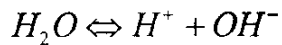


Sav-bázis egyensúlyok és a pH számítás

Egyensúlyi viszonyok vizes oldatokban

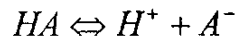
A víz autoprotolízise



A $[H^+]$ és $[OH^-]$ ionkoncentrációk szorzata vizes oldatokban állandó. A K_{viz} értéke függ a hőmérséklettől. Értéke 25 °C-on:

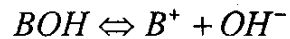
$$K_{vizionszorzat} = [H^+][OH^-] \approx 10^{-14} \left(\frac{mol}{dm^3} \right)^2$$

Egyértékű savak disszociációja



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

Egyértékű bázisok disszociációja



$$K_{bázis} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Sók hidrolízise

Gyenge sav sójának hidrolízise (pl. Na^+A^-)



$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{viz}}{K_{sav}}$$

Gyenge bázis sójának hidrolízise (pl. $B^+NO_3^-$)



$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{K_{viz}}{K_{bázis}}$$

Többértékű savak disszociációs egyensúlyai

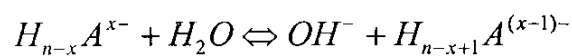


...

...



Adott anion hidrolízise:



$$K_h = \frac{[OH^-][H_{n-x+1} A^{(x-1)-}]}{[H_{n-x} A^{x-}]} = \frac{K_{v\acute{e}z}}{K_x}$$

pH és pOH definíciója

$$pH = -\lg[H^+]$$

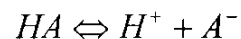
$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Semlegességi pont, ahol

$$pH = pOH \quad \text{azaz} \quad pH = \frac{pK_{v\acute{e}z}}{2}$$

Erős savak pH számítása

Mivel teljes a disszociáció



$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{és} \quad [A^-] = c_{sav}$$

Ebből

$$[H^+] = c_{sav} + \frac{K_{v\acute{e}z}}{[H^+]}$$

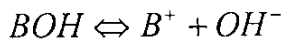
amely másodfokú egyenletre vezet nagyon híg oldatok esetén

egyébként, ha $\frac{K_{v\acute{e}z}}{[H^+]} \ll c_{sav}$, akkor $[H^+] = c_{sav}$

Példák: HCl, HBr, HI, HClO₄

Erős bázisok pH számítása

Mivel teljes a disszociáció



$$[OH^-] = [B^+] + [H^+] \quad \text{és} \quad [B^+] = c_{\text{bázis}}$$

ebből

$$[OH^-] = c_{\text{bázis}} + \frac{K_{\text{víz}}}{[OH^-]}$$

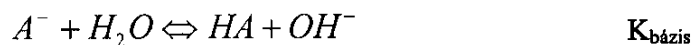
amely másodfokú egyenletre vezet nagyon híg oldatok esetén

$$\text{egyébként, ha } \frac{K_{\text{víz}}}{[OH^-]} \ll c_{\text{bázis}}, \text{ akkor } [OH^-] = c_{\text{bázis}}$$

Példák: NaOH, KOH

Brönsted egyenlet

Konjugált sav-bázis pár



Kiindulási összetétel

HA (c_{sav}) és M^+A^- ($c_{\text{bázis}}$ vagy $c_{\text{só}}$)

összefüggések

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

$$K_{\text{víz}} = [H^+][OH^-]$$

$$[M^+] = c_{\text{bázis}}$$

$$[H^+] + [M^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$c_{\text{sav}} + c_{\text{bázis}} = [HA] + [A^-]$$

ezekből megkaptuk a Brönsted egyenletet:

$$[H^+] = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}} - [H^+] + [OH^-]}{c_{\text{bázis}} + [H^+] - [OH^-]}$$

Gyenge savak pH számítása

A Brönsted egyenletet használjuk

$$c_{\text{bázis}} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

akkor, ha $K_{\text{sav}} \geq 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ (közepesen gyenge savról van szó)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}} - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

Igen gyenge savak esetén, ahol $K_{\text{sav}} \leq 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

élhetünk a következő feltételezéssel: $c_{\text{sav}} - [\text{H}^+] \approx c_{\text{sav}}$

Így az oldat pH-ja a következő összefüggéssel számolható:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{sav}} c_{\text{sav}}}$$

Példák: HCN, CH₃COOH, HCOOH, C₆H₅COOH, ClCH₂COOH, HIO₃, HF, HNO₂

Gyenge bázisok pH számítása

A Brönsted egyenletet használjuk

$$c_{\text{sav}} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{H}^+] \approx 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

akkor, ha $K_{\text{bázis}} \geq 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ (közepesen gyenge bázisról van szó)

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{bázis}} \frac{c_{\text{bázis}} - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

Igen gyenge savak esetén, ahol $K_{\text{bázis}} \leq 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

élhetünk a következő feltételezéssel: $c_{\text{bázis}} - [\text{OH}^-] \approx c_{\text{bázis}}$

Így az oldat pH-ja a következő összefüggéssel számolható:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{bázis}} c_{\text{bázis}}}$$

Példák: NH₄OH, aminok, hidrazin

Gyenge savak és bázisok igen híg oldatainak pH számítása

Az előbbi képletekben elhanyagoltuk a víz autoprotolíziséből származó ionokat, tehát a fenti képletek, igen híg oldatok ($c \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ mol/l) esetén nem használhatóak. Ezekben az esetekben az adott sav vagy bázis disszociációja teljesnek vehető, így a pH számításához az erős savaknál és bázisoknál levezetett összefüggések alkalmazhatóak.

Sók hidrolízise: Gyenge savak erős bázissal alkotott sói

A Brönsted egyenletet használjuk. Mivel lúgos hidrolízisről van szó:

$$c_{sav} = 0 \frac{mol}{dm^3}$$

$$[H^+] \approx 0 \frac{mol}{dm^3}$$

ekkor, ha $\frac{K_{viz}}{K_{sav}} \geq 10^{-4} \frac{mol}{dm^3}$ (nagyon gyenge sav sójának hidrolíziséről van szó)

$$\frac{K_{viz}}{[OH^-]} = K_{sav} \frac{[OH^-]}{c_{bázis} - [OH^-]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

Közepesen gyenge sav sójának hidrolízise esetén, ahol $\frac{K_{viz}}{K_{sav}} \leq 10^{-5} \frac{mol}{dm^3}$

élhetünk a következő feltételezéssel: $c_{bázis} - [OH^-] \approx c_{bázis}$

Így az oldat $[OH^-]$ koncentrációja a következő összefüggéssel számolható:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{viz} c_{bázis}}{K_{sav}}}$$

Példák: KCN, CH₃COONa, HCOONa, C₆H₅COONa, ClCH₂COONa, KIO₃, NaF, KNO₂

Sók hidrolízise: Gyenge lúgok erős savval alkotott sói

A Brönsted egyenletet használjuk. Mivel savas hidrolízisről van szó:

$$c_{bázis} = 0 \frac{mol}{dm^3}$$

$$[OH^-] \approx 0 \frac{mol}{dm^3}$$

ekkor, ha $\frac{K_{viz}}{K_{bázis}} \geq 10^{-4} \frac{mol}{dm^3}$ (nagyon gyenge bázis sójának hidrolíziséről van szó)

$$\frac{K_{viz}}{[H^+]} = K_{bázis} \frac{[H^+]}{c_{sav} - [H^+]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

Közepesen gyenge bázis sójának hidrolízise esetén, ahol $\frac{K_{\text{víz}}}{K_{\text{bázis}}} \leq 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

élhetünk a következő feltételezéssel: $c_{\text{sav}} - [H^+] \approx c_{\text{sav}}$

Így az oldat $[H^+]$ koncentrációja a következő összefüggéssel számolható:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{víz}} c_{\text{sav}}}{K_{\text{bázis}}}}$$

Példák: NH_4Cl , aminok sósavval alkotott sói, hidrazin-klorid

Pufferek: Gyenge savak és azok erős bázissal alkotott sóinak vizes oldatai

A Brönsted egyenletet használjuk

$$c_{\text{bázis}} = c_{\text{só}}$$

$$[H^+] = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}} - [H^+] + [OH^-]}{c_{\text{bázis}} + [H^+] - [OH^-]}$$

ha $K_{\text{sav}} \geq 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, akkor $[H^+] \gg [OH^-]$

$$[H^+] = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}} - [H^+]}{c_{\text{bázis}} + [H^+]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

ha $K_{\text{sav}} \leq 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, akkor $[H^+] \ll [OH^-]$

$$\frac{K_{\text{víz}}}{[OH^-]} = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}} + [OH^-]}{c_{\text{bázis}} - [OH^-]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

ha $c_{\text{sav}} \gg [H^+], [OH^-]$ és $c_{\text{bázis}} \gg [H^+], [OH^-]$, akkor

$$[H^+] = K_{\text{sav}} \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{bázis}}}$$

Példák: KCN-HCN , $\text{NaNO}_2\text{-HNO}_2$, $\text{CH}_3\text{COONa-CH}_3\text{COOH}$, HCOONa-HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa-C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, NaF-HF , $\text{ClCH}_2\text{COONa-ClCH}_2\text{COOH}$, $\text{KIO}_3\text{-HIO}_3$,

Pufferek: Gyenge bázisok és azok erős savval alkotott sóinak vizes oldatai

A Brönsted egyenletet használjuk

$$c_{\text{sav}} = c_{\text{só}}$$

$$[OH^-] = K_{\text{bázis}} \frac{c_{\text{bázis}} - [OH^-] + [H^+]}{c_{\text{sav}} + [OH^-] - [H^+]}$$

ha $K_{\text{bázis}} \geq 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, akkor $[OH^-] \gg [H^+]$

$$[OH^-] = K_{\text{bázis}} \frac{c_{\text{bázis}} - [OH^-]}{c_{\text{sav}} + [OH^-]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

ha $K_{\text{bázis}} \leq 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, akkor $[OH^-] \ll [H^+]$

$$\frac{K_{\text{víz}}}{[H^+]} = K_{\text{bázis}} \frac{c_{\text{bázis}} + [H^+]}{c_{\text{sav}} - [H^+]}$$

amely egy másodfokú egyenletre vezet

ha $c_{\text{sav}} \gg [H^+]$, $[OH^-]$ és $c_{\text{bázis}} \gg [H^+]$, $[OH^-]$, akkor

$$[OH^-] = K_{\text{bázis}} \frac{c_{\text{bázis}}}{c_{\text{sav}}}$$

Példák: NH_4Cl-NH_4OH , aminok és aminosók keverékének vizes oldata, hidrazin-hidrazinklorid

Többértékű savak és bázisok pH-ja

Ha $K_1 \gg K_2, K_3, \dots, K_n$, akkor az első lépcső határozza meg az oldatban az ionok arányát. Tehát visszavezettük a problémát az egyértékű savak és bázisok esetére. Viszont igen híg oldatok ($c \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ mol/l}$) esetén nem hanyagolhatjuk el a többi lépcső disszociációját, ekkor bonyolult harmad-, ill. negyed-fokú egyenletekkel tudjuk meghatározni a pH-t.

Előfordul, hogy az első lépcső 100 %-os így második lépcsőhöz tartozó disszociációs állandóval is kell számolni. Erre példa a kénsav. Ekkor:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$K_{\text{víz}} = [H^+][OH^-]$$

$$c_{\text{sav}} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \text{de} \quad [H_2A] = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad \text{de} \quad [OH^-] \approx 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

ezekből a következő másodfokú egyenletet kapjuk $[H^+]$ -ra:

$$K_2 = \frac{[H^+](c_{\text{sav}} - [H^+])}{(2c_{\text{sav}} - [H^+])}$$

Ha nagyon híg kénsavoldat ($c \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ mol/l}$) pH-jára vagyunk kíváncsiak, akkor a második lépcsőben is teljes a disszociáció. Ekkor már csak a víz autoprotolízisét kell figyelembe venni:

$$[H^+] = 2c_{sav} + \frac{K_{v\acute{z}}}{[H^+]}$$

Ha $K_1 \approx K_2 \gg K_3, \dots, K_n$, akkor a k\u00f6vetkez\u0151 \u0151tismeretlenes egyenletrendszeret kell megoldanunk (pl. H_2A savra n\u00e9zve):

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$K_{v\acute{z}} = [H^+][OH^-]$$

$$c_{sav} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

ezekb\u0151l a k\u00f6vetkez\u0151 negyedfok\u00fa egyenletet kapjuk $[H^+]$ -ra n\u00e9zve:

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - K_1c_{sav} - K_{v\acute{z}})[H^+]^2 - (2K_1K_2c_{sav} + K_1K_{v\acute{z}})[H^+] - K_1K_2K_{v\acute{z}} = 0$$

Ha elhanyagoljuk a v\u00edz autoprotol\u00edzis\u00e9b\u0151l sz\u00e1rmaz\u00f3 $[OH^-]$ koncentrac\u00ed\u00f3t, amit nyugodtan megtehet\u00fcnk ha nem t\u00fal h\u00edg oldattal dolgozunk, akkor harmadfok\u00fara egyszer\u00fcs\u0151dik a megoldand\u00f3 egyenlet:

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + (K_1K_2 - K_1c_{sav})[H^+] - 2K_1K_2c_{sav} = 0$$

P\u00e9ld\u00e1k: H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_2CO_3 , H_2S , H_3AsO_4 , H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 , H_2CrO_4 , $(COOH)_2$
maleinsav, citromsav, ft\u00e1lsav, bork\u0151sav, EDTE, CDTE

Amfolit oldatok pH-ja

P\u00e9ld\u00e1ul, gyenge savak er\u0151s b\u00e1zissal alkotott savany\u00fa s\u00f3i: M^+HA^-

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$K_{v\acute{z}} = [H^+][OH^-]$$

$$c_{s\u00f3} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad \text{\u00e9s} \quad [M^+] = c_{s\u00f3}$$

az ut\u00f3bbi k\u00e9t egyenlet kivon\u00e1s\u00e1val, azt kapjuk hogy:

$$[H^+] = [OH^-] - [H_2A] + [A^{2-}]$$

ebb\u0151l az els\u0151 h\u00e1rom egyenlet felhaszn\u00e1l\u00e1s\u00e1val a k\u00f6vetkez\u0151t kapjuk:

$$[H^+] = \frac{K_{v\acute{z}}}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} + \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]}$$

teh\u00e1t:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{v\acute{ı}z}} K_1 + K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}}$$

ha $\frac{K_{\text{v\acute{ı}z}}}{K_1}$ és K_2 disszociációs állandók kicsik akkor élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy $[HA^-] \approx c_{\text{só}}$

Tehát az oldat pH-ját a következő összefüggéssel számolhatjuk ki:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{v\acute{ı}z}} K_1 + K_1 K_2 c_{\text{só}}}{K_1 + c_{\text{só}}}}$$

A képlet egyszerűsödik ha $K_{\text{v\acute{ı}z}} \ll K_2 c_{\text{só}}$ (pl. tömény oldatok esetén) igaz:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_{\text{só}}}{K_1 + c_{\text{só}}}}$$

Egy további elhanyagolást jöhet szóba tömény oldatok esetén, ha $K_1 \ll c_{\text{só}}$

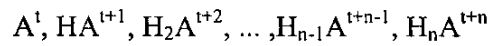
Ekkor:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Ugyanezek az összefüggések érvényesek az $M^+H_2A^-$, $M^+H_3A^-$ oldatokra is. $M^{2+}H_2A^{2-}$, $M^{2+}HA^{2-}$ amfolit oldatok esetén, hasonló a képlet csak a megfelelő disszociációs állandókat kell használni:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{v\acute{ı}z}} K_2 + K_2 K_3 c_{\text{só}}}{K_2 + c_{\text{só}}}}$$

Példák: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $KHCO_3$, $NaHS$, KH_2AsO_4 , K_2HAsO_4 , $NaHSO_3$, $KHSeO_3$, $KHSeO_4$, $KHCrO_4$, $KH(COO)_2$ és a következő savak savanyú sói: maleinsav, citromsav, ftálsav, borkősav, EDTE, CDTE



$$pH = -\lg[H^+]$$

A következő összefüggések érvényesek egy ilyen rendszerre:

1. A $[H^+]$ és $[OH^-]$ ionkoncentrációk szorzata állandó:

$$K_{\text{vízionszorzat}} = [H^+][OH^-] \approx 10^{-14}$$

2. A protonálódási állandók ($\beta_1 \dots \beta_n$) ill. a disszociációs állandók ($K_1 \dots K_n$) írják le $[A^t]$, $[HA^{t+1}]$, $[H_2A^{t+2}]$, ..., $[H_{n-1}A^{t+n-1}]$, $[H_nA^{t+n}]$ specieszek koncentráció közötti kapcsolatot:

$$\beta_1 = \frac{[HA^{t+1}]}{[H^+][A^t]} \quad K_1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^{t+n-1}]}{[H_nA^{t+n}]}$$

$$\beta_2 = \frac{[H_2A^{t+2}]}{[H^+]^2[A^t]} \quad K_2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{t+n-2}]}{[H_{n-1}A^{t+n-1}]}$$

•

•

•

$$\beta_n = \frac{[H_nA^{t+n}]}{[H^+]^n[A^t]} \quad K_n = \frac{[H^+][A^t]}{[HA^{t+1}]}$$

3. A protonálódási állandók ($\beta_1 \dots \beta_n$) és a disszociációs állandók ($K_1 \dots K_n$) egymásba átszámolhatóak:

$$\beta_1 = \frac{1}{K_n}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{K_n K_{n-1}}$$

$$\vdots$$

$$\beta_n = \frac{1}{K_n K_{n-1} \dots K_1}$$

4. Az összkoncentrációra érvényes a következő összefüggés, ha az eredetileg bemért A anyag koncentrációja c_{total} :

$$c_{Total} = [A^t] + [HA^{t+1}] + \dots + [H_n A^{t+n}] = (1 + \sum_{x=1}^n \beta_x [H^+]^x) [A^t]$$

5. Végül teljesülnie kell a töltésmegmaradás törvényének, azaz az oldat kívülről nézve semleges. Jelöljük Q_A -val az A speciesből származó össztöltésmennyiséget:

$$Q_A = t[A^t] + (t+1)[HA^{t+1}] + \dots + (t+n)[H_n A^{t+n}] =$$

$$= (t + \sum_{x=1}^n \beta_x (t+x) [H^+]^x) [A^t]$$

Tehát a megoldandó egyenlet:

$$[H^+] + \frac{K_{viz}}{[H^+]} + Q_A = 0$$