

7. A sav-bázis egyensúlyok, a pH

savas oldat: nagyobb az oxóniumion koncentrációja, mint a hidroxidioné

semleges oldat: az oxóniumionok és hidroxidionok koncentrációja megegyezik

lúgos oldat: kisebb az oxóniumion koncentrációja, mint a hidroxidioné

indikátor: az oldat kémhatását mutatja színváltozás segítségével

Tiszta vízben 25°C-on $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Ez az érték igen könnyen megnövelhető 1 mol/dm^3 -re, de lecsökkenthető akár $10^{-14} \text{ mol/dm}^3$ -re is. Ez 14 nagyságrend változást jelent!

A könnyebb kezelhetőség miatt bevezették a pH-t:

$$\text{pH} = -\log_{10}([H^+] / \text{mol/dm}^3)$$

(a hidrogénion mol per köbdeciméterben kifejezett koncentrációja tizes alapú logaritmusának mínusz egyszerese)

A logaritmus legfontosabb kémiai alkalmazása: a pH.

emlékeztető: nagyon kicsi és nagyon nagy értékeket is felvehetnek egyes mennyiségek mértékegységeknél bevezették a prefixumokat ennek kezelésére

Vegyük az anyagmennyiség koncentrációt. Általában $0,001\text{--}1 \text{ mol/dm}^3$ nagyságrendben van.

De sok anyagfajtánál ennél jelentősen kisebb. Mondjuk az oxóniumionok koncentrációja $c = 2,314 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$. Vagy mondjunk $c = 2,314 \text{ pmol/dm}^3$? Matematikailag helyes, de kémikusok nem nagyon szeretik használni.

Hogyan tudnánk egyszerűbben kezelni ezeket a kis koncentrációkat?

A logaritmus matematikai művelet segítségével.

Mi a logaritmus?

Kezdjük a hatványozással: hányszor szorzunk össze egy számot önmagával

Négyzetreemelés: $4^2 = 4 \cdot 4 = 16$

Köbre emelés: $4^3 = 4 \cdot 4 \cdot 4 = 64$

Általános: $a^b = c$, ahol a az alap, b a kitevő, a művelet a hatványozás.

Milyen szám lehet b? 2, 3 pozitív egész számok

De b nem csak pozitív szám lehet!

Elő a számológépeket, próbáljuk ki: $4^{-2} = 0,0625$. Ez meg hogyan jön ki?

$$4^{-2} = 1/(4^2) = 1/16 = 0,0625$$

Általános: $a^{-b} = 1 / a^b$

Lehet b nulla? Igen! $4^0 = 1$.

Bármely szám nulladik hatványa 1.

Lehet esetleg tört szám is? Igen, az is lehet!

Nézzük: $4^{0,5} = 2$. Nagyon érdekes eredmény! Pont olyan, mint amikor négyzetgyököt vonunk. $0,5 = 1/2$

Próbáljuk ki: 8 köbgyöke 2. $8^{1/3} = 2$.

Megállapíthatjuk: a gyökvonás speciális hatványozás.

$$\sqrt[b]{c} = c^{1/b}$$

Még egy példa: $\sqrt[3]{100} = 100^{1/3} = 10$

Egészen egyszerű.

Mi a helyzet, ha a kérdést kicsit másképpen tesszük fel: A 100-at hányadik hatványra kell emelni, hogy 10-et kapjunk?

Itt könnyű a válasz, de legyen kérdés b értéke a $10^b = 316,227766$ feladatban.

Ilyen típusú feladatokat (keressük a kitevőt) logaritmus segítségével oldunk meg:

$$\log_{10} 316,227766 = 2,50$$

$$\log_a c = b$$

Kiejtés: a alapú logaritmus c egyenlő b. Azaz milyen kitevőre kell emelni a-t, hogy c-t kapjunk eredményül.

Miért hasznos ez? Egy szám 10-es alapú logaritmusán rögtön látszik a nagyságrend:

Félév eleji példák:

$$12541,53 = 1,254153 \cdot 10^4$$

$$0,004214 = 4,214 \cdot 10^{-3}$$

$$31,04 = 3,104 \cdot 10^1$$

$$46,14 = 4,614 \cdot 10^1$$

Nézzük meg ezek 10-es alapú logaritmusát!

$$\log_{10} 12541,53 = 4,098$$

$$\log_{10} 0,004214 = -2,375$$

$$\log_{10} 31,04 = 1,492$$

$$\log_{10} 46,14 = 1,664$$

A tízes alapú logaritmus esetén sokszor elhagyják az alap jelét és csak lg-t (rosszabb esetben log-t) írnak.

Térjünk vissza példánkra! $c = 2,314 \cdot 10^{-12}$ mol/dm³.

$$\log_{10}(2,314 \cdot 10^{-12}) = -11,636$$

Sokkal kényelmesebb -11,6-el dolgozni, mint $2,314 \cdot 10^{-12}$ -el.

A 25°C-on semleges oldat pH-ja ezek szerint $-\log_{10}(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7,0$.

Ez alapján szokták mondani, hogy ha a pH < 7, akkor savas, ha pH > 7, akkor lúgos egy oldat.

gyomor: normálisan 1–3 között

bél: 6–7

vér: 7,4

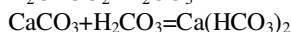
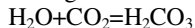
egészséges bőr: 5,5

ezért a jó tusfürdő oldatának is 5,5 a pH-ja

a szappan oldat pH-ja kb. 9–11

savas esők: szén-dioxid oldódása miatt a pH eleve 5,5–6 közötti, csak ez alatt beszélünk savas esőről. pH-ja általában 4,5 körül van, de mértek pH 3 alatti értéket is!

cseppkőbarlangok kialakulása



A víz autoprotolízise

a vízben kismértékben megtörténik saját disszociációja: autodisszociáció, autoprotolízis



(egyszerűsített jelöléssel: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$, ha tudjuk miről van szó használható!)

írjuk fel az egyensúlyi állandót erre a reakcióra is!

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

az autoprotolízis nagyon kismértékű, így $[\text{H}_2\text{O}]$ gyakorlatilag állandó (kb. $1000 \text{ g/dm}^3 / 18 \text{ g/mol} = 55 \text{ mol/dm}^3$), szorozzuk át vele:

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

Ez is állandó, neve a **vízionszorzat**.

Pontos értéke függ a hőmérséklettől, 25°C-on $K_v = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.

Ha a hőmérséklet nő, akkor K_v nő!

Mivel az oxónium- és hidroxid-ionok ugyanabban a reakcióban keletkeznek, koncentrációjuk megegyezik:

$$25^\circ\text{C-on } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{dm}^6.$$

Ez is egyensúly! Ha valamilyen folyamat megváltoztatja az egyik ion koncentrációját, akkor a másiké ennek megfelelően megváltozik, mert az autoprotolitikus egyensúly eltolódik.

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

/ vegyük mindkét oldal tízes alapú logaritmusát!

$$\log_{10}(K_v) = \log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-])$$

$$-14 = \log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+]) + \log_{10}([\text{OH}^-]) \quad / *(-1)$$

$$14 = -\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log_{10}([\text{OH}^-])$$

2012.04.13.

tema07_20110502

2

Definiáljuk a pH-hoz hasonlóan a pOH-t: $pOH = -\log_{10}([OH^-] / \text{mol/dm}^3)$

Így:

$$pH + pOH = 14$$

Példák pH számításra erős savak, bázisok oldatában

Számítsa ki a 0,001 mol/dm³ koncentrációjú sósav pH-ját!

A sósav erős sav, tehát teljesen disszociál. Az oldatban az oxónium-ion koncentrációja 0,001 mol/dm³.
 $pH = -\log([H^+]/(\text{mol/dm}^3)) = -\log(0,001) = 3,00$

Számítsa ki a 0,03 mol/dm³ koncentrációjú sósav pH-ját!

A sósav erős sav, tehát teljesen disszociál. Az oldatban az oxónium-ion koncentrációja 0,03 mol/dm³.
 $pH = -\log([H^+]/(\text{mol/dm}^3)) = -\log(0,03) = -1,52$

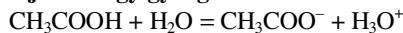
Számítsa ki a 0,01 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid pH-ját!

A nátrium-hidroxid erős bázis, tehát teljesen disszociál. Az oldatban a hidroxid-ion koncentrációja 0,01 mol/dm³.
 $pOH = -\log([OH^-]/(\text{mol/dm}^3)) = -\log(0,01) = 2,00$, $pH = 14 - pOH = 12,00$

Számítsa ki a 0,004 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid pH-ját!

A nátrium-hidroxid erős bázis, tehát teljesen disszociál. Az oldatban a hidroxid-ion koncentrációja 0,004 mol/dm³.
 $pOH = -\log([OH^-]/(\text{mol/dm}^3)) = -\log(0,004) = 2,40$, $pH = 14 - pOH = 11,60$

Írjuk fel egy gyenge sav disszociációs egyensúlyára az egyensúlyi állandót!



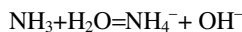
$$K = \frac{[CH_3COO^-] * [H_3O^+]}{[CH_3COOH] * [H_2O]}$$

a szokásos módon szorozzuk át a gyakorlatilag állandó vízkoncentrációval:

$$K_s = \frac{[CH_3COO^-] * [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{ez a sav disszociációállandója, vagy a savi disszociációállandó}$$

$$K_s(\text{ecetsav}) = 1,86 * 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

bázisokra hasonló módon felírható:



$$K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{ez a bázis disszociációállandója, vagy a bázikus disszociációállandó}$$

$$K_b(\text{ammónia}) = 1,85 * 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

többértékű savak-bázisok:

lépésenként disszociálnak, ezekre külön-külön felírható a disszociációállandó (mindig egyre kisebbek)

foszforsav: $K_s(1) = 1,10 * 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $K_s(2) = 2,00 * 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, $K_s(3) = 3,60 * 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$

az oldatban mindegyik foszfát-ion jelen van, csak a pH-től függően más-más koncentrációban (speciáció) *fólia*

a disszociációállandó és a disszociációfok közötti kapcsolat:

írjuk fel az általános $HA = H^+ + A^-$ reakcióra a savi disszociációállandót!

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

A disszociációfok (α): a disszociált molekulák aránya az összes molekulához képest. Ha a térfogat nem változik (amit nyugodtan feltételezhetünk ebben az esetben), akkor a disszociációfok felírható az anyagmennyiség koncentrációk segítségével is.

A koncentrációk:

	HA	=	H ⁺	+	A ⁻
kezdetben	c		0		0
átalakult	- $\alpha * c$		$\alpha * c$		$\alpha * c$
egyensúlyban	$c - \alpha * c = (1 - \alpha) * c$		$\alpha * c$		$\alpha * c$

Azaz:

$$[H^+] = [A^-] = \alpha * c$$

$$[\text{HA}] = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha) \cdot c$$

behelyettesítve:

$$K_s = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{\text{sav}} \quad \text{Ez az Ostwald-féle hígítási szabály.}$$

A bemérési koncentráció és a savi disszociációállandó ismeretében a disszociációfok számítható, amiből az oxóniumionok koncentrációja, illetve a pH megadható.

Számítsa ki a 0,03 mol/dm³ koncentrációjú ecetsav pH-ját! $K_s = 1,78 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

Először kiszámoljuk a disszociációfokot:

$$K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} 0,03 \text{ mol/dm}^3$$

Tegyük fel hogy α kicsi, így elhanyagolható 1-hez képest! (Ennek a feltételnek a teljesülését utólag mindig ellenőrizni kell!)

$$1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = \alpha^2 \cdot 0,03 \text{ mol/dm}^3, \quad \alpha = 0,0243584$$

($\alpha = 0,0243584 \ll 1$, rendben)

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 0,0243584 \cdot 0,03 \text{ mol/dm}^3 = 7,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

$$\text{pH} = 3,14$$

A pontos megoldáshoz meg kell oldani a másodfokú egyenletet:

$$K_s \cdot (1 - \alpha) = \alpha^2 c$$

$$K_s - K_s \cdot \alpha = \alpha^2 c$$

$$0 = c \alpha^2 + K_s \cdot \alpha - K_s$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K_s \pm \sqrt{K_s^2 + 4cK_s}}{2c}$$

A két gyök közül az egyik negatív. A másik gyök:

$$\alpha = \frac{-K_s + \sqrt{K_s^2 + 4cK_s}}{2c}$$

Behelyettesítve:

$$\alpha = 0,0240636$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 0,0240636 \cdot 0,03 \text{ mol/dm}^3 = 7,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 3,14$$

Számítsa ki egy sav ($K_s = 6,23 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) a 0,2 mol/dm³ koncentrációjú oldatának pH-ját!

Először kiszámoljuk a disszociációfokot:

$$K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$$

$$6,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

Tegyük fel hogy α kicsi, így elhanyagolható 1-hez képest! (Ennek a feltételnek a teljesülését utólag ellenőrizni kell!)

$$6,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 = \alpha^2 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$\alpha = 0,55812$$

Nem teljesül a feltétel, meg kell oldani az α -ra nézve másodfokú egyenletet. (Ha mégis ebből számolnánk a pH-t, akkor 0,952-t kapnánk.)

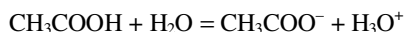
A másodfokú egyenlet megoldásaként $\alpha = 0,2204$ -t kapunk.

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 0,2204 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 = 0,04408 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 1,356$$

(Ez 0,4-es eltérés a hibás elhanyagolással kapott értéktől.)

A savi és bázikus disszociációállandó kapcsolata:



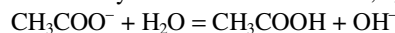
2012.04.13.

tema07_20110502

4

felírtuk a savi disszociációállandót:
$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

A fenti folyamat során az acetát-ion, egy bázis keletkezett. Ez is egyensúlyi reakcióba léphet vízzel:



Írjuk fel erre a bázikus disszociációállandót!

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Ezt szokták hidrolízisállandónak nevezni.

Nagyon hasonlít a két állandó egymásra!

Vegyük a kettő szorzatát:

$$K_s \cdot K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_v$$

Így a savi/bázikus disszociációállandó ismeretében a hidrolízisállandó kiszámítható:

$$K_h = \frac{K_v}{K_s}, \text{ illetve } K_h = \frac{K_v}{K_b}$$

Mennyi az acetát-ion hidrolízisállandója, ha az ecetsav savi disszociációállandója $K_s = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$?

$$K_{h, \text{acetát-ion}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{1,78 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}^2}{\text{dm}^6}} = 5,62 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Az Ostwald-féle hígítási szabály ebben az esetben is érvényes: $K_h = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{s0}$

Sók hidrolízise

A legtöbb só vízben, híg oldatban teljesen disszociál. Az oldat pH-ját a keletkezett ionok vízzel való reakciója (hidrolízisének mértéke), azaz sav-bázis tulajdonságaik szabják meg.

A keletkező oldat kémhatását a következő gondolatmenettel állapíthatjuk meg (a nátrium-acetát (NaAc) példáján keresztül bemutatva):

1. **Írjuk fel milyen ionokra disszociál a só vízben!** Na^+ és Ac^- .
2. **Írjuk fel a kation lehetséges sav-bázis reakcióját/reakcióit vízzel!** A nátrium-ion protont sem felvenni, sem leadni nem képes ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \neq$), azaz nem reagál vízzel.
3. **Írjuk fel az anion lehetséges sav-bázis reakcióját/reakcióit vízzel!** $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HAc} + \text{OH}^-$. Az acetát-ion gyenge bázis, azaz a fenti reakció megy végbe.
4. **Döntsük el, mely ion sav-bázis reakciója tolja el a víz autoprotolitikus egyensúlyát és ez milyen kémhatást jelent!** Ebben az esetben csak az acetát-ion lép reakcióba a vízzel (hidrolizál), ezért ez határozza meg az oldat kémhatását. Mivel hidroxid-ionok keletkeznek az oldat kémhatása lúgos lesz.

Ez alapján általánosságban megállapíthatjuk, hogy az erős bázisból keletkezett kation (Na^+) nem hidrolizál, míg a gyenge savból keletkezett anion (Ac^-) igen, így az erős bázisból és gyenge savból keletkezett só (NaAc) vizes oldata lúgos. Hasonlóképpen végiggondolva:

Erős sav erős bázissal képzett sójának vizes oldata: semleges, mert a keletkezett ionok számottevően nem hidrolizálnak, pl. nátrium-klorid

Gyenge sav erős bázissal képzett sójának vizes oldata: lúgos, mert csak az anion hidrolizál számottevően, pl: nátrium-acetát

Erős sav gyenge bázissal képzett sójának vizes oldata: savas, mert csak a kation hidrolizál számottevően, pl: ammónium-klorid

Gyenge sav gyenge bázissal képzett sójának vizes oldata: mindkét ion számottevően hidrolizál, a pH-t együtt határozzák meg, a hidrolízisállandók egymáshoz képesti értéke szerint, pl: ammónium-cianid: az ammónia erősebb bázis, mint amilyen erős sav a HCN, tehát lúgos lesz az oldat; ammónium-acetát, semleges, mert az ammónia és az ecetsav kb. egyforma erők

A pufferek (pufferoldatok)

pufferoldat: konjugált sav-bázis párt tartalmazó oldat, a pH változást okozó külső hatást képes tompítani

az élet ezen alapul! a vér pH-ját ezen az alapon tudja a szervezet állandó értéken tartani

pufferoldat pH-ja

ecetsav/acetát puffer

Ecetsav-oldatban nátrium-acetátot oldunk, ami teljes mértékben disszociál, és visszaszorítja az ecetsav disszociációját.

A koncentrációk:

	HA	=	H ⁺	+	A ⁻
kezdetben	c_{sav}		0		$c_{\text{só}}$
átalakult	-x		x		x
egyensúlyban	$c_{\text{sav}} - x$		x		$c_{\text{só}} + x$

Elég nagy koncentrációknál $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{sav}}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{só}}$, mivel a sav és a bázis hidrolízise visszaszorítja egymást, és sav hidrolízise elhanyagolható a bemérési koncentrációkhoz képest.

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

$$K_s = \frac{c_{\text{só}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{sav}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} K_s$$

A pufferkapacitás megadja, hogy hány mól sav vagy lúg hatására változik egységnyit 1 liter pufferoldat pH-ja.