

# TASAKAALUD ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES

## Lahustumisprotsess:

Tahke kristalliline aine

ioonvõrega – läheb lahusesse ioonidena

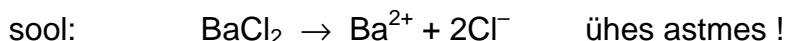
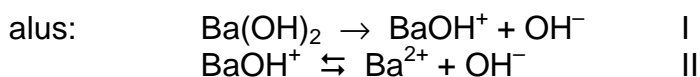
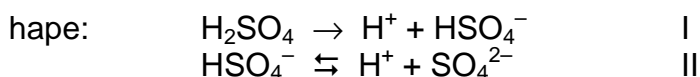
molekulvõrega – läheb lahusesse molekulidena

aatomvõrega, metallvõrega – enamasti mittelahustuvad

Vedelik, gaas

läheb lahusesse molekulidena

Molekulid võivad lahuses lahusti molekulide toimetel kas osaliselt või täielikult ioonideks jaguneda – dissotsieeruda, ioniseeruda



## Elektrolüüdid - ained, mille vesilahused juhivad elektrivoolu

Elektrolüütide lahustumisel vees jagunevad molekulid ioonideks. Ka lahustuvadioonvõrega ained lähevad lahusesse ioonidena. Kuna lahuses on liikuvad laenguga osakesed, juhivad sellised lahused elektrivoolu (elektrivool - laetud osakeste suunatud liikumine).

Seda ioonideks jagunemise protsessi nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks.

Dissotsiatsiooni ulatust iseloomustab dissotsiatsiooniaste ( $\alpha$ ) - ioonideks lagunenu (e. ioniseerunud) molekulide (valemühikute) arvu suhe üldisesse lahuses olevate molekulide (valemühikute) arvusse

$$\alpha = \frac{\text{ioniseerunud molekulide arv}}{\text{kogu molekulide arv lahuses}}$$

- Sageli väljendatakse dissotsiatsiooniastet ka protsentides ( $\alpha \cdot 100\%$ )
- **a** sõltub lahuse kontsentratsioonist ja temperatuurist – mida lahjem lahus ja mida kõrgem temperatuur, seda suurem on elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste

## Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid

tugevad elektrolüüdid - lahuses peaaegu täielikult ioonideks jagunenud ( $\alpha \approx 1$  ehk 100%)

enamus anorgaanilisi soolasiid

mitmed happed: HCl, HBr, HI, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

mõned hüdroksiidid: NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>

nõrgad elektrolüüdid - lahuses vähesel määral ionideks jagunenud

vesi  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha \ll 1$ )

ammoniaak  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

üksikud soolad:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$

enamus orgaanilisi happeid:  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$

mitmed happed:  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$

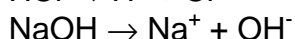
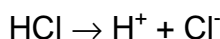
amiinid:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (metüülamiin),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (fenüülamiin, aniliin)

mitmealuselised happed II ja eriti III dissotsiatsioonijärgus:

## Happed ja alused

### S. Arrhenius:

Happed on ained, mis ioniseeruvad vees, andes vesinikioone ning alused on ained, mis ioniseeruvad vees, andes hüdroksiidioone

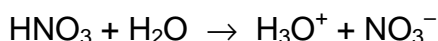


Piiratud - käsitlevad vaid vesilahuseid

### Brønsted – Lowry hapete ja aluste protolüütiline teooria:

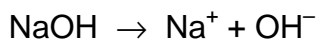
Happed on ühendid, mis loovutavad prootoneid (ehk vesinikioone), alused aga ühendid, mis seovad prootoneid.

Lämmastikhape on hape, kuna ta loovutab vesilahuses vesinikiooni (prootoni) vee molekulile

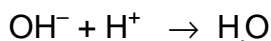


Pole oluline, kas hape või alus on neutraalsed molekulid või ioonid. Happeks on nii  $\text{HCl}$  kui  $\text{HSO}_4^-$ .

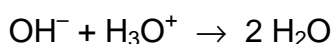
$\text{NaOH}$  kui tugev elektrolüüt on vees täielikult dissotsieerunud



Hüdroksiidioon  $\text{OH}^-$  seob vesilahuses vesinikiooni



ehk täpsemalt



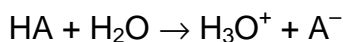
Seega on hüdroksiidioon selle teooria kohaselt Brønsted'i alus.  $\text{Ka}$   $\text{NH}_3$  on alus, sest ta seob vesilahuses vesinikiooni



### Lewis:

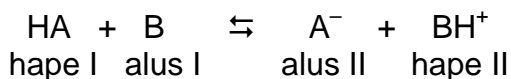
Happed on elektronpaari aktseptorid, alused on elektronpaari doonorid. Kõige laiem mõiste – näit. paljud IIIA rühma elementide ühendid käituvad selle definitsiooni järgi Lewise hapetena ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ )

Kui hapet lahustada vees, toimub sisuliselt Brønsted'i happe ja aluse vaheline reaktsioon:



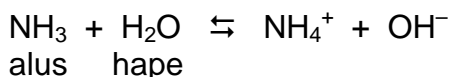
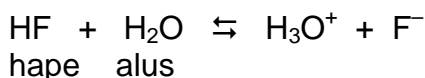
Hape loovutab prootoni ja vesi, käitudes alusena, liidab prootoni.

- protolüütilise teooria põhjal eeldab happeliste omaduste avaldumine lahuses aluse olemasolu ja vastupidi;
- hape ja alus moodustavad seostatud paari, nn konjugeeritud paari;
- happe ja aluse reageerimist vaadeldakse kui uue happe ja uue aluse tekkimist



kus alus II on happe I konjugeeritud alus ja hape II on aluse I konjugeeritud hape.

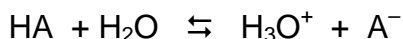
Eelnevast tuleneb ka happe ja aluse mõiste suhtelisus - olenevalt tingimustest võib ühendit vaadelda kord alusena, kord happena.



### **Hapete ja aluste dissotsiatsiooni- ehk ionisatsioonikonstandid, hapete ja aluste tugevus**

Hape on seda tugevam, mida kergemini loovutab ta prootoni. Arvuliselt kirjeldab seda dissotsiatsiooni- ehk ionisatsioonikonstant.

Vaatleme mingi suvalise ühealuselise happe HA dissotsiatsiooni tasakaalu



tasakaalukonstandiga

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Kuna vett on suures ülehulgas, siis võib vee kontsentratsiooni ja tasakaalukonstandi korrutise lugeda konstantseks suuruseks

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\text{hape}}$$

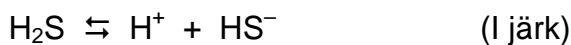
$$K_{\text{hape}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ehk} \quad \text{lihtsustatult} \quad K_{\text{hape}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

kus  $[\text{H}^+]$  ja  $[\text{A}^-]$  on vastavalt vesinikioonide ja anioonide molaarne kontsentratsioon;  $[\text{HA}]$  dissotsieerumata happe kontsentratsioon ning  $K_{\text{hape}}$  happe dissotsiatsioonikonstant.

Analoogiliselt tuletatakse ka aluste dissotsiatsioonikonstantide  $K_{\text{alus}}$  avaldised.

Mitmealuselised happed ja alused dissotsieeruvad mitmes järgus ja nendele tuuakse dissotsiatsioonikonstant igale astmele eraldi.

Näiteks  $\text{H}_2\text{S}$  – divesiniksulfiidhape



$$K_{\text{hape, I}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad K_{\text{hape, II}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Mida suuremad on  $K$  väärtused, seda tugevama happe või alusega on tegemist.

Tugevate hapete  $K_{\text{hape}}$  väärtused on suured ning neid tabelites tavaliselt ei tooda ( $K > 1$ ). Keskmise tugevusega hapetel  $0.1 > K > 0.001$  ja nõrkadel  $K < 0.001$  ( $10^{-3}$ ).

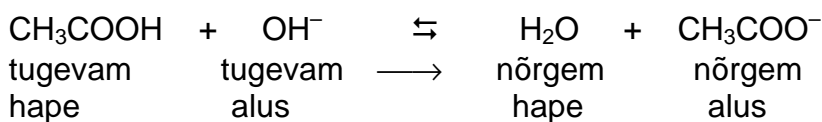
Suurema täpsuse huvides tuleb ka keskmise tugevusega hapete korral kasutada nõrkadele elektrolüütidele tuletatud arvutusvalemeid.

Sageli väljendatakse ionisatsioonikonstante logaritmilisel kujul

$$\text{p}K_{\text{hape}} = -\log(K_{\text{hape}})$$

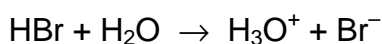
$$\text{millest } K_{\text{hape}} = 10^{-\text{p}K_{\text{hape}}}$$

- Pane tähele, et mida tugevam on hape, seda suurem on  $K_{\text{hape}}$ , aga väiksem  $\text{p}K_{\text{hape}}$  (tugevatel hapetel negatiivne) !
- Mida tugevam on hape, seda nõrgem on tema konjugeeritud alus ja vastupidi
- Reaktsioonid kulgevad alati nõrgema happe ja aluse tekke suunas

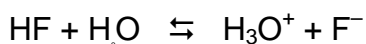


Oksooniumioonid  $\text{H}_3\text{O}^+$  ja hüdroksiidioonid  $\text{OH}^-$  on tugevaimad happed ja alused, mis saavad vesilahustes suuremas hulgas iseseisvalt eksisteerida.

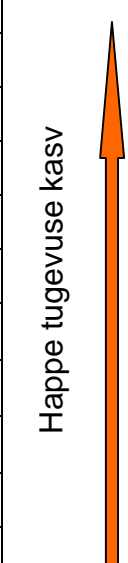
Oksooniumioonist tugevamad happed on vees täielikult ioniseerunud ning reageerivad dissotsieerudes täielikult veega, andes oksooniumiooni



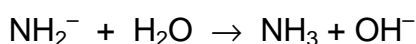
Happed, mis on nõrgemad kui  $\text{H}_3\text{O}^+$ , reageerivad veega palju vähemal määral ja ionisatsiooniprotsessi tuleb vaadelda tasakaalulise protsessina, mille tasakaal on nihutatud vasakule



**Tabel. Hapete ja aluste suhteline tugevus**

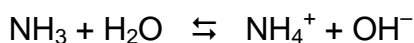
HAPE	$K_{\text{hape}}$	$\text{p}K_{\text{hape}}$		Konjugeeritud alus
$\text{HSbF}_6$	$\sim 10^{12}$	-12		$\text{SbF}_6^-$
HI	$\sim 10^{10}$	-10		$\text{I}^-$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\sim 10^9$	-9		$\text{HSO}_4^-$
HCl	$\sim 10^7$	-7		$\text{Cl}^-$
$\text{H}_3\text{O}^+$	54.95	-1.74		$\text{H}_2\text{O}$
$\text{HNO}_3$	25.12	-1.4		$\text{NO}_3^-$
HF	$6.31 \cdot 10^{-4}$	3.2		$\text{F}^-$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76		$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{H}_2\text{O}$	$1.82 \cdot 10^{-16}$	15.74		$\text{OH}^-$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\sim 10^{-16}$	$\sim 16$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\sim 10^{-50}$	$\sim 50$		$\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$

$\text{OH}^-$  ionist tugevamad alused reageerivad dissotsieerudes täielikult veega



Sellest seisukohast lähtudes on tugevateks alusteks näiteks amiidioon  $\text{NH}_2^-$ , hüdriidioon  $\text{H}^-$  ja hüdroksiidioon ise  $\text{OH}^-$ .

Nõrkade aluste dissotsiatsioon kulgeb vähesel määral ja seda tuleb samuti käsitada tasakaalulise protsessina



Kuna vesi muudab iga tugevama aluse kui  $\text{OH}^-$  ion  $\text{OH}^-$  ioniks, ei saa vesilahuses tugevamaid aluseid kasutada. Nende kasutamiseks on vajalik lahustiks võtta veest nõrgem hape. – dietüleeter, vedel  $\text{NH}_3$  vm.

Näiteks amiidiooni  $\text{NH}_2^-$  saaks mingi reaktsiooni läbiviimiseks kasutada ainult sellistes lahustes, sest need lahustid on nii nõrgad happed, et ei loovuta prootonit amiidioonile

Lahusti puudumisel (näiteks gaasifaasis) on enamus happeid palju nõrgemad kui vesilahuses. Kuna ionisatsioonil tekivad vastasnimeliselt laetud ionid, on nende vahel tugevad vasastikused tõmbejõud. Vees ümbritsetakse nad aga vee molekulidega (tekivad hüdraadid) ja jõud on seetõttu väiksemad.

## Tugevad elektrolüüdid

Tugevate elektrolüütide lahustunud osa on praktiliselt täielikult ioniseerunud ( $\alpha \approx 1$ ). Ioonide kõrge kontsentratsioon tingib lahuste hea elektrijuhtivuse.

Mõõtes selliste lahuste elektrijuhtivusi, märgati aga, et nad käituvad nii, nagu oleks ioonide kontsentratsioon väiksem kui analüütiliselt määratud (arvutuslik) kontsentratsioon.

Debye - Hückeli teooria. Ioonide ümber tekib lahuses elektrostaatiliste tõmbejõudude toimel vastasnimeliselt laetud ioonide pilv (ioonatmosfäär), mis takistabiooni liikumist. Alati on lahuses ka nende tõmbejõudude tekitatud ionipaare (näiteks  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ;  $\text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^-$ ), mistõttu vabade ioonide näiv, efektiivne kontsentratsioon jääb tegelikust (arvutuslikust) väiksemaks. On loomulik, et lahuste elektrilised ja osakeste arvust sõltuvad omadused on seotud just selle efektiivse kontsentratsiooniga.

Ioonide näivat, efektiivset kontsentratsiooni, mis iseloomustab lahuse tegelikke omadusi, nimetatakse aktiivseks kontsentratsiooniks ehk aktiivsuseks ( $a$ , mol/dm<sup>3</sup>).

$$a = \gamma \cdot C_M$$

kus

$\gamma$  -iooni aktiivsustegur ( $\gamma \leq 1$ )

$C_M$  - vastava iooni molaarne kontsentratsioon mol/dm<sup>3</sup>

Suurema täpsuse huvides tuleb tugevate elektrolüütide puhul kasutada tasakaalarvutustes ioonide molaarsete kontsentratsioonide asemel nende aktiivsusi.

Iooni aktiivsustegur  $\gamma$  sõltub eelkõige konkreetse iooni laengust ja iooni raadiusest. Tuleb aga märkida, et aktiivsusteguri väärtust mõjutavad ka kõik teised lahuses olevad ioonid, sest elektrostaatilised jõud eksisteerivad kõikide lahuses olevate laetud osakeste vahel. Kõik need mõjurid võetakse kokku lahuse ioontugevuse mõistesse.

**NB!** Kui aktiivsus ja aktiivsustegur on mingit konkreetset iooni iseloomustavad suurused, siis ioontugevus on kogu lahust iseloomustav suurus.

Lahuse ioontugevus  $\mu$  (või ka  $I$ ) leitakse järgmisest valemist:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

kus

$C_i$  -iooni molaalne kontsentratsioon (lahja lahuse puhul võib asendada molaarse kontsentratsiooniga)

$z_i$  - selle iooni laeng ( $\text{Mg}^{2+} \rightarrow z = +2$ )

Väikeste  $\mu$  väärtuste korral ( $\mu < 0.005$ ) võib kasutada aktiivsusteguri leidmiseks järgmist seost

$$\log g_i = -0.5 z_i^2 \sqrt{m}$$

Suuremate  $\mu$  väärtuste korral tuleb kasutada käsiraamatute tabeleid.

- Väga lahjas lahuses  $\gamma \approx 1$  ja sel juhul on aktiivsus võrdne vastava iooni molaarse kontsentratsiooniga.
- Tahkete ainete ja gaaside aktiivsused loetakse mitmetes rakendustes võrdseks ühega

### Nõrgad elektrolüüdid

Nõrkade elektrolüütide lahustes on ionid tasakaalus ioniseerumata molekulidega. Kuna lahuses on ioone vähe, siis on ka nende lahuste elektrijuhtivus väiksem. Samuti võib ionide väikese kontsentratsiooni tõttu võtta ionide aktiivsused võrdseks nende molaarsete kontsentratsioonidega ( $\gamma \approx 1$ ).

Vaatleme nõrka hapet või alust üldvalemiga AB, mille dissotsiatsioonil tekib üks kation ning üks anioon



Kirjutame sellele ühendile välja dissotsiatsioonikonstandi  $K$  avaldise

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

kus

$[A^+]$  – kationide, näit. vesinikioonide kontsentratsioon mol/dm<sup>3</sup>

$[B^-]$  – anioonide, näit. OH<sup>-</sup> ionide kontsentratsioon mol/dm<sup>3</sup>

$[AB]$  – dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon mol/dm<sup>3</sup>

Kui selle ühendi dissotsiatsiooniaste on  $\alpha$  ja algkontsentratsioon  $C$  (mol/dm<sup>3</sup>), siis

	AB	$\rightleftharpoons$	A <sup>+</sup>	+	B <sup>-</sup>
algkontsent- ratsioon (mol/dm <sup>3</sup> ):	C		0		0
dissotsiee- rub:	$\alpha \cdot C$				
tekib:			$\alpha \cdot C$		$\alpha \cdot C$
tasakaalus on (mol/dm <sup>3</sup> ):	$(1-\alpha) \cdot C$		$\alpha \cdot C$		$\alpha \cdot C$
	dissotsieeru- mata molekule		katioone		anioone

Pannes tasakaalsed kontsentratsioonid dissotsiatsioonikonstandi avaldisse, saame:

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

Seda avaldist nimetatakse elektrolüütide teooriat uurinud Saksa keemiku *Wilhelm Ostwaldi* (1853...1932) järgi Ostwaldi lahjendusseaduseks.

Kui  $\alpha < 0.05$  (väga nõrk elektrolüüt, mõõdukas kontsentratsioon), siis võib teha lihtsustuse

$$1 - \alpha \approx 1$$

s.t võtta dissotsieerumata ühendi kontsentratsioon võrdseks ühendi algkontsentratsiooniga.

Sel juhul

$$K = \alpha^2 \cdot C \quad \text{ja} \quad a = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

$$C_{A^+} = C_{B^-} = \sqrt{K * C}$$

Kui  $\alpha > 0.05$  (väga lahjad lahused), siis lihtsustada ei tohi ja  $\alpha$  leidmiseks tuleb lahendada ruutvõrrand

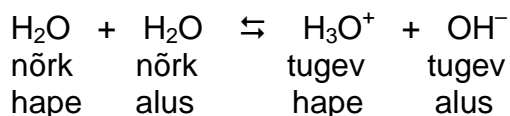
$$\alpha^2 \cdot C + \alpha \cdot K - K = 0$$

Katioonide (näit. nõrga happe korral vesinikioonide) või anioonide (näit. nõrga aluse korral  $\text{OH}^-$  ionide) kontsentratsiooni saame aga vastavalt:

$$C_{A^+} = C_{B^-} = -\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}\sqrt{K^2 + 4KC}$$

### **Vee ioonkorutus, pH kui happelis-aluseliste omaduste mõõt**

Vee puhul võib kirja panna nn autoionisatsiooni võrrandi:



ehk lihtsustatult, nagu sageli kirjutatakse



Peab silmas pidama, et vesi on siiski väga nõrk elektrolüüt ja ioniseerub äärmiselt vähe (1 molekul 500 miljoni kohta). Vesi on nõrgalt aluseliste omadustega ja soodustab teiste ühendite happeliste omaduste avaldumist.

Vee ionisatsiooni tasakaalu jaoks saab välja tuua tasakaalukonstandi avaldise

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

Kuna vaid vähesed vee molekulid on lagunened ioonideks, siis jääb dissotsieerumata vee molekulide kontsentratsioon  $[H_2O]$  praktiliselt muutumatuks ja korrutise  $K \cdot [H_2O]$  võib lugeda konstantseks

$$K \cdot [H_2O] = \text{const} = K_v$$

See korrutis on tähistatud  $K_v$  ( $K_w$ ,  $K_{H_2O}$ ) ning seda nimetatakse vee ionkorrutiseks

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Vee ionkorrutise väärtuseks standardtemperatuuri 25°C juures on

$$K_v = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

ning see kehtib kõikides vesilahustes. Tugevate elektrolüütide vesilahuste arvutustes tuleb aga täpsuse huvides kasutada aktiivseid kontsentratsioone:

$$K_v = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Puhtas vees on vesinikioonide kontsentratsioon võrdne hüdrosiidioonide kontsentratsiooniga ja võrdub

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.00 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{L}$$

Kokkuleppeliselt väljendatakse vesinikioonide kontsentratsiooni logaritmilisel kujul.  $pH$  ehk vesinikeksponent on negatiivne kümnendlogaritm vesinikioonide aktiivsest kontsentratsioonist

$$pH = -\log(a_{H^+})$$

Lahust, milles vesinikioonide kontsentratsioon on võrdne hüdrosiidioonide kontsentratsiooniga, nimetatakse neutraalseks lahuseks.

$$pH = -\log(1.00 \cdot 10^{-7}) = 7.00$$

Happelises lahuses on ülekaalus vesinikioonid ( $a_{H^+} > a_{OH^-}$  ehk  $pH < 7.00$ ) ja aluselises lahuses hüdrosiidioonid ( $a_{H^+} < a_{OH^-}$  ehk  $pH > 7.00$ )

Vee ionkorrutis kehtib kõikide vesilahuste kohta. Seega on  $pH$  universaalne suurus vesilahuste happelis-aluseliste omaduste kirjeldamiseks. Tuleb tähele panna ka seda, et kunagi ei saa muuta sõltumatult nii  $OH^-$  kui  $H^+$  ionide kontsentratsiooni. Esimese suurenemisel teine vastavalt väheneb.

Analoogiliselt vesinikeksponendiga kasutatakse vahel ka hüdrosiideksponendi mõistet

$$pOH = -\log(a_{OH^-})$$

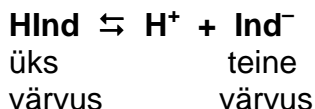
Üldjuhul kehtib lahjade lahuste korral seos

$$pH + pOH = 14.00$$

## Indikaatorid

Visuaalselt võimaldavad lahuse pH-d hinnata indikaatorid – ühendid, mis omavad happelises ja leelises keskkonnas erinevat värvust. Tavaliselt on tegemist nõrkade orgaaniliste hapete või alustega - taimsete pigmentidega.

Näiteks happeline indikaator üldvalemiga HInd dissotsieerub vees:



Kui keskkond on happeline ( $\text{H}^+$  ionide kontsentratsioon on suur), siis see tasakaal on tugevasti nihutatud vasakule ja domineerib dissotsieerumata HInd molekulidest tingitud värvus. Leelises keskkonnas aga seotakse tekkivad vesinikioonid  $\text{OH}^-$  ionide poolt, tasakaal nihkub paremale ning domineerivaks saab anioonist  $\text{Ind}^-$  põhjustatud värvus.

pH väärtuste vahemikku, milles indikaatori värvus muutub, nimetatakse indikaatori pöördealaks.

On ka indikaatoreid, mille värvus ei sõltu pH-st vaid mingi konkreetse iooni olemasolust lahuses. Näiteks  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  ionide juuresolekul violetne, nende puudumisel sinine (indikaator kroomtumesinine). Selliseid indikaatoreid-kompleksimoodustajaid (värvused on seotud kompleksühendite moodustumisega) kasutatakse mitmetes analüütilistes määramistes – näit. vee kareduse määramine

**Tabel. Mõned tähtsamad indikaatorid**

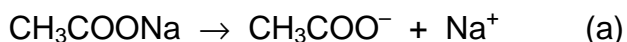
Indikaator	Värvus kui pH < pöördeala	Värvus kui pH > pöördeala	Pöördeala, pH
tümoosinine	punane	kollane	1.2 - 2.8
	kollane	sinine	8.0 - 9.6
broomfenoolsinine	kollane	sinine	3.0 - 4.6
metüüloranzh	oranzh	kollane	3.1 - 4.4
broomkresoolsinine	kollane	sinine	3.8 - 5.4
metüülpunane	punane	kollane	4.2 - 6.3
broomtümoosinine	kollane	sinine	6.0 - 7.6
kresoolpunane	kollane	punane	7.2 - 8.8
fenooltaleiin	värvitu	punane	8.3 - 9.9

## Puhverlahused

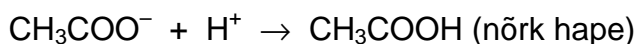
Puhverlahus on lahus, millel on võime säilitada oma pH mõõdukate koguste happe või aluse lisamisel.

Puhverlahustel on oluline roll keemilistes ja bioloogilistes süsteemides. Organismis varieerub pH suuresti - maomahl 1.5, veri 7.4. Nende väärtuste säilitamise eest hoolitsevad keerulised puhversüsteemid. Ka paljude analüütiliste määramiste läbiviimisel on oluline hoida keskkonna pH muutumatuna.

Näiteks atsetaatpuhver on puhverlahus, mis koosneb etaanhapest ja mõnest tema soolast - naatriumatsetaadist

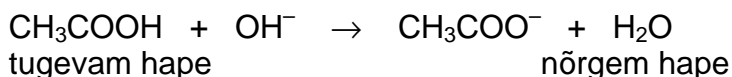


Sellises lahuses on kõrge  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ionide kontsentratsioon. Happe lisamisel reageerivad lahuses olevad atsetaatioonid vesinikioonidega lisatavast hapest:



Selle reaktsiooni tasakaal on nõrga happe tekke tõttu nihutatud tugevasti paremale.

Mõõduka koguse aluse lisamisel aga reageerib etaanhape alusega:



Kõikide nõrkade hapete ja aluste segud oma sooladega avaldavad vastupanu hapestamisele või leelistamisele tugevate hapete või alustega.

Puhverlahuste puhverdusvõime pole piiritu, vaid sõltub puhverlahuse üldkontsentratsioonist ja happe ning soola vahekorrast.

Puhvermahtuvus – tugeva happe või aluse moolide arv, mille lisamisel 1 dm<sup>3</sup> puhverlahusele selle pH muutub ühe ühiku võrra

Puhverlahuse pH oleneb vastava nõrga happe või aluse ionisatsioonikonstandist ja soola kontsentratsioonist.

$$\text{pH} \approx \log(\text{C}_{\text{sool}}/\text{C}_{\text{hape}}) - \log(\text{K}_{\text{hape}}) \quad \text{nõrk hape segus soolaga}$$

$$\text{pH} \approx \log(\text{C}_{\text{alus}}/\text{C}_{\text{sool}}) + \log(\text{K}_{\text{alus}}/\text{K}_{\text{v}}) \quad \text{nõrk alus segus soolaga}$$

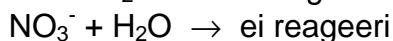
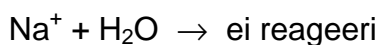
## Soolade hüdrolüüs

Hüdrolüüsiks nimetatakse lahustunud soola ionide reageerimist veega, mistõttu soolade vesilahused ei ole neutraalsed, vaid olenevalt soolast kas happelised või aluselised.

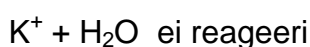
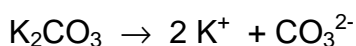
Tugevate aluste katioonid on  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Need katioonid, ei astu vastastoiemesse veega. Teised metalli-ionid ja ammoniumioon  $\text{NH}_4^+$ , käituvad vesilahustes hapetena ja vesi reageerib nendega nagu alus.

1. Neutraalseid (pH = 7) vesilahuseid annavad nn *tugeva aluse ja tugeva happe* soolad (NaCl, KNO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KI, KClO<sub>4</sub> jne.).

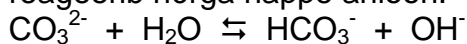
Soolad kui tugevad elektrolüüdid on vesilahuses täielikult dissotsieerunud:



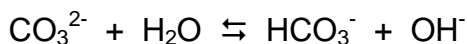
2. Aluselisi lahuseid annavad tugeva aluse ja nõrga happe soolad (Na<sub>2</sub>S, KCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF, CH<sub>3</sub>COONa jne.).



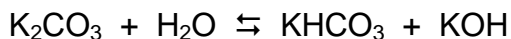
reageerib nõrga happe anioon:



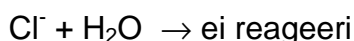
Hüdrolüüsivõrrand ionkujul:



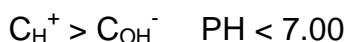
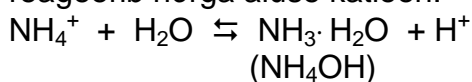
molekulaarkujul:



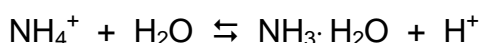
3. Happelisi lahuseid annavad nõrga aluse ja tugeva happe soolad (FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> jne.).



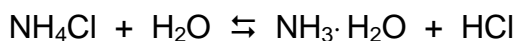
reageerib nõrga aluse katioon:



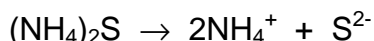
Hüdrolüüsivõrrand ionkujul:



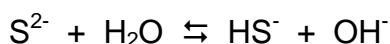
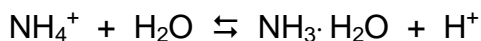
ja molekulaarkujul:



4. Nõrga happe ja nõrga aluse soola vesilahuse pH hindamiseks tuleb kasutada ionisatsioonikonstantide tabelit. Selliste soolade -  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  korral hüdrolüüsuvad nii katioon kui anioon:



Võrrandidioonkujul:



Võrrand molekulaarkujul:



Sõltuvalt sellest kumba reaktsiooni tasakaal (a või b) on rohkem nihutatud paremale, võib lahuses tekkida kas siis vesinikioonide liig või hüdrosiidioonide liig.

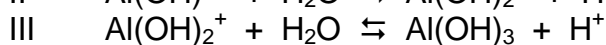
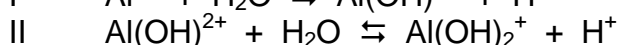
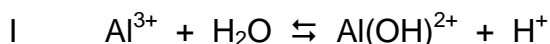
### Hüdrolüüsi astmelisus

Kui aniooni laeng erineb ühest, siis on võimalik:



Kuna vesinikkarbonaatioon ( $K_{\text{happe}} = 4.8 \cdot 10^{-11}$ ) on palju nõrgem hape kui süsihappe ( $K_{\text{happe}} = 4.2 \cdot 10^{-7}$ ), siis on süsihappe dissotsieerunud palju suuremas ulatuses (viimase reaktsiooni tasakaal on nihutatud vasakule). Seetõttu on lahuses põhiliselt ainult vesinikkarbonaatioonid.

Ka mitmelaenguliste metalliioonide hüdrolüüs toimub astmeliselt:



Praktiliselt kulgeb hüdrolüüs siiski ainult esimese astme võrrandi järgi. Vaid väga lahjades lahustes esineb mõningal määral ka hüdrolüüsi teine aste.

Hüdrolüüsi ulatust iseloomustab hüdrolüüsiaste. Hüdrolüüsiaste ( $\beta$ ) näitab hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni ja suhet soola üldkontsentratsiooni suhet.

Hüdrolüüsiaste ja soolalahuse pH on leitav järgmistest valemitest:

A) Tugeva aluse ja nõrga happe sool

$$b = \sqrt{\frac{K_v}{K_{\text{happe}} C_{\text{sool}}}}$$

$$\text{pH} = -1/2 \log(K_v) - 1/2 \log(K_{\text{happe,II}}) + 1/2 \log(C_{\text{sool}})$$

või

$$\text{pH} = -\log(K_v) + \log(\beta \cdot C_{\text{sool}})$$

B) Nõrga aluse ja tugeva happe sool

$$\mathbf{b} = \sqrt{\frac{K_v}{K_{\text{alus}} C_{\text{sool}}}}$$

$$\text{pH} = -1/2 \log(K_v) - 1/2 \log(C_{\text{sool}}) + 1/2 \log(K_{\text{alus}})$$

või

$$\text{pH} = -\log(\beta \cdot C_{\text{sool}})$$

C) Nõrga aluse ja nõrga happe sool

$$\mathbf{b} = \sqrt{\frac{K_v}{K_{\text{alus}} K_{\text{hape}}}} (1 - \mathbf{b})$$

$$\text{pH} = -1/2 \log(K_v) - 1/2 \log(K_{\text{hape}}) + 1/2 \log(K_{\text{alus}})$$

D) Vesiniksool

$$\text{pH} = -1/2 \log(K_{\text{hape, I}}) - 1/2 \log(K_{\text{hape, II}})$$

Nende võrrandite tuletamisel on kasutatud mitmeid lihtsustusi ja saadavad tulemused on ligikaudsed.

Hüdrolüüsiaste (hüdrolüüsi ulatus) on seda suurem, mida lahjem on soolalahus ja kõrgem temperatuur (hüdrolüüs on endotermiline protsess).