

1. REAKTIOT JA TASAPAINO

Kertausta

- Kaikki reaktiot eivät etene vain toiseen suuntaa, vaan käänteinen reaktio voi tapahtua samanaikaisesti etenevän reaktion kanssa.
- Tällaista reaktiota kutsutaan tasapainoreaktioksi ja tasapainoreaktiota kuvataan kahdella nuolimerkillä $\rightleftharpoons$.
- Reaktio nopeuteen vaikuttavat tekijät:
 - reagoivien aineiden konsentraatio
 - lämpötila
 - hienojakoisuus (enemmän reagoivaa pinta-alaa)
 - katalyytillä voidaan alentaa aktivoitumisenergiaa ja nopeuttaa reaktiota
- Aktivoitumisenergian suuruus vaikuttaa reaktion tapahtumiseen
- Jotta käänteinen reaktio voi tapahtua on käänteisen reaktion aktivoitumisenergian oltava riittävän pieni
- Esim. voimakkaasti eksotermiset reaktiot (kuten palaminen) eivät voi reagoida käänteisesti
- Tasapainoreaktioiden aktivoitumisenergiat ovat melko pieniä.

1.1. Homogeeninen kemiallinen tasapaino.

- Homogeeninen systeemi= kaikki aineet samassa faasissa
- Kemiallisessa tasapainossa etenevä ja käänteinen reaktio tapahtuvat saman aikaisesti yhtä suurella nopeudella $\Rightarrow$ lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden konsentraatiot pysyvät muuttumattomina
- Tasapainoa kutsutaan usein dynaamiseksi tasapainoksi, koska tasapainossa reaktio EI OLE PYSÄHTYNYT
- Tasapainossa olevan reaktioseoksen koostumukseen vaikuttavat lähtöaineiden konsentraatiot, paine ja lämpötila.

Kts. kirjan kuvat s. 13

Esimerkki 1.1. Teht. 4. kt. 1-3

1.2. Massavaikutuksen laki. Johto:

- Tarkastellaan seuraavaa reaktiota $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$
- Reaktion etenemisnopeus on suoraan verrannollinen reagoivien aineiden konsentraatioihin

$$v_1 = k_1[HI][HI] = k_1[HI]^2$$

$$v_2 = k_2[H_2][I_2]$$

- Kertoimet k_1 ja k_2 ovat reaktioiden nopeusvakioita, jotka riippuvat reagoivista aineista ja lämpötilasta.
- Tasapainossa $v_1 = k_1[HI]^2 = k_2[H_2][I_2] = v_2$
- Nopeusvakioiden suhde $\frac{k_1}{k_2} = K$ on reaktion **tasapainovakio**
- Yleisesti: **Massavaikutuksen laki** Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ tasapainovakio on

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}$$

- Huom!
 - K liittyy tiettyyn suuntaan kirjoitettuun reaktioon
 - K riippuu lämpötilasta
 - K ei riipu alkukonsentraatioista
 - K:n yksikkö vaihtelee
- K:n suuruus kertoo onko reaktioseoksessa enemmän lähtöaineita vai reaktiotuotteita:
 - Kun $K > 10^3$, on tasapaino reaktiotuotteiden puolella.
 - Kun $10^{-3} < K < 10^3$, tasapainossa reaktioseoksessa on sekä lähtöaineita että reaktiotuotteita.
 - Kun $K < 10^{-3}$, on tasapaino lähtöaineiden puolella.

Esimerkki 1.2. Teht. 9, 10, 12, 15, 20

Kt. 5, 7, 16, 18, 19, 14 arvosteltava

1.3. Tasapainoon vaikuttavia tekijöitä.

- Tasapainoon asettunut reaktioseos voi asettua uuteen tasapainoon, kun reaktioseosta häiritään jollain seuraavista:
 - Aineiden konsentraatioita muutetaan lisäämällä tai poistamalla ainetta
 - Muutetaan seoksen painetta (tilavuutta)
 - Muutetaan tasapainoseoksen lämpötilaa
- Nyrkkisääntö uudelle tasapainoasemalle tunnetaan **Le Chatelier'n periaatteena**:
 - Kun systeemiin kohdistetaan jokin ulkoinen pakote. Systeemi pyrkii kumoamaan ulkoisen pakotteen vaikutuksen.
- **Konsentraation ja tilavuuden muuttaminen:**
 - Lähtöaineiden lisääminen vie reaktiota reaktiotuotteiden suuntaan.
 - Tuotteiden lisääminen vie reaktiota lähtöaineiden suuntaan.
 - Reaktiotuotteen poistaminen vie reaktiota reaktiotuotteiden suuntaan.
 - Kaasuja sisältävän reaktioseoksen tilavuuden pienentäminen lisää painetta ja vie reaktiota suuntaan, jossa kaasumooleja on vähemmän.
 - Tilavuuden suurentaminen vähentää painetta ja tasapaino asettuu puolelle, jossa enemmän kaasumooleja.
 - Edellä kuvatuissa tilanteissa tasapainovakio K ei muutu!
- **Lämpötilan muuttaminen:**
 - Kokeellinen havainto: lämpötilan muuttaminen vaikuttaa tasapainovakion arvoon!
 - * Eksotermisessä reaktiossa lämpötilan nosto pienentää tasapainovakion arvoa $\Rightarrow$ tasapaino lähtöaineiden puolelle
 - * Endotermisessä reaktiossa lämpötilan nosto suurentaa tasapainovakion arvoa $\Rightarrow$ tasapaino reaktiotuotteiden puolelle
 - Eksotermisen reaktio : Lähtöaineet $\rightarrow$ tuotteet + lämpö
 - Endotermisen reaktio: Lähtöaineet + lämpö $\rightarrow$ tuotteet
 - Edellisten "muistiyhtälöiden" avulla tasapainon siirtyminen voidaan ajatella Le Chatelierin periaatteen mukaisesti:
 - * Eksotermisessä reaktiossa lämpötilan nousu vie reaktiota lähtöaineiden suuntaan (endotermisen reaktion suuntaan).
 - * Vastaavasti lämpötilan lasku vie reaktiota tuotteiden suuntaan.
 - * Endotermisessä reaktiossa lämpötilan nosto vie reaktiota tuotteiden suuntaan ja lämpötilan lasku vie reaktiota lähtöaineiden suuntaan.
 - Ts. lämpötilan nosto vie reaktiota aina endotermiseen suuntaan

1.4. **Katalyytti ei muuta tasapainoasemaa.**

- Katalyytti ei vaikuta tasapainoasemaan, vaan alentaa reaktion aktivoitumisen-
ergiaa.

2. HAPOT JA EMÄKSET TASAPAINOSSA

2.1. Hapot ja emäkset.

- Happo protonin luovuttaja
- Emäs protonin vastaan ottaja
- Happo tarvitsee aina emäksen vastaan ottamaan protonin.
- Vahva happo luovuttaa kaikki protoninsa emäkselle.
- Heikko happo luovuttaa vain osan protoneistaan emäkselle.
- Happo-emäs reaktio on tasapainoreaktio. Tasapainokonsentraatiot (eli kummalle puolelle tasapaino asettuu) riippuvat hapon ja sen vastin hapon vahvuudesta.



- Kun happo on luovuttanut protoninsa, se voi toimia käänteisessä reaktiossa emäksenä. Emästä A^- kutsutaan hapon HA vastinemäkkeksi.
- Kun emäs on vastaanottanut protonin, se voi toimia käänteisessä reaktiossa happona. Happoa BH^+ kutsutaan emäksen B vastinhapoksi.
- Vahvan hapon vastinemäs on heikkoemäs $\Rightarrow$ tasapaino asettuu reaktiotuotteiden puolelle
- Vahvan emäksen vastinhappo on heikkohappo $\Rightarrow$ tasapaino asettuu reaktiotuotteiden puolelle

Esimerkki 2.1. Teht. 34. a, e, 35 a, g.

Happoja

- Tarkastelemme siis yhdisteitä, joissa on vetyä
- Jotta yhdiste voi toimia happona, on vedyn oltava sitoutunut elektronegatiiviseen atomiin. (el. negatiivisuus >3) $\Rightarrow$ yhdisteestä tulee poolinen (vedyllä positiivinen osittaisvaraus)
 - Esim. H-F Elektronegatiivisuudet: H=2,2 F=4,0
 - H-Cl Elektronegatiivisuudet: H=2,2 Cl=3,0
- Huom! Elektronegatiivisuus eron suuruus ei kerro kumpi happo on vahvempi!
- HCl on vahvempihappo kuin HF!
- Lisäksi happo on sitä vahvempi mitä suurempi on vastinemäksen koko.
- Epämetallien happamuus kasvaa siten jaksollisessa järjestelmässä
 - jaksossa oikealle siirryttäessä
 - Ryhmässä ylhäältä alaspäin
- **Happihapot** = OH- ryhmä on kiinnittynyt epämetalliseen keskusatomiin (H, S, P, N, C)
- Hapon vahvuuteen vaikuttaa
 - keskus atomin elektronegatiivisuus (mitä elektronegatiivisempi sitä vahvempi)
 - keskus atomiin sitoutuneiden happiatomien lukumäärä (mitä enemmän happiatomeja sitä vahvempi)

Esimerkki 2.2. 41

Emäksiä

- Kun vety on kiinni atomissa, jolla on vapaa elektronipari, emäksisyys riippuu vapaan elektroni parin omaavan atomin koosta.
- Mitä pienempi atomi on sitä emäksisempi. (vrt 1. jakso ja 2. jakso)
- Vapaan elektroniparin omaavan atomin elektroninegatiivisuudesta.
- Mitä pienempi el. negatiivisuus arvo sitä emäksisempi.
- emäksisyys kasvaa jaksollisessa järjestelmässä
 - Jaksossa vasemmalle siirryttäessä
 - Ryhmässä ylöspäin

Orgaanisten yhdisteiden happamuus ja emäksisyys

- Hiilivetyrunko pooliton $\Rightarrow$ ei hapan eikä emäksinen
- Aminoryhmät emäksisiä (vapaa el. pari)
- Alkoholiryhmä neutraali, mutta voi toimia happona ja emäksenä kuten vesi.
- Fenolinen OH-ryhmä heikosti hapan.
- Karboksyyli-ryhmä heikosti hapan.

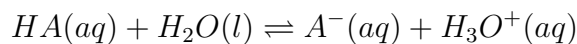
Esimerkki 2.3. Teht. 39

- **Amfolyytti**= yhdiste, joka voi toimia happona ja emäksenä
- Esim. Vesi, alkoholi, HSO-, kahtaisionit

2.2. Happo ja emäsvakiot.

- Happo- ja emäsreaktiot ovat tasapaino reaktioita ja siksi niille voidaan kirjoittaa tasapainovakion lausekkeet.

- Hapon reaktio vesiliuksessa:



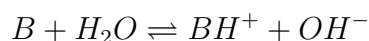
- Tällöin saamme happovakiolle K_a lausekkeen

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

- Muista! Vahvoilla hapoilla tasapaino asettuu tuotteiden puolelle ja heikoilla puolestaan lähtöaineiden puolelle.

- Vahva happo $K_a > 1$
- Heikko happo $K_a < 1$

- Emäksille voidaan vastaavasti määrittää emäsvakio K_b



•

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

- Vahva emäs $K_b > 1$
- Heikko emäs $K_b < 1$

- Mitä suurempi on happo-/emäsvakion arvo sitä vahvempi happo/emäs!

Esimerkki 2.4. 45, 49, (47)

2.3. Vahvat hapot ja emäkset vesiliuoksessa.

- Vesiliuoksessa vahva happo luovuttaa protoninsa täydellisesti vedelle. Tällöin oksoniumioneita muodostuu yhtä suuri ainemäärä kuin happoa oli alussa.
- Tällöin myös oksoniumionien konsentraatio tasapainossa on yhtä suuri kuin hapon konsentraatio alussa.

$$[HA]_{alussa} = [H_3O^+]_{tp}$$

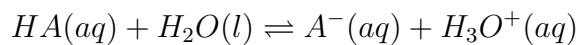
- Vastaavasti vahva emäs protolysoituu täydellisesti ja tasapainossa OH^- -ionien konsentraatio on yhtä suuri kuin emäksen alkuperäinen konsentraatio.

$$[B]_{alussa} = [OH^-]_{tp}$$

Esimerkki 2.5. t. 50.

2.4. Heikot hapot ja vahvat hapot vesiliuoksessa.

- Heikkojen happojen reaktiossa vain osa happomolekyyleistä luovuttaa vetyioninsa, jolloin reaktion tasapaino on lähtöaineiden puolella



- ionisoitumisaste α kertoo kuinka suuri osa happomolekyyleistä on luovuttanut protoninsa

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0} \cdot 100 \quad [HA]_0 = \text{hapon konsentraatio alussa}$$

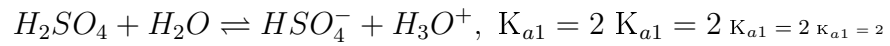
- Heikoille emäksille vastaavasti ionisoitumisaste α on

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[B]_0} \cdot 100 \quad , \quad [B]_0 = \text{emäksena konsentraatio alussa}$$

Esimerkki 2.6. 54,55,56

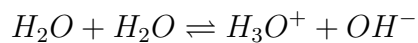
Monenarvoiset eli polyproottiset hapot

- Polyproottisiksi hapoiksi kutsutaan happoja, jotka voivat luovuttaa useamman vetyatomin, esim. rikkihappo H_2SO_4 ja fosforihappo H_3PO_4 .
- Polyproottinen happo luovuttaa vain ensimmäisen vetyatomin täydellisesti
- Jokaisella happoreaktiolla on oma tasapainovakionsa



2.5. Happamuus ja pH.

- Veden **autoionisaatiossa** kaksi vesimolekyyliä reagoi keskenään siten, että toinen toimii happona ja toinen emäksenä.



- Kun oletetaan veden konsentraatio vakioksi, reaktion tasapainovakioksi saadaan ($T = 25^\circ$)

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

- Tasapainovakio K_w on veden ionitulo ja se riippuu lämpötilasta.
- Ionitulo on voimassa kaikissa happojen ja emästen vesiliuksissa.
- Veden ionituloa voidaan käyttää hyväksi liuoksen pH:n määrittämisessä
 - Neutraalissa liuoksessa $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} mol/dm^3$
 - Happamassa liuoksessa $[H_3O^+] > [OH^-]$
 - Emäksisessä liuoksessa $[H_3O^+] < [OH^-]$

pH-asteikko

- pH-asteikko on logaritminen
- Liuoksen pH lasketaan oksonium-ionikonsentraation avulla

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- Kääntäen, jos pH tunnetaan

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/dm}^3$$

- Liuokselle voidaan laskea myös pOH-arvo

$$pOH = -\log[OH^-], \text{ mistä } [OH^-] = 10^{-pOH} \text{ mol/dm}^3.$$

- Koska

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14},$$

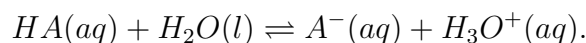
saadaan pH-arvon ja pOH-arvon välille riippuvuus

$$pH + pOH = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log[H_3O^+][OH^-] = -\log 10^{-14} = 14$$

Esimerkki 2.7. 59, 61, 64

Reaktion suunta ja tasapainovakiot

- Liuoksessa happoa HA vastaa aina vastinemäs A^-



- Käänteisessä reaktiossa emäksen A^- vastin happo on HA .
- Jos etenevän reaktion tasapainovakio on K_a ja käänteisen reaktion tasapainovakion on K_b , niin helpolla laskemisella voidaan osoittaa, että

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Esimerkki 2.8. 70.

Liuoksen pH:n laskeminen

- Liuoksen pH lasketaan liuoksen oksoniumioni $[H_3O^+]$ konsentraation avulla.
- Happamissa liuksissa oksoniumionien konsentraatio voidaan laskea suoraan reaktioyhtälön ja happovakion avulla.
- Jos tarkastellaan emäksistä liuosta voidaan $[OH^-]$ -ionien konsentraatio laskea ja liuoksen pH saadaan laskettua ionitulon avulla

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}.$$

Esimerkki 2.9. 66. Vahvan hapon ja vahvan emäksen liuoksen pH

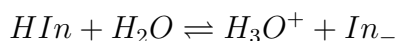
Esimerkki 2.10. 72. Heikon hapon liuoksen pH

Esimerkki 2.11. 73. Heikon emäksen liuoksen pH

Esimerkki 2.12. 77. 83.

2.6. pH:n sovelluksia.

- Ph:n mittaus
 - pH:ta mitataan pH-mittarilla tai pH-paperilla
- Indikaattorit
 - Indikaattorit ovat heikkoja happoja tai emäksiä, joiden happo- ja emäsmuodot (HIn ja IN^-) ovat eriväriset.



- Värimuutos tapahtuu tunnetulla pH alueella.
- Värimuutosaluetta alemassa pH:ssa happomuoto HIn on vallitseva ja muutosaluetta korkeammassa pH:ssa emäsmuoto In^- on vallitseva
- Esimerkiksi fenoliftaleenin värimuutosalue on n. 8,1-10,1.
- Jos liuokseen, johon on lisätty pari tippaa fenoliftaleenia, pH:ta nostetaan muuttuu liuosen väri kirkaasta punaiseksi alueella $8,1 < pH < 10,1$.
- Fenoliftaleenin happomuoto on esitetty kirjassa s. 69. Tässä muodossa fenoliftaleeni on, kun liuoksen $pH < 8,1$.

pK_a ja pK_b

- Koska happo- ja emäsvakioiden arvot ovat hyvin suuria tai pieniä, käytetään myös niille logaritmista asteikkoa

$$pK_a = -\log K_a \text{ ja } pK_b = -\log K_b.$$

- Koska $K_a \cdot K_b = K_w$, saadaan

$$pK_a + pK_b = -\log K_a - \log K_b = -\log(K_a \cdot K_b) = -\log K_w = pK_w.$$

- pK_a arvoja on taulukoitu.
- Mitä pienempi pK_a sitä vahvempi happo. Esim HCl:n $pK_a = -7$, etikkahapon $pK_a = 4,74$ ja veden $pK_a = 15,74$

Esimerkki 2.13. 84,85

2.7. Ionit happoina tai emäksinä.

- Vahvojen happojen vastin emäkset ovat heikkoja emäksiä. Esim. Cl^- , I^- , Br^- , NO_3^-
- Heikkojen happojen vastin emäkset ovat emäksisiä. Esim. CH_3COO^- , $OH^-SO_4^{2-}$
- Heikkojen emästen vastin hapot ovat happamia. Esim. NH_4^+
- 1. ja 2. ryhmän metalli kationit ovat neutraaleja. Esim. Na^+ , Mg^{2+}
- Jos anioni sisältää luovutettavia protoneja, se on hapan. Esim. HSO_4 , H_2PO_4 .
- Suolaliuoksen pH:n päättelyminen
 - neutraali kationi+neutraali anioni $\Rightarrow$ neutraali liuos
 - hapan kationi+neutraali anioni $\Rightarrow$ hapan liuos
 - neutraali kationi+ emäksinen anioni $\Rightarrow$ emäksinen liuos
 - hapan kationi+emäksinen anioni $\Rightarrow$
 - * hapan, jos hapon $K_a >$ emäksen K_b .
 - * emäksinen, jos $K_a < K_b$.
 - * neutraali, jos $K_a = K_b$.

Esimerkki 2.14. 90,92,95,97

Kahtaisionit

- yhdisteet, joilla on rakenteessaan sekä happo- että emäsryhmiä, (esim. aminohapot) voivat toimia happo-emäsreaktiossa kahtaisioneina
- neutraaleissa liuksissa hapanryhmä luovuttaa protoninsa emäsryhmälle ja muodostuu kahtaisioni.
- Happamissa olosuhteissa yhdiste on happomuodossa ja emäksisissä olosuhteissa emäsmuodossa

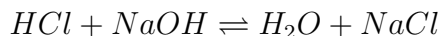
Esimerkki 2.15. 94

3. HAPOT JA EMÄKSET REAKTIOPARINA

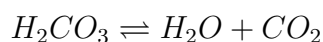
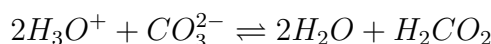
- Kun **ekvivalentit** (yhtä suuret) määrät saman arvoista happoa ja emästä sekoitetaan tapahtuu **neutraloitumisreaktio**.
- Neutraloitumisessa oksoniumionit ja hydroksidi-ionit reagoivat keskenään ja muodostuu vettä.



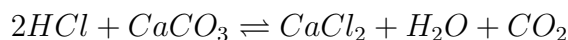
- Reaktion tasapainovakio on veden itseionisaation käänteisluku $\frac{1}{K_w} = 10^{14}$ eli neutraloituminen tapahtuu täydellisesti.
- Happojen neutraloinnissa käytetään 1. ja 2. ryhmän metallien
 - hydrokseja (OH^-), jolloin neutralointi reaktiossa syntyy vettä ja suolaa.



- karbonaatteja (CO_3^{2-}), jolloin neutralointi reaktiossa syntyy hiilidioksidia ja vettä.



- Nettoreaktio kertoo lähtöaineet (happo ja emäs) ja muodostuvat tuotteet (suola(t) ja vesi).



Esimerkki 3.1. 104-107

Heikon hapon neutraloituminen

- Liuoksessa sekä oksonium-ioneita, että happomolekyylejä.
- Kun emäs neutraloi oksonium-ioneita, tuottaa heikko emäs lisää oksonium-ioneita, kunnes niitä ei enää voida tuottaa.
- Tarvittavan hapon tai emäksen määrä lasketaan neutraloituvan hapon tai emäksen alkukonsentraation perusteella.

Esimerkki 3.2. 113,115,116,118,119,120,122,124

3.1. Puskuriliuokset.

- Liuos, jonka pH ei muutu pienten happo tai emäs lisäyksen seurauksena, on puskuriliuos.
- Puskuriliuos sisältää heikkoja happoa ja sen suolaa. Esim. CH_3COOH ja CH_3COONa .
- Kun etikkahappo ja asetaatti ionit reagoivat keskenään, ne vaihtavat vain keskenään protoneita ja tilanne pysyy muuttumattomana.
- Kun liuokseen lisätään happoa asetaatti-ionit neutraloivat muodostuvat oksoniumionit.
- Kun liuokseen lisätään emästä hydroksidi-ionit kuluvat etikkahapon neutraloit-
in.

Puskuriliuoksen pH

- Kun puskuriliuoksessa on yhtäpaljon heikkoa happoa HA ja sen suolaa A^- , on liuoksen pH yhtä suuri kuin hapon pK_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- Kun liokseen lisätään pieni määrä happoa tai emästä, hapon ja sen suolan suhde $\frac{[A^-]}{[HA]}$ muuttuu
- Oksoniumioni konsentraatiolle saadaan lauseke

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

- Kun otetaan edellisestä lausekkeesta puolittain logaritmi, saadaan **Hendersson-Hasselbach -yhtälö**

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- Jos etikkahapon ja asetaatin muodostamaan puskuriliuokseen lisätään happoa ja suhde $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 2$, on liuoksen pH= 4,74-4,
- Puskuriliuksen puskurikyky on parhaimmillaan, kun $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ eli $pH = pK_a$.
- Hendersson-Haasselbachin-yhtälö pitää parhaiten paikkaansa **puskurialueella** $pK_a \pm 1$ eli $0,1 < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10$.
- Kun halutaan valmistaa tietyssä pH:ssa toimiva puskuriliuos valitaan heikko happo siten että hapon $pK_a \approx pH$

Esimerkki 3.3. 127-134,137-139

3.2. Happo- ja emästitraukset.

- Happo-emästitrauksessa happoliuoksen tarkka konsentraation voidaan selvittää lisäämällä happoon tipoittain emästä, jonka konsentraatio tunnetaan.
- Emästä lisättäessä tapahtuu neutraloitumisreaktio ja liuoksen pH muuttuu.
- Kun emästä on lisätty neutralointiin tarvittava ainemäärä alkaa liuoksen pH muuttua jyrkästi ja muutos alue voidaan havaita indikaattorien avulla.

3.2.1. *vahvan hapon titraus vahvalla emäksellä.*

- Esimerkiksi 0,1M suolahapon ($V=40\text{ml}$) titraus 0,1M natriumhydroksidilla
- Aluksi emästä lisättäessä pH nousee hitaasti, koska liuoksessa on vielä paljon oksoniumioneja.
- Kun emästä on lisätty lähes neutralointiin tarvittava määrä, pH alkaa nousta jyrkästi, sillä oksoniumioneja on enää vähän ja yhden emäs pisaran lisäys aiheuttaa liuokseen hydroksidi ionien ylimäärän.
- Kun emästä on lisätty ekvivalentti ainemäärä, saavutetaan ekvivalentti piste, jossa liuoksessa on vettä ja suolaa.
- Liuoksen pH on ekvivalentti pisteessä 7.
- Kun emäksen lisäystä jatketaan nousee pH edelleen, mutta loivemmin, sillä emäksisenliuoksen tilavuus kasvaa ja liuos laimenee.
- Liuoksen pH lähestyy 0,1M NaOH liuoksen pH:ta.
- Happo liuoksen konsentraatio voitaisiin laskea NaOH-liuoksen kulutuksen mukaan. Ekvivalentti pisteessä $n(\text{HCl})=n(\text{NaOH})$ $V=V(\text{HCl})+V(\text{NaOH})$ ja

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V}$$

3.2.2. Heikon hapon titraus vahvalla emäksellä.

- Esimerkiksi 0,1 M etikkahapon ($V=40\text{ml}$) titraus 0,1M NaOH-liuoksella
- Titrauskäyrä alka pH:ssa
- Kun emästä on kulutettu puolet titraukseen tarvittavasta ainemäärästä, ollaan hapon puskurialueen keskellä ja $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$, $pH = pK_a$.
- Puskurialueella liuoksen pH muuttuu hitaasti.
- Ekvivalenttipisteessä liuoksessa on $[CH_3COO^-]$ - ja Na^+ -ioneja.
- Koska $[CH_3COO^-]$ -ionit ovat emäksisiä, on ekvivalentti pisteen $pH > 7$. $pH =$
- Ekvivalenttipisteen jälkeen pH nousee hitaasti lähestyen 0,1 M NaOH- liuoksen pH:ta.

3.2.3. Heikon emäksen titraus vahvalla hapolla.

- Titrauskäyrä on käänteinen heikon hapon titrauskäyrälle: alkaa emäksiseltä puolelta ja ekvivalentti pisteen pH on hapan, sillä emäksen vastinhappo on hapan.

Esimerkki 3.4. 141-148, 150.

4. LIUKOISUUSTASAPAINOT

4.1. Heterogeeninen tasapaino.

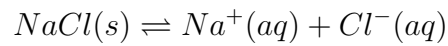
- Kun tasapainotilanteessa aineet, ovat kahdessa eri olomuodossa eli faasissa syntyy heterogeeninen tasapaino.
- Heterogeeninen tasapainoja
 - kaasu ja neste (esim. happi ja vesi)
 - neste ja kiinteä (esim. kylläinen liuos)
 - kiinteä ja kaasu (esim. hiili ja hiilidioksidi uunissa)
- Heterogeenisessa tasapainossa etenevä ja käänteinen reaktio tapahtuvat yhtä suurella nopeudella $\Rightarrow$ tilanne pysyy vakiona.
- Tasapainovakio muodostetaan massavaikutuksen lain mukaan.
- Kiinteän aineen konsentraatio on vakio, riippumatta aineen massasta
- Konsentraation arvo voidaan sisällyttää tasapainovakioon ja jättää pois lausekkeesta. (kts. kirja s. 128)

$$[C(s)] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot V} = \frac{\rho}{M} = \text{vakio}$$

Esimerkki 4.1. 154, 155, 156

4.2. Liukoisuustulo.

- Kiinteä ioni yhdiste liukenee veteen ioneina



- Kylläisessä liuoksessa kiintää ruokasuolaa liukenee veteen yhtäsuurella nopeudella, kuin ruokasuolaa liukenee.
- Tasapaino vakioksi saadaan

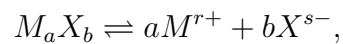
$$K = \frac{[Ca^+][Cl^-]}{[CaCl]}$$

- Koska kiinteän aineen konsentraatio on vakio, tasapainovakio yksinkertaistuu

$$K = [Ca^+][Cl^-].$$

$\rightleftharpoons$

Yleisesti liukoisuustuloon M_aX_b kylläisessä vesiliuoksessa



vallitsevan heterogeenisen systeemin tasapainovakio

$$K = [M^{r+}]^a [X^{s-}]^b.$$

- Tasapainovakio riippuu lämpötilasta ja sen yksikkö vaihtelee.

Esimerkki 4.2. 158, 159

4.2.1. *Liukoisuus ja liukoisuustulo.*

- Liukoisuus (g/l) kertoo kuinka suuri määrä grammoina kiinteää ainetta liukenee litraan vettä.
- Liukoisuutta voidaan mitata kokeellisesti ja mittausten avulla voidaan määrittää liukoisuustulon arvoja.
- Liukoisuustuloja lämpötilassa 25°C on taulukoitu.
- Mitä suurempi liukoisuustulon arvo sitä enemmän kiinteää suolaa liukenee.

Esimerkki 4.3. Liukoisuustulon määrittäminen 161, 162, 168

Esimerkki 4.4. Liukoisuuden laskeminen 160, 162, 166

kt.161, 169,

4.3. Liukoisuuteen vaikuttaminen.

4.3.1. *Yhteisen ionin vaikutus liukoisuuteen.*

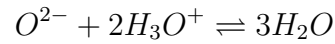
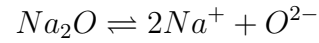
- Jos liuoksessa on jo liekenevan suolan ioneja, suolan liukoisuus pienenee.

Esimerkki 4.5. 172

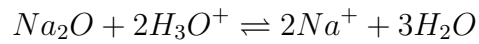
kt. 171,173

4.3.2. *Liuksen pH:n vaikutus liukoisuuteen.*

- Kun liukenevan suolan anioni on emäs tai heikon hapon vastin emäs, liukoisuus kasvaa happamissa olosuhteissa.
- Tällöin reaktion tasapaino siirtyy reaktiotuotteiden suuntaan emäksen protonoitua ja liukenevuus kasvaa.
- Esim. Natriumoksidin liukeneminen



kokonaisreaktio



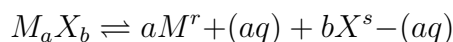
Esimerkki 4.6. 176-178example

5. SYNTYYKÖ LIUOKSEEN SAOSTUMA

- Saostumien muodostumisesta on käytännön tilanteissa paljon hyötyä ja myös haittaa
 - Jos elimistöön joutuu myrkyllisiä ioneja, voidaan syödä yhdistettä, jonka ionien kanssa myrkylliset ionit muodostavat niukkaliukoisen suolan.
 - Joskus taas niukkaliukoiset suolat voi tukkia verisuonia, putkistoja...
- Saostuman muodostumista tutkitaan **ionitulon** Q avulla.

- Ionitulo muodostetaan kuten liukoisuustulo, mutta konsentraatiot ovat mitä tahansa hetkellisiä konsentraatioita

Ionitulo Q Suolan M_aX_b vesiliuoksessa



ionitulo Q on

$$Q = [M^{r+}]^a [X^{s-}]^b$$

- Ionitulo riippuu lämpötilasta ja yksikkövaihtelee
- Vertaamalla ionituloa liukoisuustulon arvoon voidaan ennustaa saostuman muodostuminen
 - $Q > K_s$ ylikylläinen liuos. Suola saostuu, kunnes $Q = K_s$ tässä lämpötilassa.
 - $Q = K_s$ liuos on kylläinen ja vallitsee heterogeeninen tasapaino
 - $Q < K_s$ suolaa ei muodostu ennen kuin suolan konsentraatio kasvaa, kunnes $Q = K_s$.

Esimerkki 5.1.

180, 185, 188, kt 183, 186, 187,(179)