6. több értékű savak (és savanyúsók), pufferek

Kétértékű gyenge sav (pl. H_2S, H_2CO_3)

$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$ $\qquad$ $HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$

$K_1 = [H^+][HA^-]/[H_2A]$ $\qquad$ $K_2 = [H^+][A^{2-}]/[HA^-]$ $\quad$ $K = K_1K_2 = [H^+]^2[A^{2-}]/[H_2A]$

Az anyagmérleget és az eletroneutralitás elvét felhasználva:

$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] - cK_1[H^+] - 2K_1K_2c = 0$

és az egyensúlyi komponensek aránya a bemérési koncentrációhoz viszonyítva:

$\alpha_2 = [H_2A]/c = [H^+]^2 / \{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2\}$

$\alpha_1 = [HA^-]/c = K_1[H^+] / \{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2\}$

$\alpha_0 = [A^{2-}]/c = K_1K_2 / \{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2\}$

$c = [H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}] = [H^+]^2[A^{2-}]/(K_1K_2) + [H^+][A^{2-}]/K_2 + [A^{2-}] = [A^{2-}]\{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/(K_1K_2)\}$

$\alpha_H = 1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/(K_1K_2) = 1 + [HA^-]/[A^{2-}] + [H_2A]/[A^{2-}]$

Ha K_1 és K_2 között legalább 3 nagyságrend különbség van, akkor a második lépcső elhanyagolható!

$K_1=(x-y)(x+y)/(c-x)$ $\quad$ $K_2=(x+y)y/(x-y)$

Elhanyagolások tehetők, ha H_2A sokkal erősebb sav, mint HA^-.

Ekkor

$x \pm y \approx x$ és $\quad$ $K_1=x^2/(c-x)$ $\quad$ $K_2=y$

Kétértékű gyenge sav savanyúsójának $[H^+]$-ja

$[H^+]^2=(K_2[HA^-]+K_v)/(1+[HA^-]/K_1)$

Az egyenlet egyszerűsíthető elhanyagolásokkal:

- ha $c_{bemérési}$ sokkal nagyobb, mint K_2 ill. K_{h1}, (ekkor $[HA^-]=c_{bemérési}$)
- ha $K_2c >> K_v$ és $1 << c/K_1$:

  $[H^+]^2 = K_2c/(c/K_1) = K_1K_2$ és $pH = (pK_1+pK_2)/2$

1. Számítsuk ki a pH=3 almasavoldat koncentrációját, és a benne található ionok arányát! ($K_1=5{,}89*10^{-4}$, $K_2=1{,}7*10^{-5}$)
2. A telített kénhidrogénes víz összes oldott H_2S tartalma 0,1M. Mekkora az egyes ionok koncentrációja és az α_H, ha pH=2, pH=8, pH=13, pH=14 ($K_1=1{,}32*10^{-7}$, $K_2=7{,}08*10^{-15}$)
3. Számítsuk ki a 0,05 M foszforsav oldat pH-ját és a H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, és PO_4^{3-} koncentrációját! ($K_1=7{,}59*10^{-3}$, $K_2=6{,}17*10^{-8}$, $K_3=1{,}78*10^{-12}$)
   Savas vagy lúgos a kémhatása a H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, és Na_3PO_4 oldatoknak?
4. Számítsuk ki a 0,1M Na_2CO_3 oldat pH-ját! ($K_1=4{,}17*10^{-7}$, $K_2=5{,}62*10^{-11}$)
5. Összeöntünk 100 cm^3 0,1 M H_3PO_4 oldatot és 70 – 100 – 160 – 240 – 300 – 400 cm^3 0,1M NaOH oldatot. Mekkora lesz a pH? ($K_1=7{,}59*10^{-3}$, $K_2=6{,}17*10^{-8}$, $K_3=1{,}78*10^{-12}$)
6. 0,0250 mol/dm^3 koncentrációjú perklórsav ($pK_s = -10$), monoklór-ecetsav ($pK_s = 2{,}85$), kálium-hidroxid és nátrium-monoklór-acetát oldat áll rendelkezésére. Mindig csak két oldatot felhasználva hányféle módon tudna 100 cm^3 3,37 pH-jú pufferoldatot előállítani? Számítsa ki minden esetben, hogy melyik két oldatból mekkora térfogatokat keverne össze! A térfogati kontrakciót elhanyagolhatja.