndryshime në gjendjen energjetike të atomit (molekulës), intensiteti I dritës dalëse do të zvogëlohet si rezultat i absorbimit të një pjese të rrezatimit nga ana e substancës që analizohet.

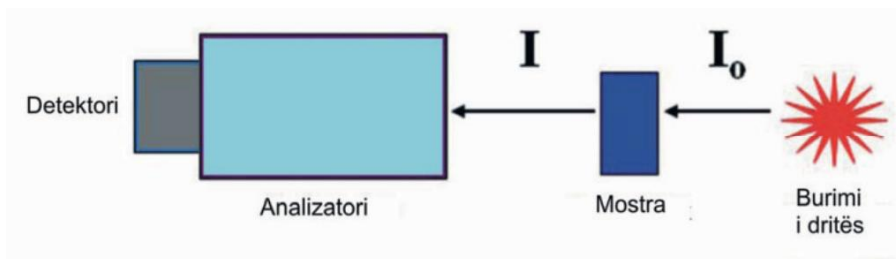


Figura 19. Skema e spektrometrit me pjesët e saj.

Drita dalëse (përshkuese) sipas terminologjisë definohet si Transparenca, është pjesë e dritës që ka mbetur e pa absorbuar nga substanca e provës. Transparenca është raporti i intensitetit të dritës kaluese dhe intensitetit të dritës hyrëse.

$$T = I/I_0 \text{ ose shprehur në përqindje } \%T = (I/I_0) \times 100$$

Nëse intensiteti i dritës së lëshuar është e barabartë me intensitetin e dritës hyrëse ($I_p=I_0$), atëherë transparenca do të jetë maksimale (100 %), që dmth se e gjithë energjia e dritës hyrëse do të kalojë nëpër provën. Nëse intensiteti i dritës së lëshuar është minimal ($I_0=0$), atëherë edhe transparenca do të jetë po ashtu minimal (0%), që dmth se e gjithë energjia e dritës hyrëse, absorbohet nga ana e provës. Termi absorbancë (A) ka të bëjë me absorbimin e dritës hyrëse nga tretësira:

$$\text{Absorbimi (\%)} = [(I_0 - I) / I_0]$$

Termi spektroskopik absorbancë shprehet:

$$A = -\log (I/I_0)$$

Ligji i Lamber-Ber-it

Spektroskopia e absorbimit bazohet në ligjin e Lamber-Ber-it (Lamber-Beer) që thotë se: zvogëlimi i intensitetit të dritës dalëse (I_d) nëpër tretësirën është proporcional me trashësinë e shtresës së tretësirës (l) (rrugën optike) dhe përqendrimit të tretësirës (c) së substancës që analizohet. Ky ligj mund të zbatohet vetëm për tretësirat e holluara dhe kur përdoret drita monokromatike.

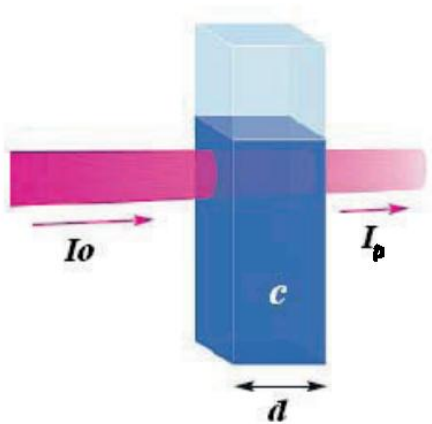


Figura 20. Kalimi i dritës me intensitet I_0 nëpër tretësirën me trashësi d dhe përqendrim c .

Sasia e dritës së absorbuar tregohet me absorbansën:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Legjenda:

I_0 – intensiteti i rrymës hyrëse,

I – intensitet,

i I rrymes dalëse,

k – koeficienti i absorpsionit (ose indeksi i absorpsionit), varet prej gjatësisë valore të dritës dhe natyra e ambientet ku kalon

c – përqëndrimi i tretësirës

d – dendësia e shtresës (ose gjatësia e rrugës optike)

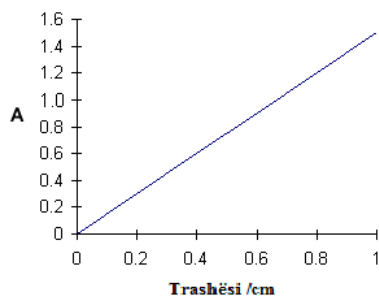
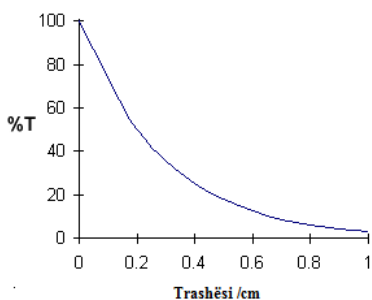


Figura 21. Varshmëria e transparencës (%) dhe absorbancës (A) nga trashësia e tretësirës (d), ligji i Lambert-it.

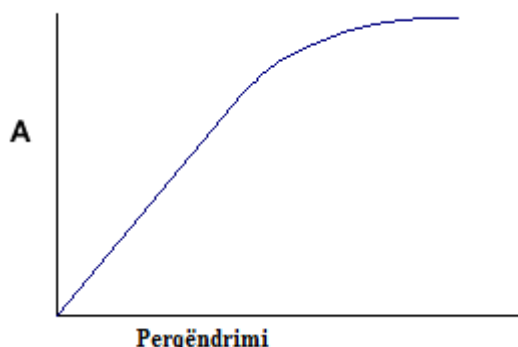


Figura 22. Varshmëria e absorbancës (A) nga perqëndrimi i tretësirës (c), ligji i Beer-it.

Ndryshimi i intensitetit të dritës pas absorpsionit të rrezatimit elektromagnetik, matet me spektrofotometër. Fotometri përbëhen nga: burimet e rrezatimit (llampa e deuteriumit për zonën ultraviolete dhe llampa e volframit për zonën VIS), monokromatori (filtër me ngjyrë, prizma dhe rrjetat e difraksionit), pjesët optike, kivetat prej kuarci ose plastike dhe detektori. Instrumentet me filterë quhen fotometër, kurse instrumentet me prizmë ose rrjetat fraksioni quhen spektrofotometetër. Spektrofometri UV/VIS regjistron absorbansën ose transparencën në gjatësi vale prej 200-900 nm. Metoda bazohet në matjen e intensitetit të dritës së apsorbuar, përkatësisht të dritës që ka kaluar. Me spektrofotometrin VIS mund të përcaktohet spektri i absorpsionit për një substancë të panjohur.

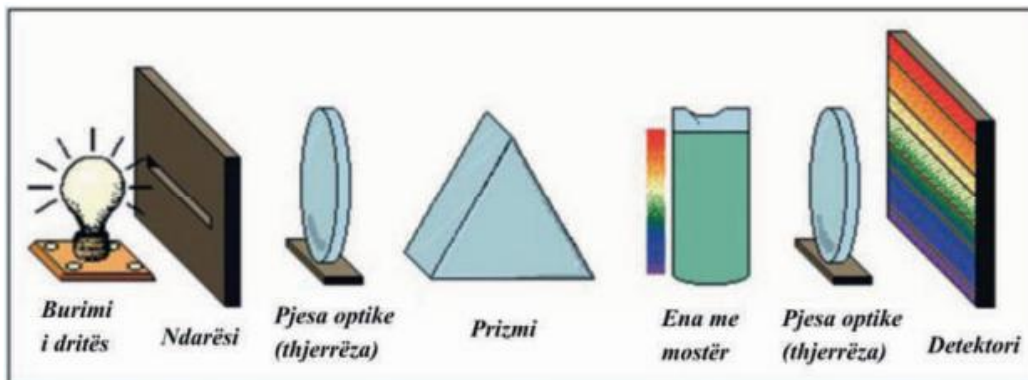


Figura 23. Skema e një spektrofotometri.

Sot në përdorim gjenden një numër i madh instrumentesh të llojeve të ndryshme që mund të përdoren në mënyrë alternative për matjen edhe në regjionin UV dhe VIS të spektrit.

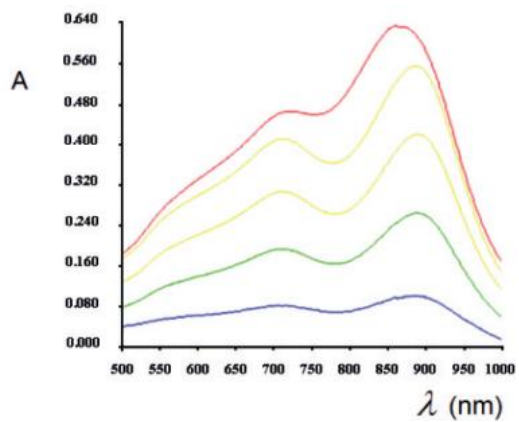


Figura 24. Spektri i absorbimit në regjionin VIS për jonet fosfate.

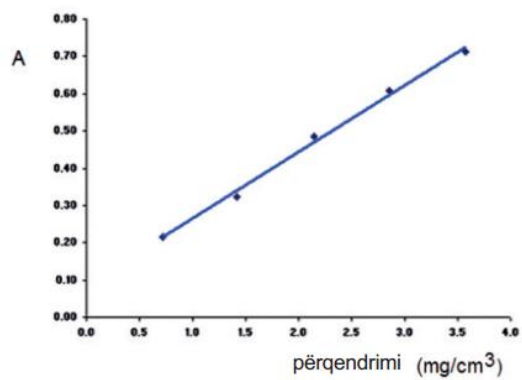


Figura 25. Absorbansa në varshmëri nga përqendrimi i tretësirës.