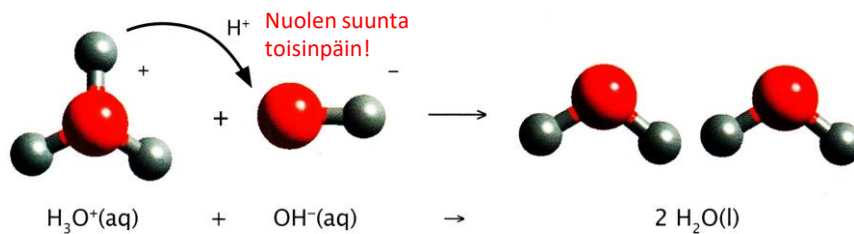


Neutraloituminen ei ole tasapainoreaktio

KEMIALLINEN
TASAPAINO, KE6

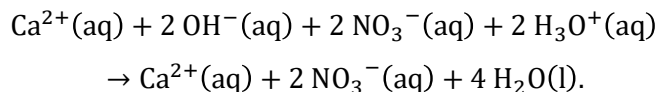
Taustaa: Tähän asti ollaan tarkasteltu happojen ja emästen vesiliuoksia erikseen, mutta nyt tarkastellaan mitä tapahtuu, kun happo ja emäs yhdistetään.

Neutraloitumisreaktiossa vesiliuoksen oksonium- ja hydroksidi-ionit reagoivat keskenään muodostaen vettä.

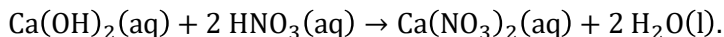


Kun hapon ja emäksen välinen neutraloitumisreaktio kirjoitetaan täydellisesti, nähdään mistä haposta ja emäksestä on kyse. Samalla reaktioyhtälöön kirjoitetaan myös syntyvän suolan kaava. Esimerkiksi kun kalsiumhydroksidin vesiliuos neutraloidaan typpihapon vesiliuoksella, saadaan

reaktioyhtälö täydellisesti kirjoitettuna



Tai lyhyesti (yleensä) kirjoitettuna, muodostuva suola on *kalsiumnitraatti*.



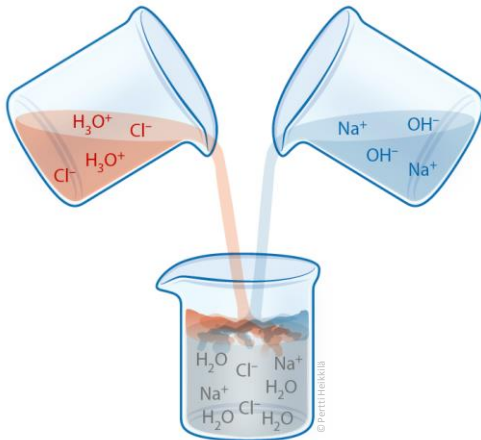
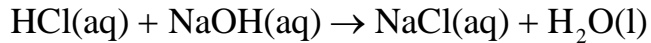
Määritelmä

Neutraloitumisreaktiossa happo ja emäs reagoivat keskenään ja reaktiotuotena muodostuu suolaa ja vettä.

Huom! Liuoksen pH lähestyy neutraalia ja sen syövyttävyyys vähenee.

Esimerkki Kun vahvaa tai heikkoa happoa neutraloidaan vahvalla emäksellä, molemmat hapot reagoivat neutraloitumisreaktiossa samalla tavalla, eikä neutraloitumista rajoittavaa tasapainotilaa muodostu.

Vahva happo ja vahva emäs:

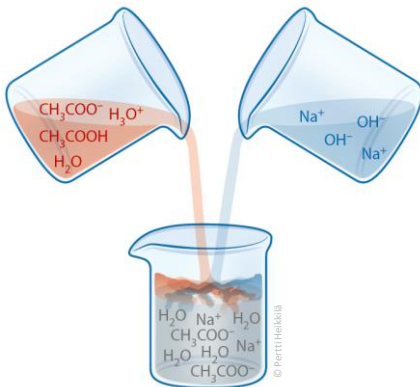
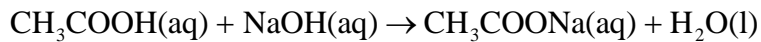


Neutraloitumisreaktiossa muodostuu suolaa ja vettä.

Reaktio jatkuu, kunnes oksoniumioneja ja hydroksidi-ioneja on veden ionitulon ilmoittama määrä.

→ Reaktio ei siis ole tasapainoreaktio.

Heikko happo ja vahva emäs:



Kun oksoniumioneja neutraloituu, niitä muodostuu etikkahaposta lisää, koska muutos siirtää etikkahapon ja veden välisen protoninsiirtoreaktion tasapainoasemaa tuotteiden puolelle.

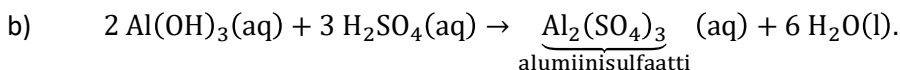
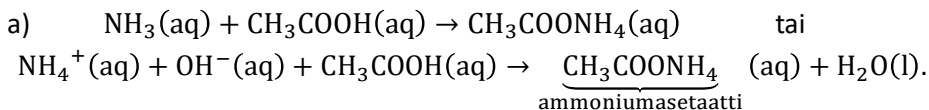
Neutraloituminen jatkuu, kunnes etikkahappomolekyylit tai neutralointiin käytetty emäs ovat kuluneet loppuun.

→ Myöskään heikon hapon neutralointi ei siis ole tasapainoreaktio.

Heikon hapon neutralointi heikolla emäksellä on tasapainoreaktio.

Esimerkki Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö ja muodostuvan suolan nimi, kun neutraloidaan täydellisesti

- a) ammoniakkin vesiliuos etikkahapon vesiliuoksella,
 b) alumiinihydroksidin vesiliuos rikkihapon vesiliuoksella.



Suolan vesiliuos voi olla hapan tai emäksinen

Liuksen pH-arvoon vaikuttaa oksonium- ja hydroksidi-ionien ainemäärien lisäksi neutraloitumisessa muodostuvan suolan protolyysi sen mukaan mistä suolasta on kyse. Suolat liukenevat veteen ioneina, joilla voi olla joko *happo- tai emäsluonnetta*.

Jos veteen liuenneella ionilla on happoluonnetta eli jos se pystyy luovuttamaan protonin, niin suolan vesiliuoksen pH-arvo laskee. Vastaavasti ionilla on emäsluonnetta, jos se pystyy ottamaan protonin vastaan, jolloin suolan vesiliuoksen pH-arvo nousee.

Jotta pystytään päättelemään, onko suolaliuos hapan, neutraali vai emäksinen, tulee tarkastella suolan muodostavien ionien toimimista heikkoina happoina / emäksinä.

Mikäli protolyytinä toimivan ionin happo-, emäsvakio on suurempi kuin veden vastaava arvo, aiheuttaa suolan liukeneminen vesiliuoksen pH:n muutoksen.

Yleisesti suolojen metalli-ioneilla, esim. K^+ , Na^+ ja Ca^{2+} , ei ole happo-emäsluonnetta. Poikkeuksena ionikooltaan pienet kationit, joilla on suurehko varaus, esim. Fe^{3+} ja Al^{3+} , jotka vesiliuoksessa hydratoituneina voivat toimia happoina. Lewish.

Vahvoja happoja (esim. HCl , HNO_3 , H_2SO_4) vastaavat emäkset ovat emäksinä vesimolekyyliäkin heikompia, siksi esimerkiksi ruokasuolan NaCl vesiliuos on neutraali.

Toisaalta natriumasetaatin CH_3COONa vesiliuos on emäksinen: Na^+ on neutraali, mutta asetaatti-ioni CH_3COO^- on emäs, $K_b \approx 5,9 \cdot 10^{-10}$ (veden emäsvakio on $K_{b,\text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16}$).

1) NaCl , 2) NH_4Cl ja 3) CH_3COONa .
Yamada-yleisindikaattoriliuoksessa.

Sen sijaan heikkojen emästen vastinhapot ovat happamia.

Jotkut ionit voivat toimia joko happoina tai emäksinä, eli ovat amfolyyttejä, esimerkiksi

- vetysulfaatti-ioni HSO_4^-
- divetyfosfaatti-ioni H_2PO_4^- .



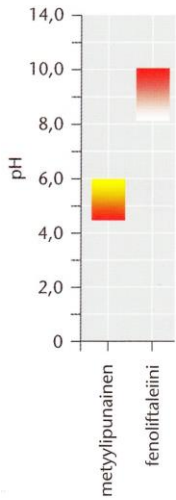
Happamat	Neutraalit	Emäksiset
Kationit		
heikon emäksen vastinhappo	Ryhmiin 1 ja 2 metallikationit	
$\text{NH}_4^+(\text{aq})^*$	Li^+ , Na^+ , K^+	
	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	
Anionit		
monenarvoisten happojen anionit, joissa on vielä luovutuskel- poisia protoneja	vahvan hapon anioni	heikon hapon vastinemäs
HSO_4^-	Cl^-	F^-
H_2PO_4^-	Br^-	CH_3COO^-
	I^-	NO_2^-
	ClO_4^-	HCO_3^-
	NO_3^-	CO_3^{2-}
		CN^-
		S^{2-} , HS^-
		SO_4^{2-}
		HPO_4^{2-}
		PO_4^{3-}


* Merkintä (aq) voidaan liittää kaikkiin taulukon ioneihin.

Suolaliuoksen pH voi olla neutraali, hapan tai emäksinen, riippuen siitä mitä ioneita liuoksessa on ja kuinka vahvoja happoja/emäksiä ne ovat.

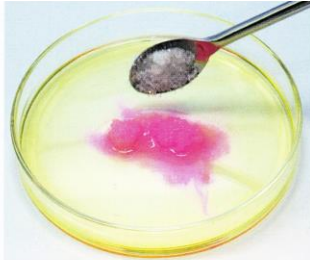
Kationi	Anioni	Esimerkki	Suolaliuoksen pH
Neutraali	Neutraali	NaCl CaCl ₂ KNO ₃	Neutraali
Neutraali	Emäksinen	CH ₃ COONa	Emäksinen
Hapan	Neutraali	NH ₄ Cl	Hapan
Hapan	Emäksinen	CH ₃ COONH ₄	Jos hapon $K_a >$ emäksen K_b , liuos on hapan. Jos $K_a = K_b$, liuos on neutraali. Jos $K_a <$ K_b , liuos on emäksinen. Vahvempi voittaa!

Myöhemmin (laskut) lisää suolaliuoksen pH:sta.






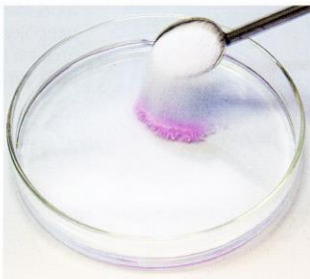
Natriumkloridi NaCl ei ole hapanta. Metyylipunaisen väri ei muutu.



Kaliumvetysulfaatti KHSO₄ on hapanta. Indikaattorina metyyliipunainen.



Natriumkloridi NaCl ei ole emäksistä. Fenoliftaleiinin väri ei muutu.



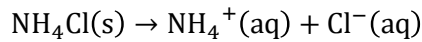
Kaliumkarbonaatti K₂CO₃ on emäksistä. Indikaattorina fenoliftaleiini.

Esimerkki Mihin suuntaan muuttuu vesiliuoksen pH-arvo, kun seuraavia suoloja liuotetaan veteen?

- a)** Ammoniumkloridi $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ **b)** Natriumasetaatti $\text{CH}_3\text{COONa}(s)$
c) Kaliumkarbonaatti $\text{K}_2\text{CO}_3(s)$ **d)** Kalsiumvetysulfaatti $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2(s)$

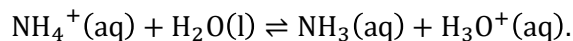
Ratkaisut

a) Ammoniumkloridi liukenee veteen seuraavasti:



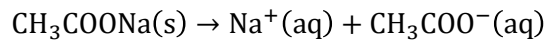
Kloridi-ioni on vetykloridia (vahva happo) vastaava **erittäin heikko** emäs, sen emäsvakio $K_{b,\text{Cl}^-} < K_{b,\text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, joten kloridi-ionit eivät muuta vesiliuoksen pH:ta.

Ammoniumioni sen sijaan on heikko happo, $K_{a,\text{NH}_4^+} \approx 5,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, joka on suurempi kuin veden happovakio $K_{a,\text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Ammonium-ionit protolysoituvat seuraavasti. **Huomaa tasapainonuoli!**



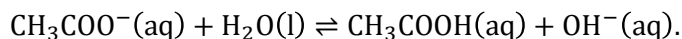
Vesiliuokseen muodostuu oksoniumioneita, joten se muuttuu happamaksi, eli pH-arvo pienenee.

b) Natriumasetaatti liukenee veteen seuraavasti:



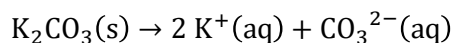
Natriumioneilla ei ole happo/emäsluonnetta, mutta asetaatti-ioni on heikko emäs $K_{b,\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 5,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}} > K_{b,\text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Asetaatti-ionit protolysoituvat seuraavasti:



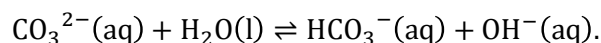
Vesiliuokseen muodostuu hydroksidi-ioneita, joten se muuttuu emäksisemmäksi eli pH-arvo nousee.

c) Kaliumkarbonaatti liukenee veteen seuraavasti:



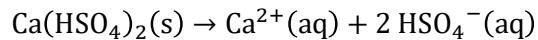
Kaliumioneilla ei ole happo/emäsluonnetta, mutta karbonaatti-ioni voi toimia vedessä emäksenä $K_{b,\text{CO}_3^{2-}} \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} > K_{b,\text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Karbonaatti-ionit protolysoituvat seuraavasti:



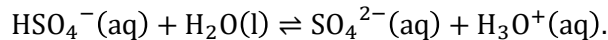
Vesiliuokseen muodostuu hydroksidi-ioneita, joten se muuttuu emäksisemmäksi eli pH-arvo nousee.

d) Kalsiumvetysulfaatti liukenee veteen seuraavasti:



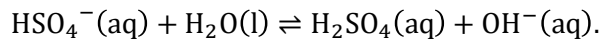
Vain vetysulfaatti toimii protolyytinä (kalsium kuuluu maa-alkalimetalleihin). Kaiken lisäksi vetysulfaatti on amfolyytti. Vertaillaan vetysulfaatin happo- ja emäsvakioita veden vastaaviin:

Kun vetysulfaatti-ioni toimii happona, niin protolyysireaktio on



$$\text{ja } K_{a, \text{HSO}_4^{-}} \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \gg K_{a, \text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Kun vetysulfaatti-ioni toimii emäksenä, niin protolyysireaktio on



$$\text{ja } K_{b, \text{HSO}_4^{-}} \approx 10^{-17} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \ll K_{b, \text{vesi}} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

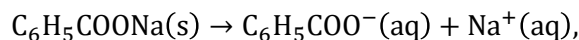
Vetysulfaatti-ioni toimii vesiliuoksessa siis heikkona happona, eli liuokseen muodostuu oksoniumioneita, joten se muuttuu happamaksi eli pH-arvo laskee.

Suolaliuoksen tarkka pH-arvo saadaan laskettua, kun tiedetään, kuinka paljon suolaa veteen on liuennut ja mikä on muodostuneen liuoksen tilavuus.

Esimerkki 2 3,818 grammaa natriumbentsoaattia $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ liuotetaan veteen siten, että liuoksen lopputilavuudeksi tulee 500 ml. Laske liuoksen pH.

Ratkaisu Alkutiedot: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 3,818 \text{ g}$, $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 144,10 \text{ g/mol}$ ja $V(\text{liuos}) = 500 \text{ ml}$. pH=?

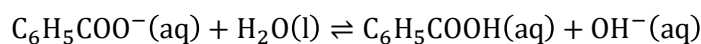
Natriumbentsoaattia liukenee veteen seuraavasti



Joten sen konsentraatioksi saadaan

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \dots \approx 0,0529909 \dots \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

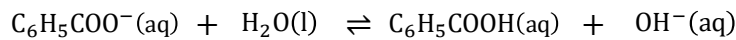
Suolan ioneista vain bentsoaatti-ioni on protolyytti (bentsoehapon liittoemäs). Se protolysoituu vedessä seuraavasti



Bentsoaatti-ionin emäsvakiota ei tiedetä → se pitää laskea veden ionitulon ja bentsoehapon happovakion avulla. Koska $K_{a,C_6H_5COOH} \cdot K_{b,C_6H_5COO^-} = K_w$, niin

$$K_{b,C_6H_5COO^-} = \frac{K_w}{K_{a,C_6H_5COOH}} = \frac{1,008 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2}{6,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \approx 1,600 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Merkitään liuokseen muodostuvaa hydroksidi-ionin konsentraatiota x :llä ja laaditaan bentsoaatti-ionin protolyysitasapainoreaktiosta taulukko



c_{alku}	0,05299		0	0
muutos	$-x$		$+x$	$+x$
$c_{\text{tasap.}}$	$0,05299 - x$		x	x

Sijoitetaan nyt tasapainokonsentraatiot bentsoaatti-ionin emäsvakion lausekkeeseen ja ratkaistaan tuntematon x .

Saadaan

$$K_b = \frac{[C_6H_5COOH] \cdot [OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} \Leftrightarrow 1,600 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,05299 - x}$$

$$\Rightarrow x^2 + 1,600 \cdot 10^{-10}x - 8,478 \cdot 10^{-12} = 0$$

Toisen asteen yhtälön ratkaisuksi saadaan

$$x_1 \approx 2,912 \cdot 10^{-6}, \quad x_2 \approx -2,912 \cdot 10^{-6},$$

joista hyväksytään vain positiivinen x_1 .

Näin ollen liuoksen hydroksidi-ionien konsentraatiolle $[OH^-] \approx 2,912 \cdot 10^{-6}$, yksikkönä $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Tästä voidaan määrittää liuoksen pH-arvo (oletetaan, että lämpötila $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14 - (-\lg(2,912 \cdot 10^{-6})) \approx 8,46.$$