

Neravnotežni procesi u elektrolitima

Migracija

Gradijenti kao uzroci prenosa mase

- Prenos mase u elektrolitima posledica je dejstva nekog od sledeća tri gradijenta kao uzroka neravnoteže

(i) Gradijent električnog potencijala, $d\phi/dx$ **MIGRACIJA**

(ii) Gradijent koncentracije, dc/dx $\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{a} \cdot \frac{da}{dx} \neq 0$ **DIFUZIJA**

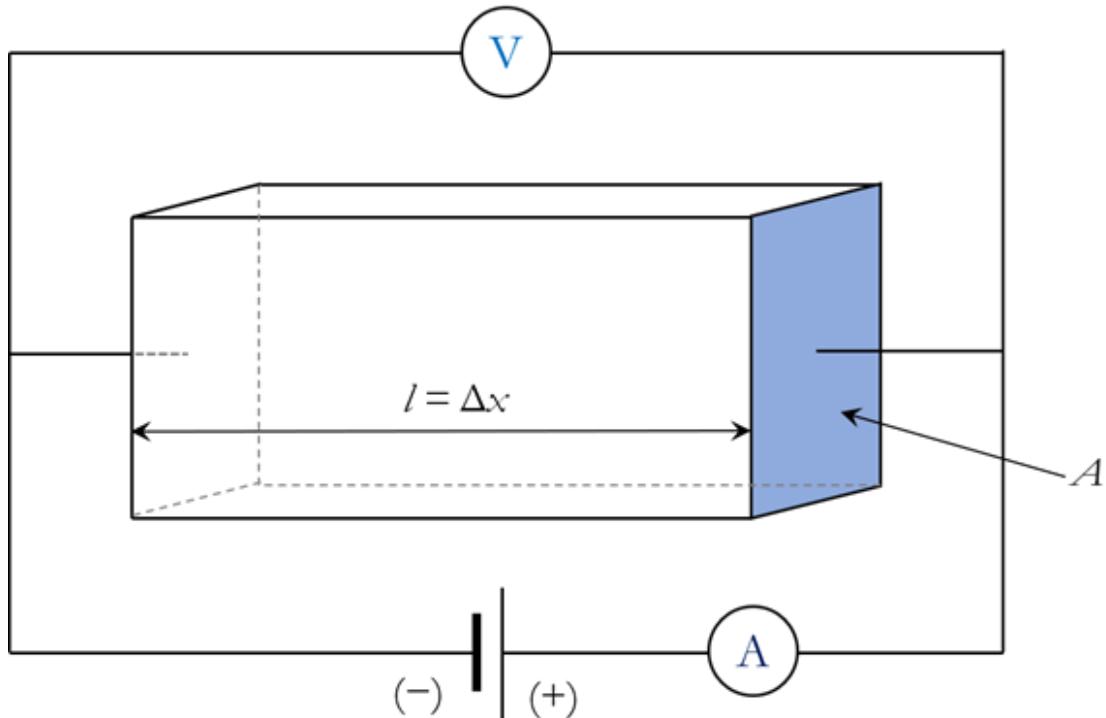
(iii) Gradijent brzine, $d\nu/dx$ **KONVEKCIJA**

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$$

FLUKS [mol m⁻² s⁻¹]

Prenos mase pod uticajem električnog polja

voltmetar → pad potencijala $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = U$, napon)



ampermetar → jačina struje I

$$\frac{\Delta\phi}{I} = R = \rho \cdot \frac{\ell}{A}$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{\ell}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{A} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta\phi} = j \cdot \frac{\Delta x}{\Delta\phi}$$

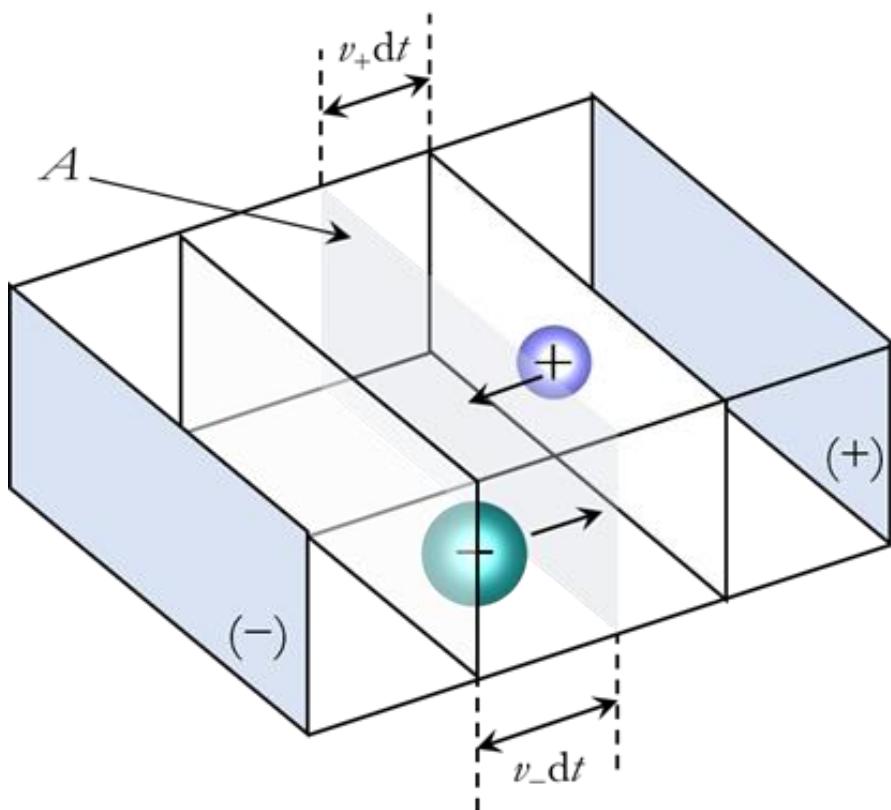
$$\kappa = \frac{j}{\frac{\Delta\phi}{\Delta x}} \quad \text{Specifična provodljivost}$$

Prenos mase pod uticajem električnog polja

Specifična električna provodljivost različitih klasa materijala, izražena, radi poređenja, u dve vrste jedinica, $[\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}]$ i $[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$.

| materijal | $\kappa / \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ | $\kappa / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------------|--|
| metali | $3 \times 10^4 - 10^8$ | $3 \times 10^2 - 10^6$ |
| poluprovodnici | do 3×10^4 | do 3×10^2 |
| elektroliti | do 10^3 | do 10 |
| izolatori | do 10^{-10} | do 10^{-12} |

Zavisnost specifične električne provodljivosti elektrolita od koncentracije

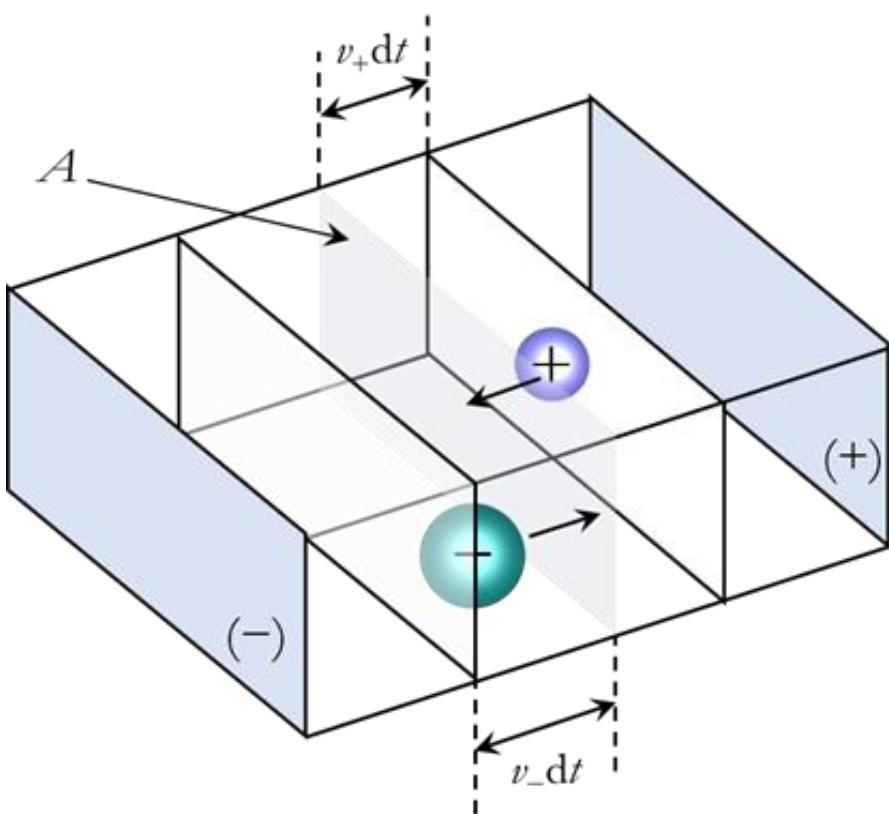


$$dn_+ = C_+ A v_+ dt$$
$$dn_- = C_- A v_- dt$$

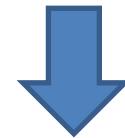
$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- = \frac{dq_+}{dt} + \frac{dq_-}{dt} \\ &= |z_+| F \frac{dn_+}{dt} + |z_-| F \frac{dn_-}{dt} \end{aligned}$$

$$I = |z_+| F C_+ A v_+ + |z_-| F C_- A v_-$$

Zavisnost specifične električne provodljivosti elektrolita od koncentracije



$$I = |z_+|FC_+Av_+ + |z_-|FC_-Av_-$$

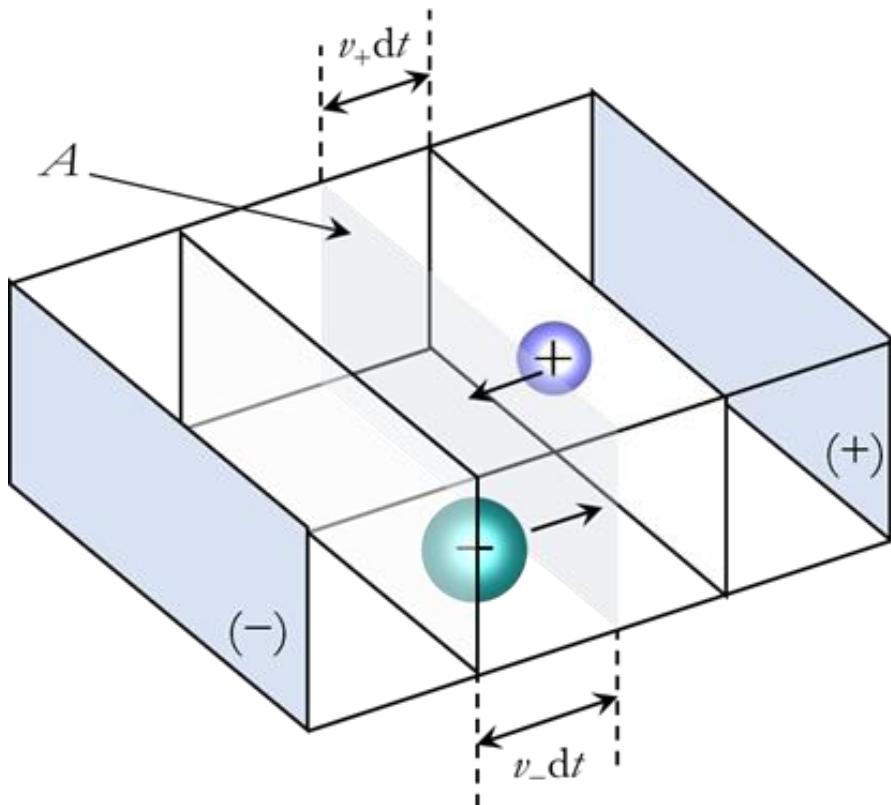


$$\frac{1}{\Delta\phi} \frac{I}{A} = |z_+|FC_+ \frac{v_+}{\Delta\phi} + |z_-|FC_- \frac{v_-}{\Delta\phi}$$

$$u_i = \frac{v_i}{\Delta\phi} \frac{\Delta\phi}{\Delta x}$$

jonska
pokretljivost

Zavisnost specifične električne provodljivosti elektrolita od koncentracije



$$\kappa = |z_+|FC_+u_+ + |z_-|FC_-u_-$$



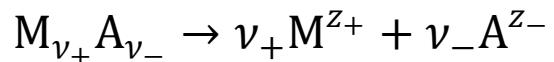
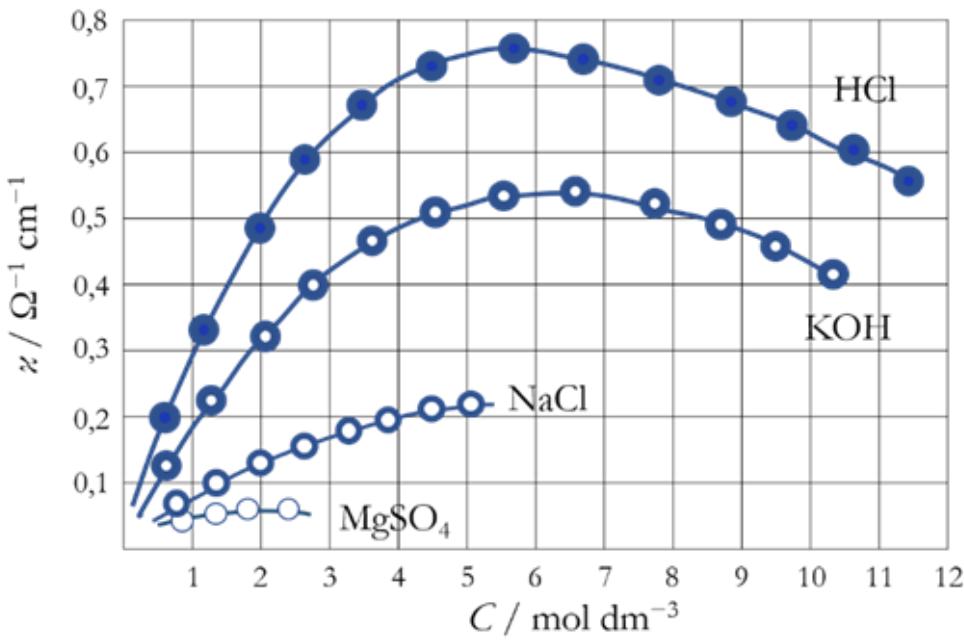
$$\kappa = \sum_i \kappa_i$$



$$\kappa_i = |z_i|FC_iu_i$$

Kako specifična provodljivost
zavisi od koncentracije
elektrolita?

Zavisnost specifične električne provodljivosti elektrolita od koncentracije



slabi elektroliti

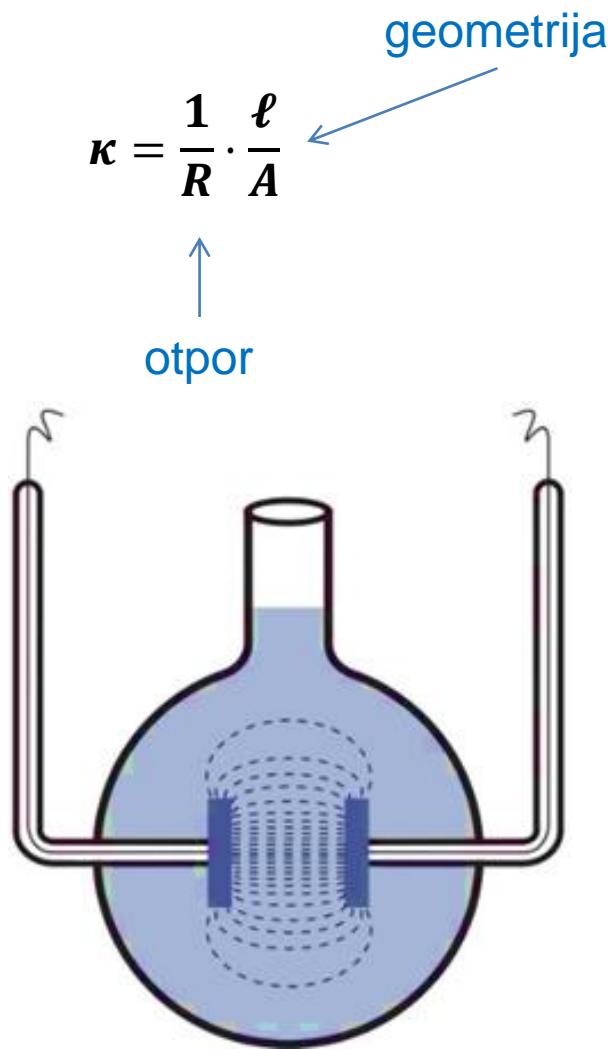
$$\begin{aligned}\kappa &= F\alpha C(u_+ + u_-) \\ \kappa &= F\alpha C(\nu_+ |z_+|u_+ + \nu_- |z_-|u_-) \\ \kappa &= F\alpha C\nu_i |z_i|(u_+ + u_-)\end{aligned}$$

jaki elektroliti

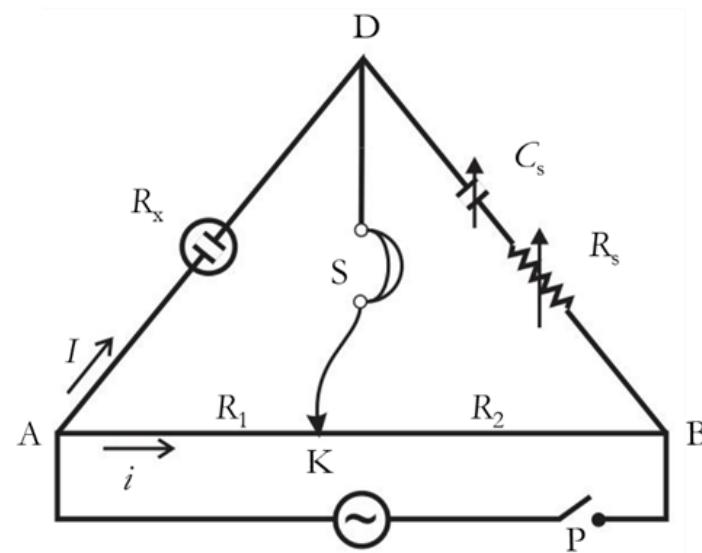
$$\begin{aligned}\kappa &= FC(\nu_+ |z_+|u_+ + \nu_- |z_-|u_-) \\ \kappa &= FC\nu_i |z_i|(u_+ + u_-) \\ \left(\frac{d\kappa}{dC} \right)_{C=0} &= F|z_i|\nu_i(u_+^0 + u_-^0)\end{aligned}$$

pokretljivosti jona pri beskonačnom razblaženju

Uredaj za merenje specifične električne provodljivosti



1. Merenje otpora

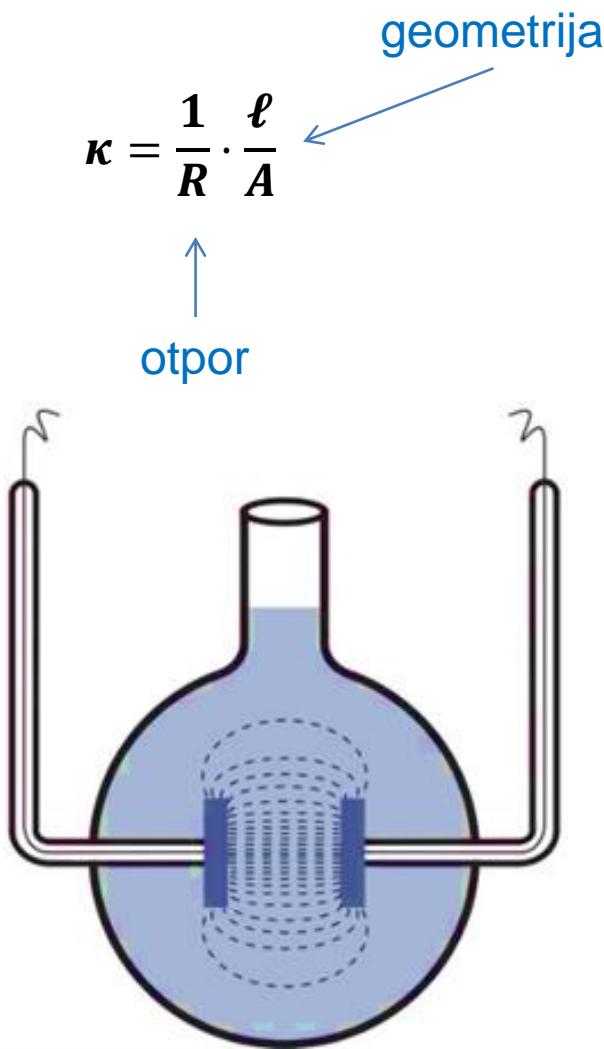


$$IR_x = iR_1 \text{ i } IR_s = iR_2$$

$$R_x = R_s \frac{R_1}{R_2}$$

Zašto naizmenična struja? Kako smanjiti C_{dl} ?

Uredaj za merenje specifične električne provodljivosti



geometrija

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A}$$

otpor

2. Problem geometrije

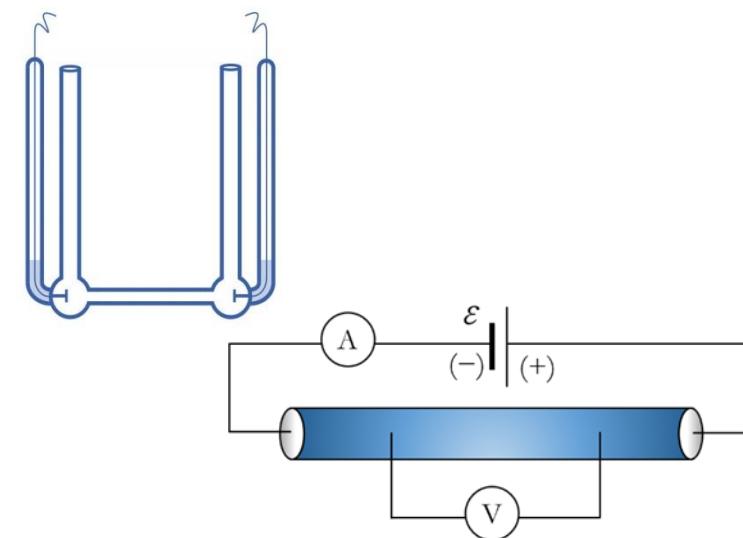
$$\kappa_s R_s = \frac{l}{A} = c$$

OPCIJA 1

$$\kappa_x = \frac{c}{R_x}$$

konstanta
konduktometrijske
ćelije

OPCIJA 2



Prenosne osobine jona

Definicija prenosnog broja

Zbog različitih poluprečnika i naelektrisanja, kao i zbog različitih energija međudejstava sa okolinom, katjoni i anjoni, u opštem slučaju, različito učestvuju u prenošenju struje kroz elektrolit.

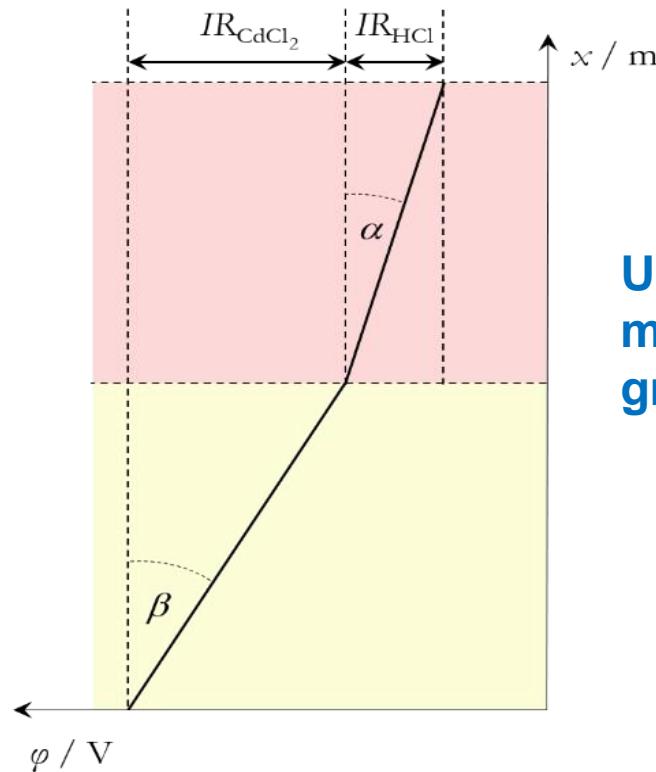
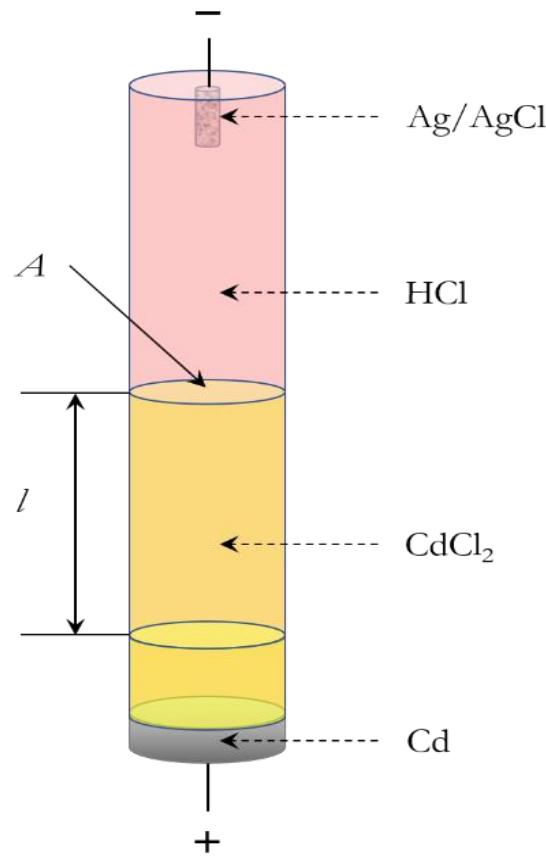
Prenosni broj definiše se kao količnik količine naelektrisanja prenete datom jonskom vrstom i ukupne količine naelektrisnja prenete kroz elektrolit.

$$t_+ = \frac{q_+}{\sum q_i}$$
$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{\kappa_+}{\kappa}$$
$$t_+ = \frac{CF\nu_+ |z_+| u_+}{\kappa}$$

$$t_- = \frac{CF\nu_- |z_-| u_-}{\kappa}$$
$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$
$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$
$$\sum t_i = 1$$

Merenje prenosnih brojeva

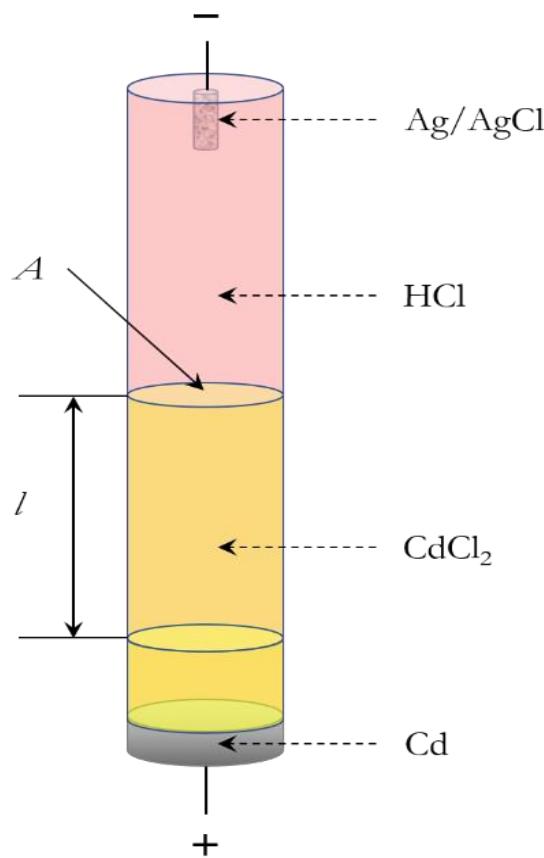
Metoda pokretne granice



**Uslovi za primenu
metode i oštrinu
granice**

Merenje prenosnih brojeva

Metoda pokretne granice



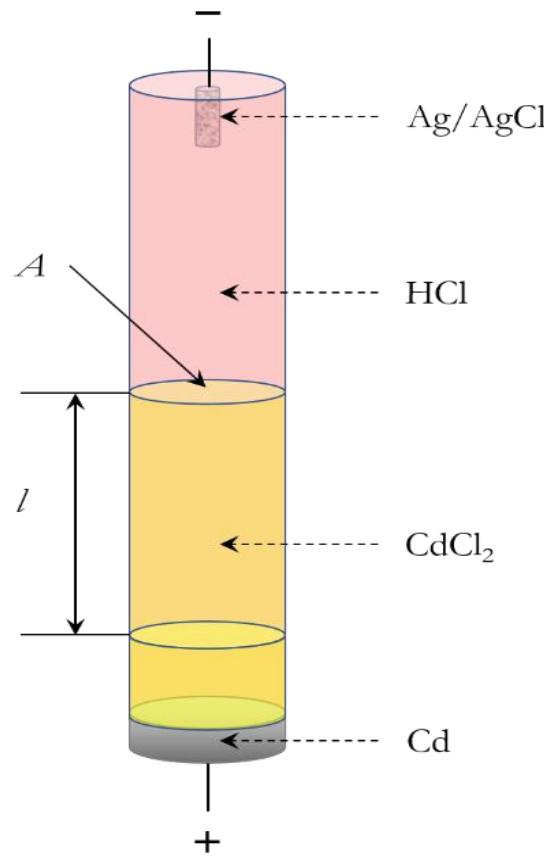
Za posmatrano vreme t zapremina nastalog rastvora CdCl_2 je $V = l \times A$. Ako je njegova koncentracija C_{CdCl_2} , broj molova CdCl_2 prenet kroz presek koji odgovara donjoj oznaci je $n = C_{\text{CdCl}_2} \times l \times A$.

$$t_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{2FC_{\text{CdCl}_2}\ell A}{It} = \frac{2FC_{\text{CdCl}_2}A}{I} \nu$$

$$t_{\text{H}^+} = \frac{FC_{\text{HCl}}\ell A}{It} = \frac{FC_{\text{HCl}}A}{I} \nu$$

Merenje prenosnih brojeva

Metoda pokretne granice



$$\frac{u_i}{v_i} = \frac{\kappa}{j} = \frac{\kappa}{I} A$$
$$u_i = \frac{\kappa}{j} v_i$$

$$u_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{\kappa_{\text{CdCl}_2} A}{I} v$$

$$u_{\text{H}^+} = \frac{\kappa_{\text{HCl}} A}{I} v$$

Merenje prenosnih brojeva

Prenosni brojevi **katjona** (t_+) u vodenim rastvorima na 25 °C u zavisnosti od koncentracije, transportni broj anjona je $1-t_+$.

| Elektrolit | C / mol dm ⁻³ | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|
| | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 |
| HCl | 0,8251 | 0,8292 | 0,8314 | 0,8337 |
| NaCl | 0,3918 | 0,3876 | 0,3854 | 0,3821 |
| KCl | 0,4902 | 0,4899 | 0,4898 | 0,4894 |
| NH ₄ Cl | 0,4907 | 0,4905 | 0,4907 | 0,4911 |
| KNO ₃ | 0,5084 | 0,5093 | 0,5103 | 0,5120 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,3848 | 0,3829 | 0,3828 | 0,3828 |
| K ₂ SO ₄ | 0,4829 | 0,4870 | 0,4890 | 0,4910 |

Molarna provodljivost elektrolita - definicija

Molarna provodljivost (λ) jonskog jedinjenja definiše se kao odnos specifične provodljivosti (κ) i koncentracije (C):

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \quad [\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

Molarna provodljivost brojno je jednaka recipročnoj vrednosti električnog otpora zapremeine rastvora u kojoj se nalazi 1 mol rastvorene elektrolitičke komponente, kad je elektrolit smešten između paralelnih elektroda odgovarajuće površine na jediničnom međusobnom odstojanju.

Molarna provodljivost elektrolita - definicija

Primer izračunavanja molarne provodljivosti

Zadatak: Izračunati molarnu provodljivost rastvora NaCl koncentracije 0,1 mol dm⁻³ čija je specifična provodljivost 1,667 Ω⁻¹ m⁻¹ (0,01667 Ω⁻¹ cm⁻¹).

Rešenje: Deljenjem specifične provodljivosti sa koncentracijom dobija se:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \frac{1,667 \Omega^{-1} m^{-1}}{0,1 \text{ mol dm}^{-3} \times 1000} = 0,01667 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

U ovoj jednačini koncentracija je pomnožena sa 1000, da bi bila izražena u jedinicama [mol m⁻³].

U praksi se molarna provodljivost često izražava i u dimenzijama [Ω⁻¹ cm² mol⁻¹]. Ove dimenzije dobijaju se ako se specifična provodljivost izrazi u [Ω⁻¹ cm⁻¹], a koncentracija u [mol cm⁻³]. Stoga, molarna provodljivost ispitvanog elektrolita je 166,7 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. Upoređivanjem ovih rezultata vidi se da se prelazak iz jedinica [Ω⁻¹ m² mol⁻¹] u jedinice [Ω⁻¹ cm² mol⁻¹] ostvaruje množenjem sa 10⁴.

Molarna provodljivost elektrolita - definicija

$$\frac{\kappa}{C} = \lambda = F\nu_+|z_+|u_+ + F\nu_-|z_-|u_-$$
$$\lambda = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$$
$$\lambda_+ = F|z_+|u_+$$
$$\lambda_- = F|z_-|u_-$$

Veza sa prenosnim brojevima

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\nu_+\lambda_+}{\lambda}$$

$$\lambda_+ = \frac{1}{\nu_+} t_+ \lambda$$

$$\lambda_- = \frac{1}{\nu_-} t_- \lambda$$

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

Specifične i molarne provodljivosti vodenih rastvora KCl na 25 °C

| $C / \text{mol m}^{-3}$ | $\kappa / \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ | $\lambda / \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------|--------------------------------------|--|
| 10^3 | 11,19 | 0,01119 |
| 10^2 | 1,289 | 0,01289 |
| 10 | 0,1413 | 0,01413 |
| 1 | 0,01269 | 0,01469 |
| 10^{-1} | 0,001489 | 0,01489 |

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

Molarne provodljivosti ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) vodenih rastvora nekih elektrolita na 25°C. Prvi red predstavlja molarnu provodljivost pri beskonačnom razblaženju ($C \rightarrow 0$).

| C / mol dm ⁻³ | $\lambda / \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ | | | | | CH_3COOH |
|--------------------------|--|--------|--------|---------------------------|--|--------------------------|
| | NaCl | NaI | HCl | CH_3COONa | | |
| 0,0000 | 0,0126 | 0,0127 | 0,0426 | 0,0091 | | 0,0390 |
| 0,0005 | 0,0124 | 0,0125 | 0,0423 | 0,0089 | | 0,00677 |
| 0,001 | 0,01237 | 0,0124 | 0,0421 | 0,00885 | | 0,00492 |
| 0,005 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0416 | 0,00857 | | 0,00229 |
| 0,010 | 0,0118 | 0,0119 | 0,0407 | 0,0084 | | 0,00163 |

Molarna provodljivost, uopšte uzev, **raste sa smanjenjem koncentracije**.

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

a) Slabi elektroliti

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = F(\nu_+ |z_+| u_+^0 + \nu_- |z_-| u_-^0)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

$$\lambda_0 = F(\nu_+ |z_+| u_+^0 + \nu_- |z_-| u_-^0)$$

molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{C - [M^+]}$$

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

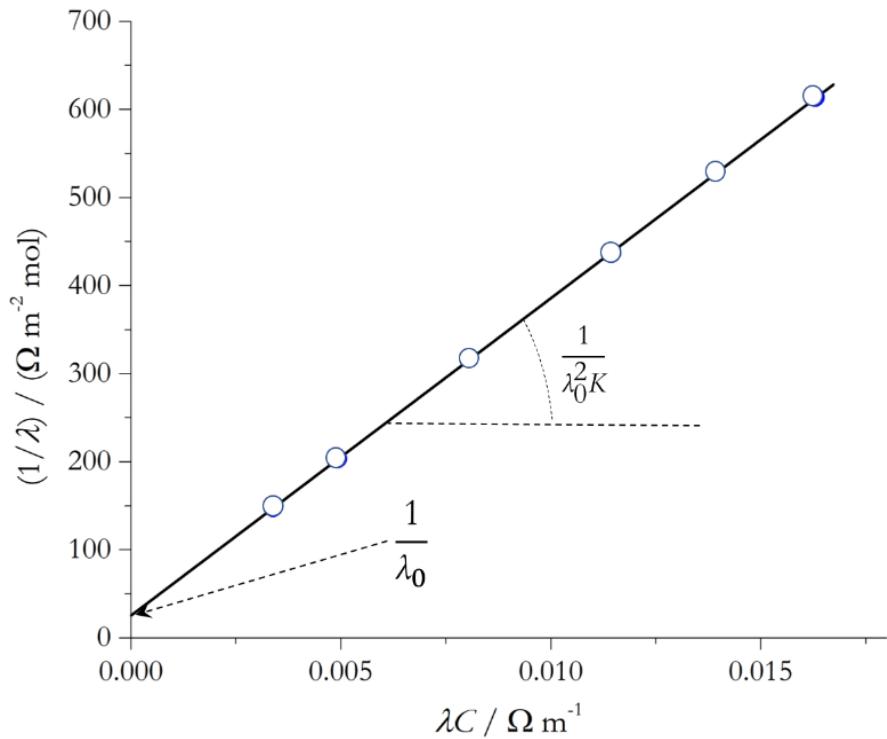
a) Slabi elektroliti

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$K \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 C$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_0^2 K} \cdot C \lambda$$

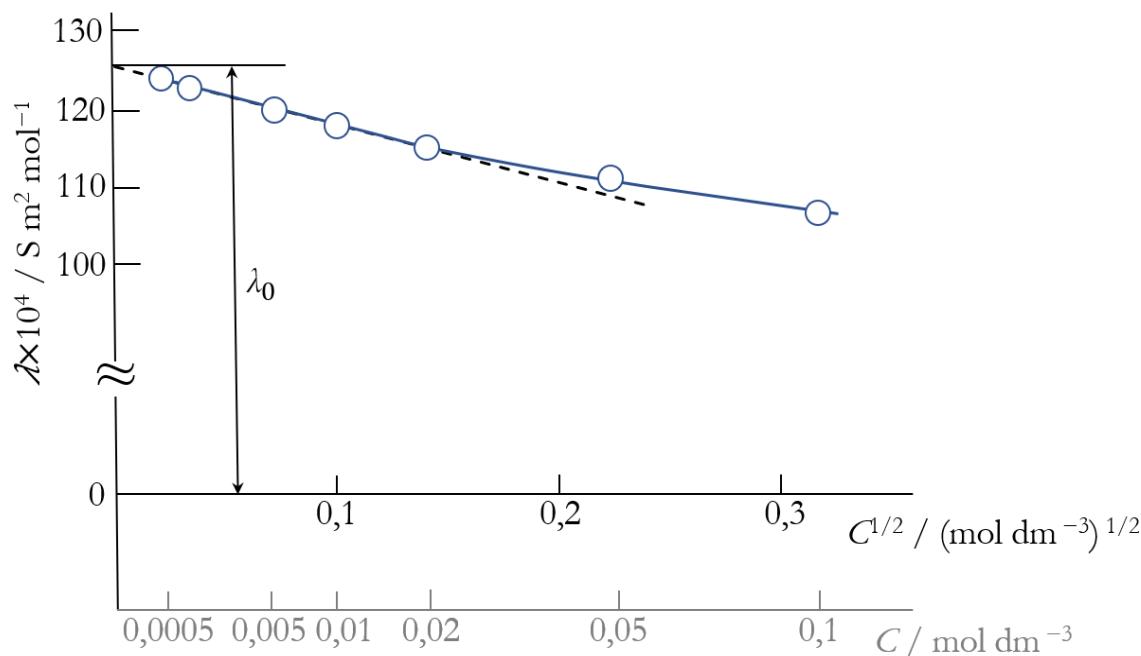
Ostvaldov zakon razblaženja



Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti

$$\lambda = \lambda_0 - b \sqrt{C} \quad \text{pravilo drugog korena (Kolraušev zakon)}$$



Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti

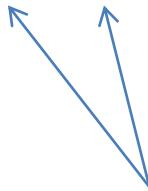
$$\nu_+ = \nu_- = 1$$

$$\lambda = F[\nu_+|z_+|u_+ + \nu_-|z_-|u_-]$$

$$\lambda_0 = F[\nu_+|z_+|u_+^0 + \nu_-|z_-|u_-^0]$$

$$\lambda_0 = F|z_+|u_+^0 + F|z_-|u_-^0$$

$$\lambda = F|z_+|\left(u_+^0 - u_+^{ef} - u_+^r\right) + F|z_-|\left(u_-^0 - u_-^{ef} - u_-^r\right)$$



Elektroforetski i relaksacioni uticaji

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti

$$\lambda = F|z_+|(u_+^0 - u_+^{ef} - u_+^r) + F|z_-|(u_-^0 - u_-^{ef} - u_-^r)$$

$$\lambda = [F|z_+|u_+^0 + F|z_-|u_-^0] - [F|z_+|u_+^{ef} + F|z_-|u_-^{ef}] - [F|z_+|u_+^r + F|z_-|u_-^r]$$

$$\lambda = \lambda_0 - (\lambda^{ef} + \lambda^r)$$

Elektroforetski uticaj

$$F_q = F_\eta$$

$$z_i e \frac{d\phi}{dx} = 6\pi\eta r_i v$$

$$z_i e = 6\pi\eta r_i u_i^{ef}$$

$$u_i^{ef} = \frac{z_i e}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}} z^2 C$$

za radijus jona uzmemos debajevsko rastojanje, r_D ,

$$I = \sum_i \frac{1}{2} z_i^2 C = z^2 C$$

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti

Elektroforetski uticaj

$$u_i^{ef} = \frac{z_i e}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}} z^2 C$$

$$u^{ef} = \frac{z^2 e F}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda^{ef} = \frac{z^3 e F}{3\pi\eta} \cdot \left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}} = A \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda^r = \left[\frac{fz^3 e F}{24\pi\varepsilon RT} \left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \right] C^{\frac{1}{2}} = B \cdot \lambda_0 \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti

Elektroforetski uticaj

$$\lambda = \lambda_0 - \left[\underbrace{\frac{z^3 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}}}_{A} + \underbrace{\frac{f z^3 e F}{24\pi\varepsilon R T} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0}_{B} \right] C^{\frac{1}{2}}$$

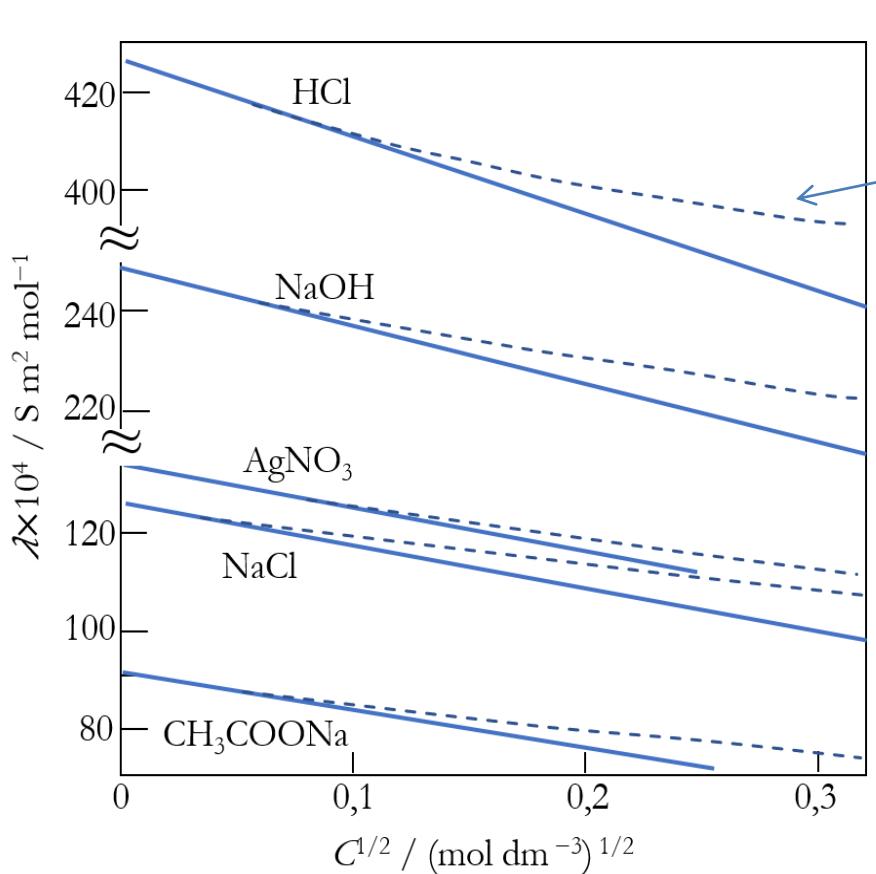
Debaj-Hikel-Onzagerova jednačina

Koeficijenti Debaj-Hikel-Onzagerove jednačine za elektrolite tipa 1-1 na 25 °C

| Rastvarač | A / S cm ² mol ⁻¹ M ^{-1/2} | B / M ^{-1/2} |
|-----------|---|-----------------------|
| Voda | 60,2 | 0,229 |
| Metanol | 156,1 | 0,923 |
| Propanol | 32,8 | 1,63 |

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

b) Jaki elektroliti



$$\lambda = \lambda_0 - bC^{\frac{1}{2}} + cC$$

Pozitivna odstupanja pri visokim koncentracijama

Zavisnost provodljivosti od temperature, radijusa jona, viskoznosti sredine i prirode elektrolita

a) Zavisnost provodljivosti od temperature

$$\lambda = \lambda_T \left(1 + \alpha \Delta T + \beta (\Delta T^2) \right)$$

$$\lambda = A e^{-\frac{E_\lambda}{RT}}$$

b) Zavisnost provodljivosti od kristalografskog radijusa jona

$$z_i e = 6\pi r_i \eta u_i$$
$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi \eta r_i}$$

Zavisnost provodljivosti od temperature, radijusa jona, viskoznosti sredine i prirode elektrolita

b) Zavisnost provodljivosti od kristalografskog radijusa jona

Pokretljivosti jona u vodenim rastvorima na 25 °C u zavisnosti od kristalografskog radijusa (r_i) i radijusa hidratisanog jona ($r_{i,hid}$)

| jon | r_i / nm | $r_{i,hid}$ / nm | u^0 / $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ |
|------------------------|------------|------------------|--|
| H_3O^+ | 0,133 | 0,280 | $3,625 \times 10^{-7}$ |
| Li^+ | 0,06 | 0,382 | $4,01 \times 10^{-8}$ |
| Na^+ | 0,095 | 0,352 | $5,193 \times 10^{-8}$ |
| K^+ | 0,133 | 0,331 | $7,62 \times 10^{-8}$ |
| NH_4^+ | 0,148 | 0,331 | $7,61 \times 10^{-8}$ |
| Cl^- | 0,181 | 0,332 | $7,91 \times 10^{-8}$ |
| OH^- | 0,176 | 0,300 | $2,05 \times 10^{-7}$ |

Zavisnost provodljivosti od temperature, radijusa jona, viskoznosti sredine i prirode elektrolita

c) Zavisnost provodljivosti od viskoznosti sredine

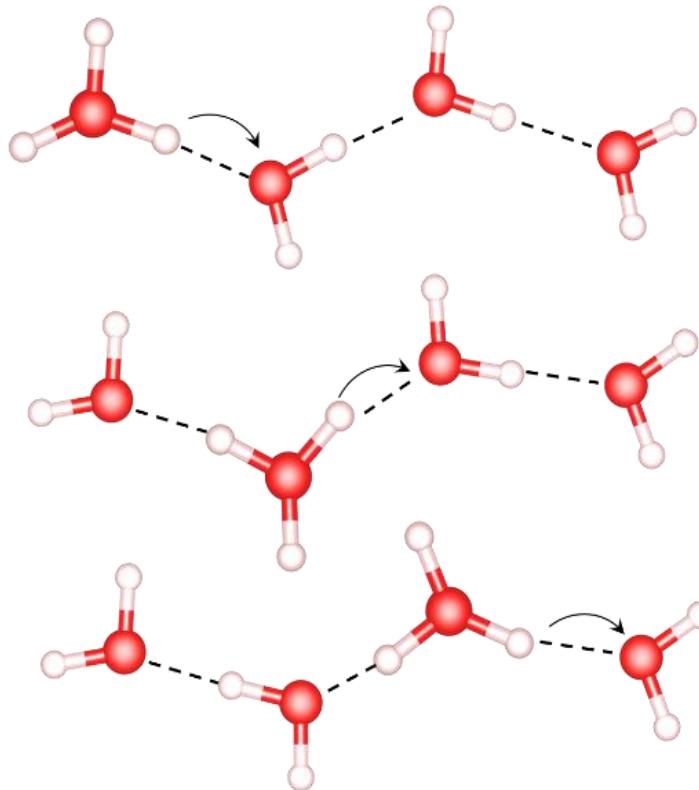
$$\lambda_i = F|z_i|u_i = \frac{F{z_i}^2 e}{6\pi\eta r_i}$$
$$\lambda \cdot \eta = \text{const.}$$

Ova jednačina zove se **Valdenovo pravilo** i uglavnom se potvrđuje u praksi.

Zavisnost provodljivosti od temperature, radijusa jona, viskoznosti sredine i prirode elektrolita

d) Anomalna provodljivost vodenih rastvora kiselina i baza

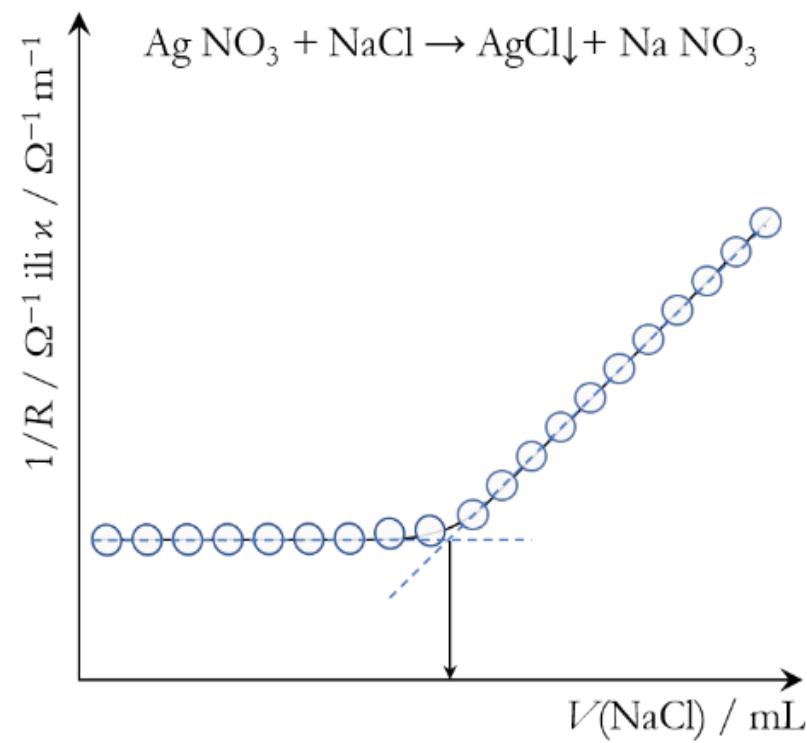
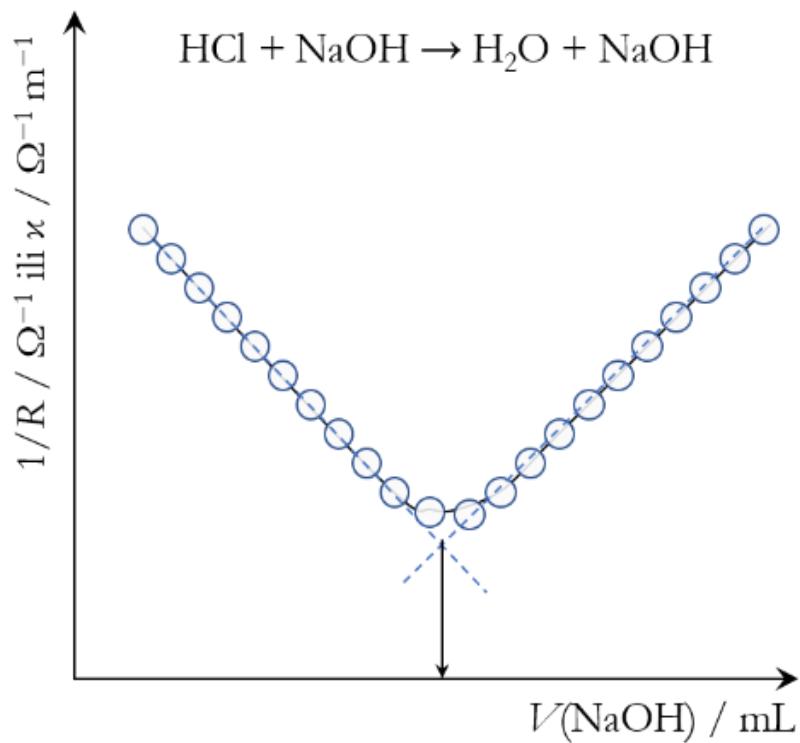
Štafetni mehanizam
kretanja H^+ jona kroz
vodeni rastvor
(Grotus mehanizam
ili **strukturna**
difuzija)



Primena konduktometrije

a) Primena u analitičke svrhe

konduktometrijske titracije



Primena konduktometrije

b) Konduktometrijsko određivanje jonskog proizvoda vode

$$\kappa = FC \left(u_{\text{H}^+}^0 + u_{\text{OH}^-}^0 \right)$$
$$C = \frac{\kappa}{F(u_{\text{H}^+}^0 + u_{\text{OH}^-}^0)}$$

| $\theta / ^\circ\text{C}$ | $K_w \times 10^{14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ |
|---------------------------|--|
| 0 | 0,113 |
| 10 | 0,292 |
| 25 | 1,00 |
| 40 | 2,917 |
| 50 | 5,475 |

Primena konduktometrije

c) Merenje proizvoda rastvorljivosti teško rastvorne soli

Primer određivanja proizvoda rastvorljivosti:

Merenjem provodljivosti zasićenog rastvora AgCl nađeno je da je specifična provodljivost $\kappa = 1,865 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$. Iz tablica su nađene molarne provodljivosti Ag^+ i Cl^- jona pa je izračunata molarna provodljivost AgCl:

$$C = \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{\kappa}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}$$

$$\lambda_{Ag^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 = 0,01383 \Omega^{-1} mol^{-1} m^2$$

Sledi da je koncentracija AgCl u zasićenom rastvoru iznosi:

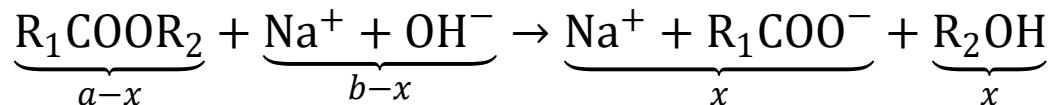
$$C = \frac{\kappa}{\lambda_0} = \frac{(1,865 - 0,055) \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}}{0,01383 \Omega^{-1} mol^{-1} m^2} = 1,31 \times 10^{-2} mol m^{-3} = 1,31 \times 10^{-5} mol dm^{-3}$$

gde je $5,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ popravka zbog provodljivosti vode. Koncentracija soli upravo je jedna sa $[Ag^+]$ i $[Cl^-]$. Otuda je proizvod rastvorljivosti L_{AgCl} :

$$L_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,72 \times 10^{-10} mol^2 dm^{-6}$$

Primena konduktometrije

d) Ispitivanje kinetike hemijske reakcije



$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

$$\kappa_{t=0} = b(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$$

$$\kappa_t = b\lambda_{\text{Na}^+} + (b - x)\lambda_{\text{OH}^-} + x\lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-}$$

$$\kappa_t = b(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) - x(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-})$$

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-}} = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\text{const.}}$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\text{const.}} \frac{d\kappa_t}{dt}$$