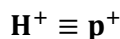


Sav-bázis I.: savak-bázisok jellemzése

(15. fejezet)

A sav-bázis reakciók olyan kémiai átalakulások, melyekben egy anyag hidrogéniont, ami gyakorlatilag megegyezik egy protonnal, vesz fel vagy ad le. Az ilyen átalakulásokat **protolitikus folyamatoknak** is szokás nevezni.



Fogalmak, történeti áttekintés

(sav-bázis-elméletek)

Arrhenius-elmélet

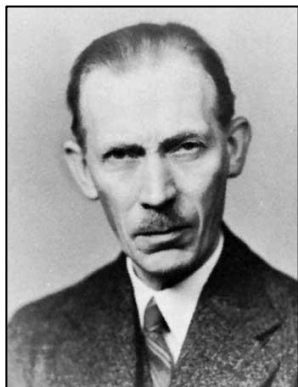
Svante August Arrhenius (1859– 1927) Nobel-díjas svéd kémikus szerint, aki többek között sav-bázis reakciókkal is foglalkozott, **savaknak azok az anyagok tekinthetők, amelyek vizes oldatban hidrogénionra (pongyolán: protonra) és savmaradékionra¹ disszociálnak, vagyis növelik a vizes oldatokban lévő oxónium ionok egyensúlyi koncentrációját. Bázisnak pedig azokat az anyagokat tekintette, amelyek vizes oldatban hidroxidionra és kationra disszociálnak, vagyis növelik a vizes oldatban a hidroxid ionok egyensúlyi koncentrációját.**



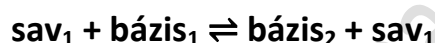
Például a nátrium-hidroxid (NaOH) egyértelmű bázisnak tekinthető Arrhenius szerint, az ammónia (NH₃) bázikussága azonban már nem magyarázható közvetlenül az elméletével, sőt a nemvizes közegű sav-bázis reakciók sem. Ettől eltekintve elmélete még ma is sokszor alkalmazható.

¹ Savmaradékion: a savakból hidrogénion leadása után visszamaradó negatív töltésű ion.

Brønsted-elmélet



Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) dán fizikai kémikus volt, aki sav-bázis elmélete által vált világhírűvé. Arrhenius elméletével ellentétben ő nem köti a sav és bázis meghatározását vizes oldathoz. Szerinte **minden olyan anyag** (legyen az akár ion vagy molekula) **savnak tekinthető, amely hidrogénion ($H^+ \equiv p^+$) leadására képes, és minden olyan anyag bázisnak tekinthető, amely hidrogénion felvételére képes. A savakból bázis lesz, a bázisokból sav egy adott reakciót követően, vagyis un. konjugált sav-bázispárokat alkotnak.** Elméletével a hidrolizáló sók kémhatása is értelmezhető.



Az ábra alapján az **ammóniának** mint bázisnak a konjugált savipárja a belőle hidrogénionfelvétellel képződött **ammóniumion**.



Az ábra azt mutatja, hogy a **hidrogén-kloridnak**, mint Brønsted-savnak a konjugált bázispárja a belőle protonleadással² képződött **kloridion**. A konjugált sav-bázis párokat minden sav-bázis reakciónál értelmezhetjük.

A fenti két példában jól látható, hogy az ammóniával szemben a víz savként, sósavval szemben pedig bázisként viselkedik. Ez nem véletlen, a víz képes savként és bázisént is

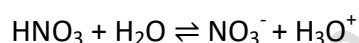
² A legszabályosabb a „hidrogénion-átadás” kifejezés használata, azonban a „protonátadás/átvétel” és protonálódás fogalmak is gyakran előfordulnak a szakzsargonban.

viselkedni. **Az olyan anyagokat, amelyek proton leadásra és proton felvételre is képesek, AMFOTER ANYAGOKNAK** (amforter = kettős viselkedésű) **hívjuk**.

További fontos gondolat, hogy minden sav-bázis reakció során újabb potenciálisan savas vagy bázikus karakterű kémiai részecskék jönnek létre, tehát –ha bizonyos esetekben csak elméletben is – **a sav-bázis reakciók megfordítható, egyensúlyra vezető folyamatok**.

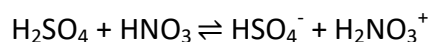
HA ÁTGONDOLJUK A BRØNSTED-ELMÉLETET, AKKOR RÁJÖHETÜNK, HOGY EGY ANYAGRÓL CSAK AKKOR MONDHATJUK BIZTOSAN, HOGY SAV VAGY BÁZIS, HA ISMERJÜK A REAKCIÓPARTNERÉT!! Tehát a sav- és bázis fogalmak relatívak, s nagyon fontos értenünk, hogy egy adott anyag kémiai reakcióban betöltött szerepére utaló tulajdonságát értelmezzük velük.

Nézzünk egy kézenfekvő példát, a salétromsavat. A salétromsav vízzel szemben savként viselkedik.



Ha azonban a salétromsavat víz helyett kénsavval reagáltatjuk (vízmentes körülmények között), akkor már bázisként viselkedik, és a kénsav képes őt protonfelvételre bírni. Önmagában a kénsav vízzel szemben is sav; láthatjuk azonban, hogy a vízzel szemben szintén savas karaktert mutató **salétromsavnál a kénsav erősebb sav**, hiszen a salétromsavat még úgy is képes volt H^+ -ion felvételre bírni, hogy alapvetően a HNO_3 -molekulák ezzel éppen ellentétes reakciót preferálnak.

(Ennek a reakciónak gyakorlati haszna is nagy a szerves kémiában, nitrálóelegyként használják).



Szükségesnek látszik tehát egy **viszonyítási alap**, valamilyen anyag kiválasztása, amihez képest minden más anyag sav és/vagy bázis tulajdonságát viszonyíthatjuk. Ugyanis, ha általánosan minden anyag tulajdonságait egyazon másik anyaghoz viszonyítjuk, akkor bármely részecske **savas- vagy bázikus karaktere összehasonlíthatóvá válik**, és értelme lesz az olyan fogalmaknak mint pl. erős sav vagy gyenge bázis etc...

Lévén **a víz** (a H_2O molekula) amfoter tulajdonságú, ráadásul a mindennapi laboratóriumi gyakorlatban is egy igen gyakori anyag, ezt a vegyületet választották viszonyítási alapnak.

- ...

Csoportosításnál még elég fontos szempont az **erősség szerinti besorolás**. Ez alapján három alcsoportot szokás megkülönböztetni:

- erős savak (pl. HCl, HNO₃, H₂SO₄)
- középerős savak (pl. H₃PO₄)
- gyenge savak (pl. H₂CO₃)

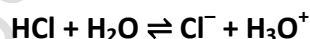
Az erős savak

Az erős savak olyan savak, amelyek „könnyen és szívesen” átadják a protonjaikat, és szinte az anyagi halmazt alkotó összes savmolekula megszabadul a protonjától, vagyis mondhatni, hogy ők **100%-osan disszociálnak**.

Erős savak közé többek között a **HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, és a HClO₄** tartoznak.

Az erősséget számszerűsíteni is módunkban áll a vízzel, mint általános viszonyítási alappal szemben felírt sav-bázis reakció egyensúlyi állandójának segítségével.

Ennek értelmében a savak protonleadására fel lehet írni a tömeghatás törvényét az egyensúly beállta után jelen lévő részecskék egyensúlyi koncentrációjával.



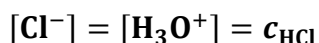
$$K = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Lévéen a reakció vizes oldatban zajlik, tehát a víz nem csak egy reakciópartner, hanem ő alkotja a reakció közegét, az oldószert is. Közegként a víz hatalmas koncentrációban van jelen a többi anyaghoz képest, így az ő mennyiségének a megváltozása elhanyagolható, a **[H₂O] értéke tehát állandó!** Ilyen módon összevonható a *K* egyensúlyi állandóval.

$$K_s = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}]}$$

Az összevonás eredményeül kapott K_s szintén egy **állandó szám**, s lévén egy sav vízzel való reakciójára írtuk fel **SAVÁLLANDÓNAK NEVEZZÜK**. A savállandó, mint minden – végső soron – egyensúlyi állandó ez is alkalmas arra, hogy az egyensúlyi reakciót jellemezzük vele.

Egyértékű, erős savaknál a savmaradékióknak és az oxóniumionnak az egyensúlyi koncentrációja megegyezik a sav bemérési (azaz kindulási vagy névleges) koncentrációjával.



Értelmezzük most a saverősséget teljesen általánosan, az eddigi megfontolások és a savállandó segítségével!

Erős savaknak azokat a savakat szokás nevezni, amelyek savállandója 1 mol/dm^3 -nél nagyobb vagy egyenlő³. Akkor lesz a savállandó értéke minnél nagyobb (vagyis akkor erősebb és erősebb a sav), ha a tömeghatás törvénye által definiált tört számlálója minél nagyobb, s vele párhuzamosan a nevező minél kisebb. Könnyedén belátható, hogy ez pontosan azzal az állítással egyenértékű, miszerint **erős savnak nevezük az olyan savakat melyek adott reakciópartnerrel szemben nagy mértékben, illetve gyakorlatilag⁴ teljesen disszociálnak**.

Az erős savak konjugált bázispárja (a fenti példában a kloridion) **mindig gyenge bázis**. Ez szintén logikus, hiszen, ha a savmolekula szereti leadni a protont, akkor a savmaradékió miért szeretné visszavenni?! Minél erősebb egy sav, vagyis minél nagyobb a savállandója, annál gyengébb bázis a belőle létrejövő konjugált bázis, vagyis annál kevésbé hajlandó protont felvenni.

A közép-erős és gyenge savak jellemzése

Ebbe a kategóriába azok a savak tartoznak, amelyek esetében az anyagi halmazt alkotó **savmolekulák közül még híg vizes oldatban sem mindegyik disszociál**, vagyis sok

³ Más-más irodalmi hivatkozásokban ez az érték eltérhet.

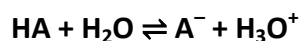
⁴ A disszociáció elvben soha nem lehet teljes még a legerősebb savra sem, hiszen minden sav-bázis reakció megfordítható.

savmolekula nem adja le a protonját. Az ő esetükben már tényleges – figyelmen kívül nem hagyható – egyensúlyi reakció játszódik le.

Ebbe a csoportba nagyon sok sav tartozik, többek között a szerves savak, foszforsav, szénsav, kénessav, salétromossav, mondhatni minden más, ami az erős savaknál nem lett megemlítve.

A fentebb felsorolt erős savakon kívül természetesen vannak még más erős savak is, de ezek a legismertebbek, a többi, már egzotikusnak is mondható erős savval jelen jegyzetben nem foglalkozunk.

Példaként legyen **HA** egy gyenge sav! Protonleadása vizes közegben a következőképpen írható fel:



Erre a savállandó kifejezése:

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

ahol:

- $[\text{A}^-]$ a savmaradékion egyensúlyi koncentrációja,
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ az oxóniumionok egyensúlyi koncentrációja,
- $[\text{HA}]$ a (disszociálatlan) savmolekulák egyensúlyi koncentrációja,
- K_s a sav savállandója.

Minél gyengébb a vizsgált sav, annál jobban a visszaalakulás irányába van eltolva az egyensúly, tehát K_s értéke annál kisebb. Ennek oka az, hogy minél gyengébb egy sav, annál erősebb a belőle képződött konjugált bázis, vagyis annál hajlamosabb az protont felvenni, és visszaalakulni az eredeti savvá.

A fentiekből kiderül, hogy az egyértékű, erős savaknál tett állítás miszerint, a sav bemérési koncentrációja (c_{HA}) megegyezik a keletkező savmaradékion- illetve oxióniumion egyensúlyi koncentrációjával ($[\text{A}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$) **nem áll fent.**

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \neq c_{\text{HCl}}$$

Nézzük meg röviden, hogy egy egyértékű, gyenge sav (HA) illetve a belőle vízzel való reakció során keletkező részecskék egyensúlyi koncentrációját hogyan lehet kiszámolni!

A számításhoz elegendő a savra (HA) Arrhenius szerint hidrogénionra (H⁺) és savmaradékionra (A⁻) disszociáló részecskéként tekinteni!



Egy **c** bemérési koncentrációjú HA-sav-oldatra, melyben a savból **x** koncentrációnyi alakul át, az alábbi *gondolkodást segítő* táblázat szerkeszthető:

	HA	H ⁺	A ⁻
bemérési koncentráció	$c \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	-	-
átalakult koncentráció	$-x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$+x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$+x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
EGYENSÚLYI KONCENTRÁCIÓ	$c - x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

Ne feledjünk, hogy ismerünk egy dinamikus egyensúlyi rendszerben lévő, egyensúlyi koncentrációkra igaz összefüggést, a tömeghatás törvényét!

$$K_s = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot x}{c-x} = \frac{x^2}{c-x},$$

ahol tehát: $[\text{HA}] = (c-x) \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$; $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

A kapott egyenlet egy $-x$ ismeretlen esetén – teljes, másodfokú egyenlet, melyet könnyen megoldhatunk a HA sav savállandójának (K_s) és bemérési koncentrációjának (c) ismeretében.

A bázisok jellemzése

A bázisok olyan anyagok (molekulák, ionok), amelyek proton felvételére képesek.

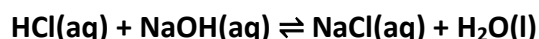
A bázisokat több szempont szerint lehet csoportosítani, előtte azonban érdemes szót ejteni arról az **atomszerkezeti feltétel**ről, aminek mindenképpen teljesülnie kell ahhoz, hogy egy részecskre bázisként tudjon viselkedni. **A bázis hidrogéniont (H⁺) köt meg.** Felmerült bennünk a kérdés, hogy mégis hogyan teszi ezt? A válasz igen egyszerű: **datív-kötéssel**. Ha és amennyiben egy molekula vagy ion valamely, de legalább egyik atomja tartalmaz olyan **nemkötő elektronpárt**, amit donatoromként egy datív-kötésben képes megosztani a hidrogénionnal, akkor az adott részecske potenciális bázis. **A molekulán ill. ionon belüli nemkötő elektronpár jelenléte tehát szükséges feltétele annak, hogy egy részecske protont köthessen meg.**

A bázisok egy kivételes csoportját jelentik a **fém-hidroxidok**. A különlegesség fő oka, hogy ebben az anion az a víz autorotólíziséből (lásd később!) származó anion, a hidroxidion (OH⁻), valamint, hogy ezek **egyszerű ionvegyületek**. Következésképpen **ezen vegyületek java része remekül oldódik vízben**, mások kevésbé. Pl. NaOH-t vízben oldva, az tökéletesen feloldódik (feltéve, ha nem lépjük át az oldhatósági határt), disszociációja tehát 100%-os. A Cu(OH)₂ már pl. rosszul oldódik vízben. Ezen vegyületek bázicitását már Arrhenius is tudta értelmezni, sőt az Arrhenius-elmélet gyakorlatilag szabályosan csak a hidroxidion-tartalmú vegyületeket tudta bázisként definiálni.⁵

A fém-hidroxidokon belül a hidroxidion rendelkezik a bázikus karakterrel. A sav-bázis reakciók szempontjából tehát mindegy, hogy melyik fém hidroxionnal alkotott vegyületéről van szó.

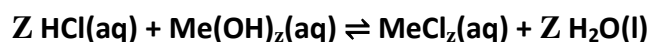
Nézzünk egy példát!

Sósav reakciója nátrium-hidroxiddal-oldattal:

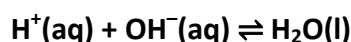


Általános fém-hidroxidra (ahol a fémion $z+$ töltésű, Me^{z+}):

⁵ Az ammónia (NH₃) bázikus tulajdonságát egy „NH₄OH” összetételű, ammónium-hidroxid nevű vegyület disszociációjával magyarázza az Arrhenius-elmélet. Ez a pont azonban ezen elmélet használhatóságának határa is egyben. Ugyanis, ma már tudjuk (sőt Brønsted is tudta), hogy **ammónium-hidroxid nem létezik!!!**



A reakcióban a hidrogénion átadása ill. átvétele a lényeges. Tehát tulajdonképpen az is teljesen mindegy, hogy milyen sav adja a hidrogéniont. A reakció lényege tehát (un. **ionegyenlet** felírásával):



Összetétel szerint két nagy csoportot lehet megkülönböztetni: a **szervetlen és szerves bázisok** csoportját. A szerves bázisok további felosztásával itt nem foglalkozunk. A szervetlen bázisok további osztályozását az alábbi ábra foglalja össze.

Összetétel szerinti csoportosítás

szerves bázisok

Különösen fontosak lesznek az **aminok** illetve a különböző amin származékok. Ezekkel a vegyületekkel a szerves kémiai tanulmányok során ismerkedünk meg.

szervetlen bázisok

1. fém-hidroxidok [pl. NaOH, Ba(OH)₂]
2. tiobázisok (pl. Ca(SH)₂)
3. egyéb.

Más megnevezés alapján a bázisok ugyanúgy csoportosíthatók, mint a savak. **Egy bázisnál az értékűség azt mutatja meg, hogy hány proton felvételére képes.** Ez alapján megkülönböztetünk:

- egyértékű bázisokat (egy protont tudnak felvenni, pl. alkálifém-hidroxidok)
- kétértékű bázisokat (két protont tudnak felvenni, pl. alkáliföldfém-hidroxidok)
- többértékű bázisokat (3-nál több protont tudnak felvenni, pl. egyes szerves bázisok, a nagyobb vegyértékű fémek hidroxidjai)

Csoportosításnál szintén fontos szempont az **erősség szerinti csoportosítás**. Itt ugyancsak három alcsoportot szokás megkülönböztetni:

- **erős** bázisok (pl. alkálifém-hidroxidok)
- **középerős** bázisok (pl. ammónia)
- **gyenge** bázisok (pl. nagyobb szénatomszámú aminok)

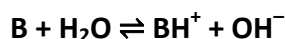
A bázisok jellemzése erősségük alapján

Erős bázisnak tekintjük azokat a bázisokat, amelyek vízben oldva teljesen, de legalábbis nagy mértékben disszociálnak (fém-hidroxidok esetében egyszerűen tehát feloldódnak) **illetve savakkal szemben teljes mértékben protonálódnak** (vagyis protont vesznek fel).

Tipikusan ilyenek tehát az **alkálifémek hidroxidjai** (NaOH, KOH). A kisebb moláris tömegű **alkáliföldfém-hidroxidok** nem oldódnak olyan jól vízben, mint az alkálifém-hidroxidok, de még ők is erős bázisnak tekinthetők [pl. Mg(OH)₂, Ca(OH)₂]; a Ba(OH)₂ remekül oldódik vízben. **A hidroxidionból – a protonfelvétel során – képződő víz a konjugált savi párjuk** (ez minden hidroxidvegyületre igaz, nem csak az erős bázisokra).

Gyenge és középerős bázisok közé azok tartoznak, amelyek anyagi halmazában nem minden molekula vesz fel protont vízzel való reakció közben, illetve vízben oldva nem teljesen disszociálnak (rosszul oldódnak). Ezek tényleges egyensúlyi reakcióban vesznek fel protont, ahol az egyensúly annál jobban van a visszaalakulás irányába eltolva, minél gyengébb az adott bázis. **Az átmenetifém-hidroxidok jellemzőek középerős, sőt gyenge bázisok. A szerves bázisok (pl. aminok) és az ammónia gyenge bázisok.**

Nézzünk egy B gyenge bázis vízzel szembeni reakcióját!



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]},^6$$

ahol:

⁶ A víz egyensúlyi koncentrációja ugyan azon okból kifolyólag nem szerepel már a törtben, illetve lehetett összevonni a K egyensúlyi állandóval, mint a savállandó esetén.

- $[\text{HB}^+]$ a képződött kation egyensúlyi koncentrációja (az a **B** bázis konjugált savi párja),
- $[\text{OH}^-]$ a hidroxidionok egyensúlyi koncentrációja,
- $[\text{B}]$ a (reagálatlan) bázismolekulák egyensúlyi koncentrációja,
- K_b a bázis un. **bázisállandója**.

A savakhoz hasonlóan a bázisok erősségét is lehet számszerűsíteni, méghozzá a BÁZISÁLLANDÓVAL. Minél nagyobb ennek az értéke, annál inkább a termék képződésének irányába van eltolva a folyamat, vagyis az adott bázis annál hajlandóbb protonfelvételre, és ezáltal annál erősebb. Hasonlóan erős savak és bázisok esetén a bázisállandó nagyságrendje a hasonló erősségű savak savállandójának nagyságrendjével hasonlítható össze.

Az ammónia bázisállandója:

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Az ecetsav savállandója:

$$K_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

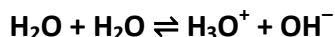
A víz autoprotolízise

A víz amfoter vegyület, viselkedhet savként és bázisként is.

Sokáig úgy gondolták és mérték a tudósok, hogy a desztillált víz, tehát az elvben vízmolekulákon kívül semmi mást nem tartalmazó víz nem vezeti az elektromos áramot. Az elektromos áram vezetésének feltétele, hogy az oldat tartalmazzon szabadon mozgó, töltéssel rendelkező részecskéket. A mérés technika fejlődésével **a tudósok nagy megdöbbenéssel tapasztalták, hogy a szigetelőnek gondolt desztillált víz, ha nagyon rosszul is, de vezeti az áramot!** Hogyan lehetséges ez?

Kizárólag a fentebb leírt módon, tehát, ha a folyadék egy elektrolit, vagyis tartalmaznia kell szabadon mozgó, töltéssel rendelkező részecskéket. További vizsgálatok igazolták, hogy lévén a vízmolekulák amfoter tulajdonsággal rendelkeznek, bizonyos mértékig képesek egymással is sav-bázis reakcióba lépni. **Az olyan sav-bázis reakciót, melyben a sav és a bázis szerepét is ugyan az az anyag tölti be autoprotolízisnek⁷ nevezzük.**

⁷ arrheniusi értelmezésben: öndisszociáció.



A reakcióban létrejövő részecskék az ún. **vízionok**: az **oxóniumion**⁸ (H_3O^+) és a **hidroxidion** (OH^-).

A fenti reakció egyértelműsíti tehát, hogy egy vizes oldatban mindig minden esetben található oxóniumion (pongyolán: hidrogénion) és hidroxidion is valamekkora koncentrációban.

Ezt a megfordítható, egyensúlyra vezető reakciót is jellemezhetjük egy K egyensúlyi állandóval, a tömeghatás törvénye értelmében:

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

Standard körülmények között (25°C és légköri nyomás) a víz sűrűsége gyakorlatilag 1 g/cm^3 , vagyis 1 dm^3 víz tömege 1000 g, aminek az anyagmennyisége $\frac{1000\text{g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,56 \text{ mol}$. A víz koncentrációja ($55,56 \text{ mol/dm}^3$) olyan nagy, hogy látni fogjuk az ebből elreagáló vízmolekulák koncentrációja elhanyagolható, vagyis a fenti összefüggésben lévő $[\text{H}_2\text{O}]^2$ -es tag állandó, így összevonható az egyenlet másik oldalán lévő K egyensúlyi állandóval.

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

Ezt a szorzatot, tehát K_v -t szokás **VÍZIONSZORZATNAK** nevezni.

Mérések alapján megállapították, hogy 25 °C-on a vízionok egyensúlyi koncentrációja:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2 \quad \text{25 °C-on!}^9$$

⁸ Régiesebb nevén: hidroxónium-ion (ajánlatos kerülni a használatát).

⁹ Lévén a K hőmérsékletfüggő, K_v értéke is más-más különböző hőmérsékleteken.

A pH

A pH-ban lévő „p” a latin *exponens* szóból jön, aminek matematikai konceptusban¹⁰ a jelentése: kitevő. A „H” -betű a hidrogénionra (H^+) utal. Vizes sav- illetve lúgosoldatokban a vízionok koncentrációja általában alacsony érték, igen gyakran 1 mol/dm^3 -nél jóval kisebb, de persze semmi akadálya, hogy akár nagyobb is legyen, kellően tömény oldat esetén. Azonban a mindennapi életben, sőt az általános laboratóriumi gyakorlatban is csak a relatív hígabb oldatoknak van gyakorlati jelentősége.

Egy $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációjú sósavban (hidrogén-klorid-oldat) a hidrogénionok (oxóniumionok) egyensúlyi koncentrációja megegyezik a hidrogén-klorid bemérési koncentrációjával¹¹:

$$[H^+] = c_{HCl} = 0,01 \text{ mol/dm}^3 = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Gyakorlati szempontból kényelmesebb volna, ha a „ $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ” helyett egyszerűen csak egyetlen egy számmal ki tudnánk ezt a koncentrációértéket fejezni. Ezen praktikus, kényelmi szempontból vezették be a pH használatát, s definiálták a következő összefüggéssel¹²: **a pH egy oldat egyensúlyi hidrogénion-koncentrációjának (oxóniumionos) alapú logaritmusát mínusz eggyel szorozva.**

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -\lg[H^+]$$

A fenti sósav pH-ja tehát:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,01) = -\lg(10^{-2}) = 2$$

Tehát azt állítani erről a sósavról, hogy a koncentrációja $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -es vagy, hogy a pH-ja 2, **egy és ugyan az az információ!** A pH csupán egy matematikai algoritmus, melynek segítségével egyszerűbb alakban is kifejezhetjük egy oldat egyensúlyi hidrogénion (oxóniumion) koncentrációját.

¹⁰ A matematikából ismerős lehet az exponenciális kifejezés is.

¹¹ Egyrészt azért mert a HCl egyértékű, erős sav, másrészt pedig azért mert a HCl disszociációja mellett a víz autoprotolíziséből származó hidrogénionoktól gyakorlatilag eltekinthetünk.

¹² Valójában dimenzióval rendelkező mennyiségből logaritmust-számolni nem lehet; azonban a pH elméleti szempontból is helytálló definíciójától jelent jegyzetben eltekintünk.

Egy bázis vizes oldatának pH-ja érdekes kérdés! Ha pl. egy 0,01 mol/dm³-es koncentrációjú NaOH-oldatban szeretnénk megtudni a pH számításhoz szükséges [H⁺]-t, akkor azt külön meg kell határozni.

Minden vizes oldatra igaz, hogy a benne lévő vízionok egyensúlyi koncentrációinak szorzata állandó érték, hiszen:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2$$

A fenti NaOH-oldatra:

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2}{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = 12.$$

Tehát egy 0,01 mol/dm³-es koncentrációjú NaOH-oldatnak a koncentrációját pH=12-es kifejezéssel is megadhatjuk.

Szokás még más mennyiségek „p-értékét” is megadni. Látható, jellemzően az igen kis értékek egyszerűbb kifejezését szolgálja ez a fogalom!

Használatos a **pOH fogalma** is, a pH-val teljesen analóg módon!

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Az előző példában említett NaOH-oldat pOH-ja: pOH=2.

A vízionszorzat értelmében egy számolási feladatok megoldásánál hasznos összefüggést kapunk:

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

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

Gyakran a sav-és bázisállandó értékét is ilyen alakban adják meg a táblázatok:

pl.: Az ecetsav savállandója: $K_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} (10^{-4,757}) \text{ mol/dm}^3$

$$\text{p}K_s(\text{ecetsav}) = -\lg[K_s] = 4,757$$

Kémhatás

A mindennapi életben gyakran találkozunk a „savas” ill. „lúgos” kifejezésekkel. A kémhatás fogalmát úton útfélen használjuk, de sokszor túlmisztifikáljuk annak jelentőségét, túlbonyolítjuk a jelentését.

Szögezzük le: **a kémhatás kizárólag vizes oldatokra értelmezhető és egy vizes oldatban a hidrogénionok- (oxóniumionok) és hidroxidionok egyensúlyi koncentrációinak arányát fejezi ki.**

Kémhatása alapján az oldatoknak három fajtája lehet: **savas kémhatású oldat, lúgos kémhatású oldat¹³, semleges kémhatású oldat.**

Definíció:

Ha egy vizes oldatban a vízionok koncentrációja megegyezik, akkor semleges kémhatású oldatról beszélünk. Nagyobb hidrogénion-koncentráció esetén savas, míg nagyobb hidroxidion-koncentráció esetén lúgos kémhatású¹⁴ oldatról beszélünk.

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ **semleges kémhatás,**

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ **savas kémhatás,**

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ **lúgos kémhatás.**

¹³ A „lúg” és a „bázis” kifejezések nem azonosak. Régebben a „bázikus kémhatás” kifejezés is használatos volt, ma ezt azonban már ajánlatos kerülni. A lúg eredetileg vízben jól oldódó bázist jelent.

¹⁴ A „bázikus oldat”, „bázikus kémhatás” kifejezések már nem használatosak.

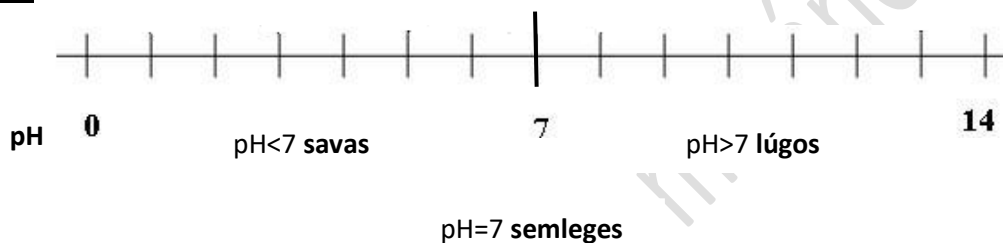
A vízionszorzat értelmében, ha egy oldat kémhatása semleges, akkor a vízionok koncentrációja:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Egy semleges kémhatású oldat pH-ja tehát: pH=7.

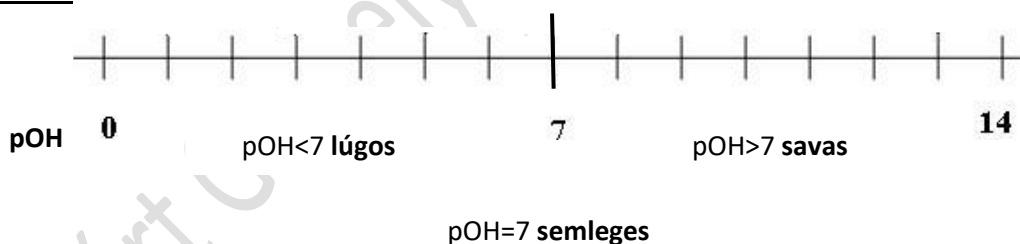
Ha **savas kémhatású** egy oldat akkor 10^{-7} mol/dm^3 -nél nagyobb a hidrogénionok koncentrációja, tehát a **pH-ja kisebb lesz 7-nél**, míg lúgos kémhatású oldat esetén a **pH nagyobb lesz 7-nél**.

pH-skála



Ritkábban használatos, de a kémhatás – tetszés szerint – kifejezhető a pOH-val is.

pOH-skála



Pusztán gyakorlati szempontokat figyelembe véve szokás a pH és pOH skálákat 0-14 közé felállítani. Elvben nincs akadálya, hogy 0-nál kisebb vagy 14-nél nagyobb pH/pOH-jú oldatot készítsünk.

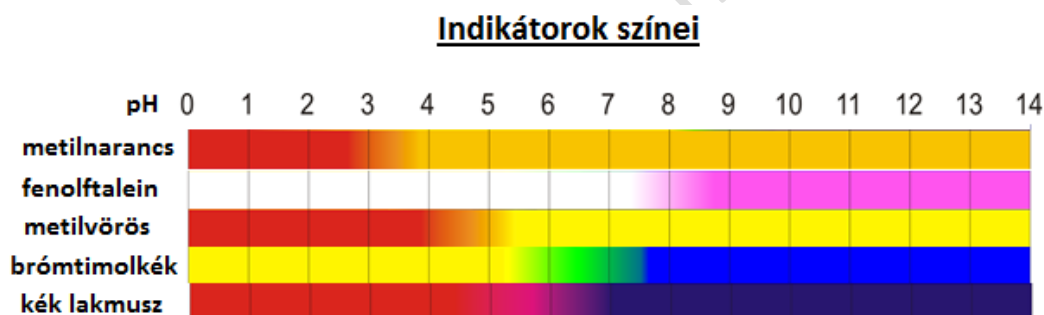
Azonban ne feledjük, hogy a pH/pOH skálán 1-1 egységet ugorva az koncentrációváltozásban tízszeres vagy tizedrészt jelent (attól függően a skálán milyen irányba léptünk el)!! Egy pH=14-es oldat hidroxidion-koncentrációja már: $pOH=14-pH=0$, azaz $[OH^-]=1 \text{ mol/dm}^3$. Ha pH=15-ös oldatot szeretnénk készíteni, akkor már 10 mol/dm^3 -es

koncentrációjú oldatot kell készíteni a bázisból. Ez már azonban igen tömény, sok bázisból (vagy analóg módon savból) ilyen tömény oldatot esetleg már nem is lehet készíteni¹⁵.

Indikátorok

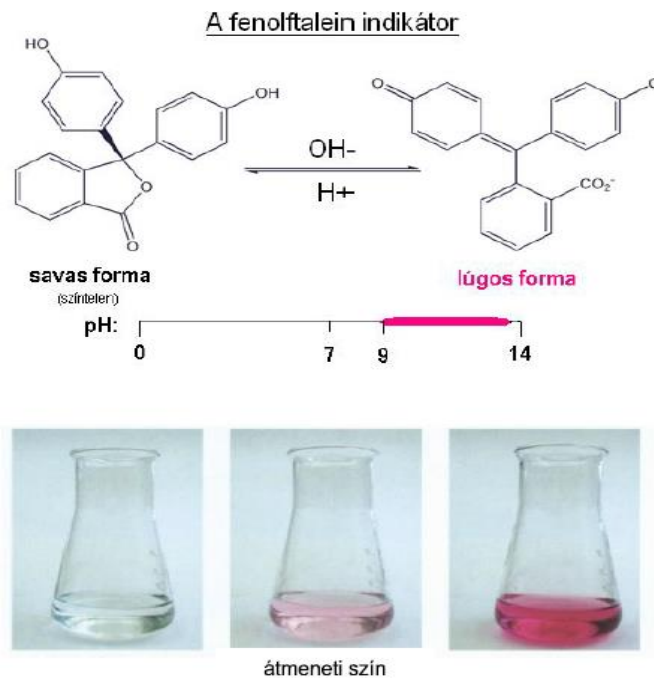
A sav-bázis indikátorok olyan anyagok, amelyek a kémhatás „színes” jelzésére alkalmasak, vagyis a kémhatás-változást szemmel látható színváltozással jelzik. Maguk is sav-bázis karakterrel rendelkeznek: gyenge savak és/vagy gyenge bázisok. A savakkal illetve bázisokkal kölcsönhatásba lépve, anionos (deprotonált), kationos (protonált) formáik színe más és más lehet.

A legsűrűbben használt sav-bázis indikátorok közé a fenolftalein, metilnarancs, timolkék, lakmusz, bróm-timolkék és az univerzálindikátor tartozik.



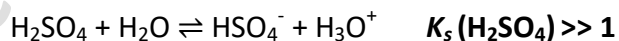
Az **átcsapási tartomány** az a pH-tartomány, ahol az indikátor színt vált. Ez általában nem egy nagyon szűk intervallum. Szemléletes a bróm-timolkék átcsapási tartománya: ebben a tartományban zöld színváltozást észlelünk, tehát a brómtimolkék színe kb. pH=5-7 között zöld, alatta sárga, felette kék. (A zöld szín oka, hogy ezen a pH-tartományon belül a molekulák protonált és deprotonált alakja egyenúlyt tart egymással, azaz mind a kettő jelen van; a kék és sárga színek keverékeként tapasztalhatjuk a zöld színt.)

¹⁵ Például a magnézium-hidroxid $[Mg(OH)_2]$ relatív rossz oldhatósága ($1,44 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, 25 °C-on) miatt maximálisan pH=10,46-os oldat készíthető belőle.



Többértékű savak

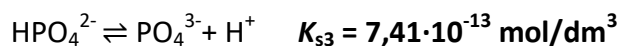
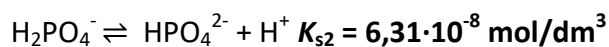
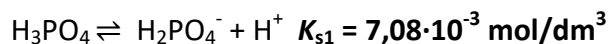
A többértékű savak egynél több proton leadására képesek. Ilyen például a kénsav, szénsav, foszforsav stb. A kénsav az első protonját, még igen tömény oldatban is 100%-ban leadja, azonban a belőle keletkező hidrogén-szulfátion már nem, az ő esetében már egyensúlyra vezető reakciót kell felírni:



Általánosságban igaz, hogy az első proton leadása mindig nagyobb mértékben megy végbe, mint a többi. Ez azért van, mert az első proton még semleges molekuláról disszociál, azonban a többihez már nagyobb energia szükséges, mert azok már negatív összetett ionról.

A negatív töltéssel rendelkező, protonleadására képes savmaradékionok amfoter tulajdonságúak (pl. HSO_4^- , HCO_3^- etc...).

A foszforsav esetében három proton leadására van lehetőség, azonban vizes oldat esetén az utolsó disszociáció már annyira kis mértékben megy végbe, hogy a másik kettőhöz, de főleg az elsőhöz képest elhanyagolható.



Jól látható, hogy a foszforsavnál az első savállandó jóval nagyobb a másik kettőnél. Ha 3-4 nagyságrendnél nagyobb különbség van két savi állandó között, akkor a kisebb savállandójú savból keletkező protonok disszociációja gyakorlatilag már elhanyagolható.

Anhidridek

Ha egy oxigéntartalmú szervesetlen savból formálisan (képzeletben) vagy ténylegesen vizet vonunk el, akkor nemfém-oxid keletkezik, ami az adott savnak az ún. savanhidridje. Például, ha szénsavból (H_2CO_3) elveszünk egy vízmolekulát (H_2O), akkor szén-dioxid (CO_2) képződik. **A szén-dioxid a szénsav savanhidridje. Ha a szén-dioxidot vízben oldjuk, akkor szénsav keletkezik.** Ez természetesen nem csak oxigéntartalmú szervesetlen savakra értelmezhető, hanem szervesekre is.

Egy sav savanhidridjének vízben való oldásakor általában megkapjuk az adott savat. Kivételek viszont vannak. A szilícium-dioxid a kovasav anhidridje, azonban vízben nem oldódik, lévén atomrácsos. A következő táblázatban egy-két gyakoribb sav savanhidridje található:

sav neve	savanhidrid neve és képlete	savanhidrid rácstípusa	savanhidrid oldhatósága vízben
szénsav	szén-dioxid (CO_2)	molekularács	oldódik
kénsav	kén-trioxid (SO_3)	molekularács	oldódik
kénessav	kén-dioxid (SO_2)	molekularács	oldódik
salétromsav	dinitrogén-pentaoxid (N_2O_5)	molekularács	oldódik

foszforsav	difoszfor-pentaoxid (P_2O_5) ¹⁶	molekularács	oldódik
kovasav	szilícium-dioxid (SiO_2)	atomrács	nem oldódik
hangyasav	szén-monoxid (CO)	molekularács	nem oldódik
ecetsav	ecetsavanhidrid $[(CH_3CO)_2O]$	molekularács	oldódik

Bázisok esetén némely fém-hidroxidból (nem az összesből) vízelvonással a megfelelő fém-oxid keletkezik, ezek a megfelelő bázisnak a bázisanhidridjei.

Általánosan fogalmazva, a kovalens kötéssel rendelkező **nemfém-oxidok savanhidridek**, míg az ionos kötéssel rendelkező **fém-oxidok bázisanhidridek**. Erről bővebben szervesetlen kémiából még lesz lehetőségünk olvasni.

A következő táblázatban egy-két gyakoribb bázis bázisanhidridje található:

bázis neve	bázisanhidrid neve és képlete	bázisanhidrid rácstípusa	bázisanhidrid oldhatósága vízben
magnézium-hidroxid	magnézium-oxid (MgO)	ionrács (atomrácsba hajlik)	nem oldódik
kalcium-hidroxid	kalcium-oxid (CaO)	ionrács	oldódik

¹⁶ Illetve: tetrafoszfor-dekaoxid (P_4O_{10}).