

Samjónahrif og böfferlausnir

Glærur úr köflum 17.1 og 17.2

17.1: Samjónahrif

- ▶ Samjónahrif eru áhrif sem verða þegar tvö eða fleiri efnasambönd innihalda sömu jónina.
- ▶ Hingað til erum við búin að vera með vatnslausnir eða sölt leyst upp í vatni.
 - ▶ Núna ætlum við að skoða t.d. Hver áhrifin verða þegar saltið NaCH_3COO er leyst upp í ediksýru, CH_3COOH
- ▶ En saltið leysist alveg upp



- ▶ Sýran er dauf og er í jafnvægi:



Áframhald um samjónahrif



- ▶ Þegar við leysum saltið upp þá eykst styrkur CH_3COO^- jóna í lausninni.
- ▶ Lögmál Le Chatelier segir okkur að þegar við aukum styrkinn á CH_3COO^- þá reynir jafnvægið að jafna sig og mun því hliðra sig til vinstri í átt að sýrunni sem sameind.
- ▶ Það þýðir þá líka að styrkur H^+ lækkar og pH mun hækka!

Samjónahrifin gera það að verkum að %-jónunin verður minni!

Sýnidæmi 17.1 og lausn 1/2

- ▶ Hvert er pH lausnar sem er gerð með því að bæta við 0,3 mólum af ediksýru CH_3COOH og 0,3 mólum af saltinu NaCH_3COO við nægilegt vatn svo úr verði 1,0 L lausn?
- ▶ Lausn:
- ▶ Hérna eru sömu jöfnur og við vorum að skoða á fyrri glærum. Svo það er óþarfi að skrifa þær aftur upp.
- ▶ Setjum strax upp töflu (á næstu glæru) og setjum inn byrjunargildin okkar, en núna byrjum við bæði með myndefni og hvarfefni!

Sýnidæmi 17.1 - lausn 2/3

- ▶ Sjáum í tölfunni að x er mólstyrkur vetnis.

$$x = [H^+] = 1,8 * 10^{-5} M$$

- ▶ Þá getum við reiknað sýrustigið pH :

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1,8 * 10^{-5}) = 4,74$$

- ▶ Við tókum svipað dæmi fyrir í 16.6 þar sem við skoðuðum pH bara ediksýru og komumst að því að pH hennar væri 2,64
 - ▶ Svo að sameiginlega jónin hefur frekar mikil áhrif á sýrustigið !

Sýnidæmi 17.1 - lausn 2/3

	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$	H^+	CH_3COO^-
i	0,30 M	0	0,30 M
Δ	- x	+ x	+ x
j	0,30 - x	x	0,30 + x

K_a er flett upp sem $1,8 * 10^{-5}$

$$K_a = 1,8 * 10^{-5} = \frac{x * (0,3 + x)}{(0,30 - x)}$$

Nálgum að x verði það lítið að það breyti ekki 0,30 gildinu:

$$1,8 * 10^{-5} = \frac{0,30 * x}{0,30} \Rightarrow x = 1,8 * 10^{-5}$$

Tökum strax annað sýnidæmi

Þetta eru mjög góð dæmi til að æfa sig á því þau reyna á fyrri þekkingu
úr kafla 16 og nýja!

Sýnidæmi 17.2 og lausn 1/3

- ▶ Reiknum bæði mólstyrk flúoríðjóna F^- og sýrustig í lausn sem er blanda af 0,20 M HF og 0,10 M HCl

- ▶ Lausn:

- ▶ Byrjum á því að átta okkur á því að HCl er römm sýra



- ▶ Og að HF er dauf sýra sem klofnar ekki alveg heldur er við jafnvægi:



- ▶ Vetnisjónin H^+ er því sameiginleg jón!

Sýnidæmi 17.2 - lausn 2/3

- Flettum upp K_a gildi HF sem $6,8 \cdot 10^{-4}$ og setjum upp töflu:

	HF $\rightleftharpoons$	H ⁺	F ⁻
i	0,20 M	0,10 M	0
Δ	- x	+ x	+ x
j	0,20 - x	0,10 + x	x

- Þá er jafnvægislíkingin:

$$K_a = \frac{[H^+] * [F^-]}{[HF]} = \frac{x * (0,10 + x)}{0,20 - x}$$

Sýnidæmi 17.2 - lausn 3/3

- ▶ Nálgum að x verði það lág tala að hún muni ekki hafa áhrif á 0,10 eða 0,20 gildin:

$$6,8 * 10^{-4} = \frac{0,10 * x}{0,20} \Rightarrow x = \frac{0,20 * 6,8 * 10^{-4}}{0,10} = 1,4 * 10^{-3} = [F^-]$$

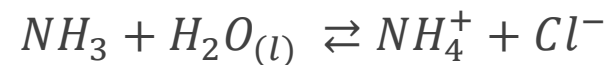
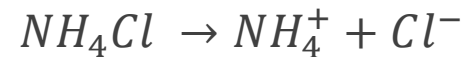
- ▶ Þá reiknum við sýrustigið og þá notum við $[H^+]$

$$[H^+] = 0,10 + x = 0,10 + 1,4 * 10^{-3} \sim 0,10 \text{ M}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0,10) = 1,00$$

Samjónahrif daufra basa

- ▶ Sýnidæmi 17.1 og 17.2 innihéldu bæði daufar sýrur.
- ▶ Prósentujónun daufra basa virkar alveg eins og mun minnka ef að laus inniheldur daufan basa og sameiginlega jón.
- ▶ T.d. Viðbót NH_4Cl saltsins við NH_3 lausn:



17.2 - Bøffer lausnir

- ▶ Lausnir sem innihalda dauft sýru-basa par geta því þolað breytingar vel án þess að það hafi stór áhrif á pH lausnananna.
- ▶ Þessar lausnir kallast **Bøffer** lausnir eða stuðpúðalausnir.
- ▶ Bøfferlausnir eru ótrúlega mikilvægar í rannsóknum og efnaðnaði
 - ▶ En einnig í lífferlum s.s.
 - ▶ Blóð sem þarf að hafa fast pH
 - ▶ Sýrustig sjávar sem er reyndar að hækka óhugnandi hratt.



Uppsetning og virkni Böfferlausnar

- ▶ Böfferlausn nær að þola breytingar á sýrustigi því hún inniheldur bæði sýru og basa.
 - ▶ Sýran getur hlutleyst OH^- jónir
 - ▶ Basinn getur hlutleyst H^+ jónir
- ▶ Eina sem gildir er að jónirnar í böffernum mega ekki hafa áhrif á hvor aðra og því geta ekki hvaða samsetningar sem er talist sem böffer lausn.
- ▶ Algengast er dauf sýra eða basi og síðan tilsvaramandi sýra eða basi.
 - ▶ $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ böffer
 - ▶ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ böffer

Skoðum virkni böffers

- ▶ Hugsum okkur böfferlausn HX / X^-
- ▶ Þá er jafnvægi sýrunnar:



- ▶ Og jafnvægislíkingin:

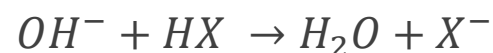
$$K_a = \frac{[H^+] * [X^-]}{[HX]}$$

- ▶ Sem við getum umritað sem:

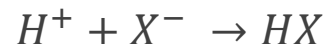
$$[H^+] = K_a * \frac{[HX]}{[X^-]}$$

Meira um virkni böffera

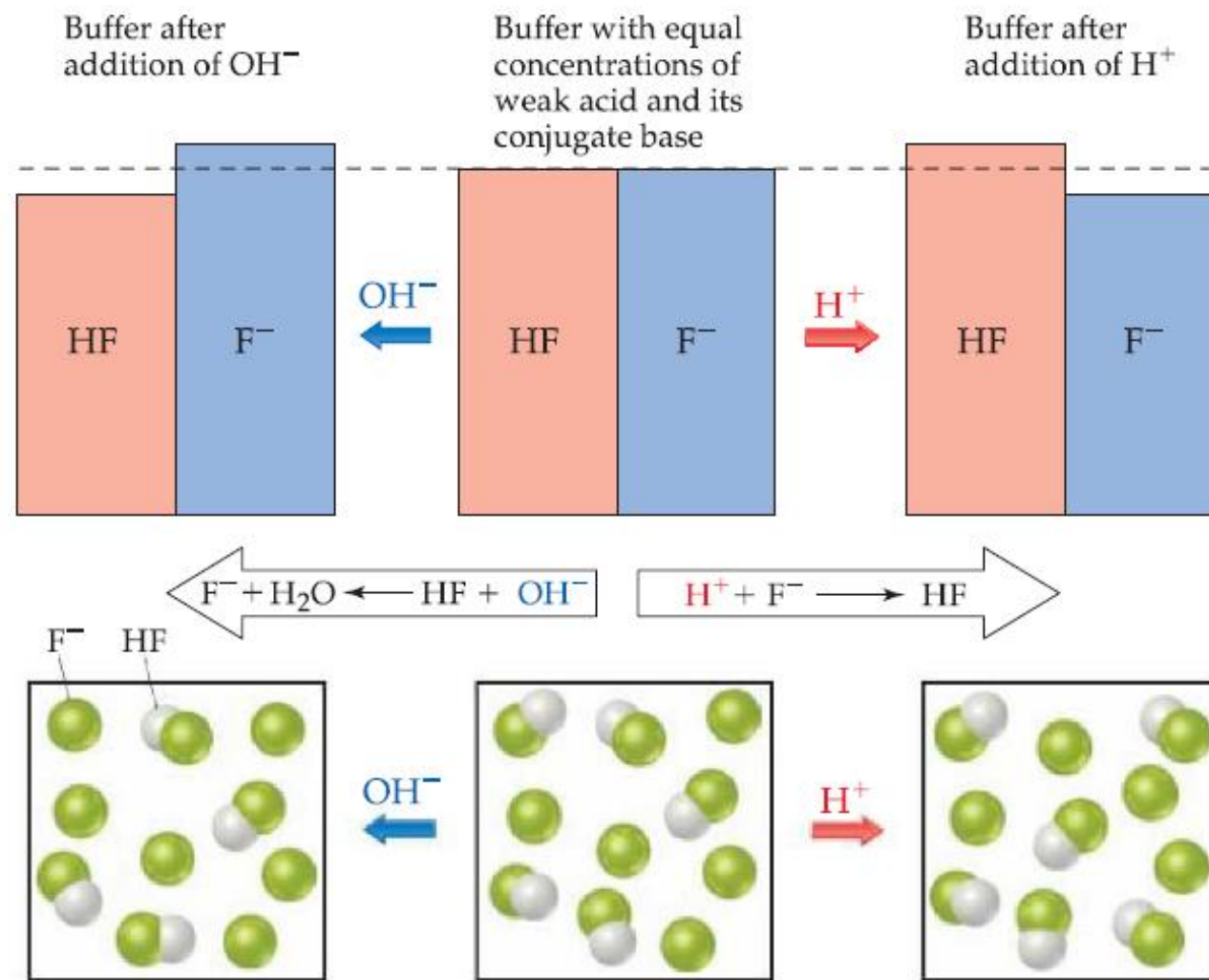
- ▶ Það þýðir að böfferlausn er háð gildi K_a sýrunnar sem er notuð og hlutfall mólstyrks lausnanna sem mynda böfferinn.
- ▶ Ef römmum basa er bætt við böffer :



- ▶ Ef rammri sýru er bætt við böffer :



- ▶ Sjáum að einu áhrifin eru breytingar á hlutfallinu á milli HX og X^- og svo lengi sem breytingin í hlutfalli er lítil þá mun breytingin í sýrustigi haldast lítil !



Hvernig við reiknum sýrustig böffera

- ▶ Af því að allir böfferar innihalda sameiginlega jón þá getum við notað alveg eins útreikninga og í sýnidæmum 17.1 og 17.2 til að reikna sýrustig böfferlausna.
- ▶ En við getum líka verið ótrúlega klár og sniðug:
- ▶ Skoðum jöfnuna sem við leiddum út aðeins fyrr í glærunum:

$$[H^+] = K_a * \frac{[HX]}{[X^-]}$$

- ▶ Tökum neikvæðan logra beggja megin við:

$$-\log[H^+] = -\log\left(K_a * \frac{[HX]}{[X^-]}\right)$$

- Lograreglurnar segja að við megum skipta innihalda svigans upp:

$$-\log[H^+] = -\log(K_a) - \log\left(\frac{[HX]}{[X^-]}\right)$$

- Setjum síðan inn styttingarnar og umritum til að fá + sem er skemmtilegri

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[X^-]}{[HX]}\right)$$

- Almennt er jafnan skrifuð svona og kölluð Henderson-Hasselbalch jafnan

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

Henderson - Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

- ▶ Jafnan er mikið notuð í rannsóknum í lífvísindum, lífefnafræði, örlíffræði og öðrum greinum sem þurfa að nota böffera.
- ▶ Við höfum séð að í langflestum dæmum komumst við upp með að nálgast x burt í jafnvægisdæmunum okkar.
- ▶ Henderson - Hasselbalch jafnan gerir það sama nema hún setur það strax upp og reiknar bara með upphafsmólstyrkjum, enda gildir það um böffera að hlutfallið ætti ekki að breytast mikið.
 - ▶ Ef hlutfallið breytist mikið þá brestur böfferlausnin og hættir að virka.

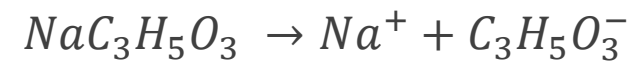
Sýnidæmi 17.3

- ▶ Hvert er sýrustig (pH) lausnar sem er 0,12 M mjólkursýra (lactic acid, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) og 0,10 M natríumlaktat ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$)
- ▶ Gefið er K_a gildi sýrunnar sem $1,4 \cdot 10^{-4}$
- ▶ Lausn:
- ▶ Hérna getum við farið tvær leiðir til að reikna dæmið
 - ▶ Í fyrsta lagi getum við reiknað þetta eins og við höfum reiknað öll jafnvægisdæmi hingað til nema með sameiginlegri jón (alveg eins og 17.1 og 17.2 sýnidæmin)
 - ▶ Eða að við getum notað Henderson - Hasselbalch jöfnuna beint.

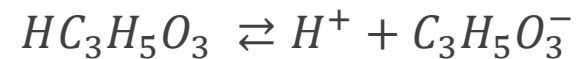
Sýnidæmi 17.3 - lausn 1/4

- ▶ Klassíska leiðin:

- ▶ Áttum okkur á saltið brotnar samkvæmt:



- ▶ Sýran er dauf og hefur jafnvægið:



- ▶ Næsta skref er þá að setja upp töflu og jafnvægislíkingu :

Sýnidæmi 17.3 - lausn 2/4

	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3 \rightleftharpoons$	H^+	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$
i	0,12 M	0	0,10 M
Δ	- x	+ x	+ x
j	0,12 - x	x	0,10 + x

- Jafnvægislíkingin er því :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] * [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \Rightarrow 1,4 * 10^{-4} = \frac{x * (0,10 + x)}{(0,12 - x)}$$

- Sem við nálgum í :

$$1,4 * 10^{-4} = \frac{0,10 * x}{0,12} \Rightarrow x = 1,7 * 10^{-4} \text{ M}$$

Sýnidæmi 17.3 - lausn 3/4

- ▶ Við vitum að x er mólstyrkur vetnisjóna útfrá töflunni og getum því reiknað pH

$$x = [H^+] \text{ og } pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log(1,7 * 10^{-4}) = 3,77$$

- ▶ Henderson Hasselbalch leiðin:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

- ▶ Setjum beint inn í jöfnuna á næstu glæru:

Sýnidæmi 17.3 - lausn 4/4

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

$$pH = -\log(1,4 * 10^{-4}) + \log\left(\frac{0,10}{0,12}\right) = 3,77$$

- Þessi leið er mun þæginnlegri og jafnan gildir fyrir alla böffera sem eru gerðir úr daufri sýru/basa og tilsvarandi jón!

Tökum strax annað sýnidæmi

Þetta eru dæmi sem öfugt á við fyrra dæmið en núna vitum við pH gildið
og Henderson - Hasselbalch jafnan verður þínu flóknari

Sýnidæmi 17.4

- ▶ Hversu mörg mól af NH_4Cl þarf að bæta við 2,00 L af 0,10 M NH_3 svo úr verði böfferlausn með pH 9,00 ?
- ▶ Lausn
- ▶ Hér er líka hægt að fara tvær leiðir til að leysa dæmið
- ▶ Fyrri leiðin:
- ▶ Basinn hvarfast samkvæmt :



Sýnidæmi 17.4 - lausn 1/3

- ▶ Jafnvægislíkingin væri þá :

$$K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]}$$

- ▶ Og hérna vitum við mólstyrk NH_3 og við gætum bæði reiknað $[OH^-]$ og K_b :

$$\text{ef } pH = 9,00 \text{ þá er } pOH = 14 - 9,00 = 5,00$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5,00}$$

- ▶ K_b finnum við með því að fletta upp K_a gildinu fyrst :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = > K_b = \frac{1,0 * 10^{-14}}{5,55 * 10^{-10}} = 1,8 * 10^{-5}$$

Sýnidæmi 17.4 - lausn 2/3

- Setjum gildin sem við vorum að reikna í jafnvægislíkinguna og reiknum út $[NH_4^+]$

$$K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{K_b * [NH_3]}{[OH^-]} = > \frac{1,8 * 10^{-5} * 0,10 \text{ M}}{1,0 * 10^{-5} \text{ M}} = 0,18 \text{ M}$$

- Síðan er spurt um mól en ekki mólstyrk:

$$0,18 \text{ M} * 2,00 \text{ L} = 0,36 \text{ mól}$$

Sýnidæmi 17.4 - lausn 3/3

- ▶ Seinni leiðin er jafna Henderson - Hasselbalch
- ▶ Setjum upp jöfnuna sem:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

- ▶ Og við getum strax sett inn gildin sem við vitum:

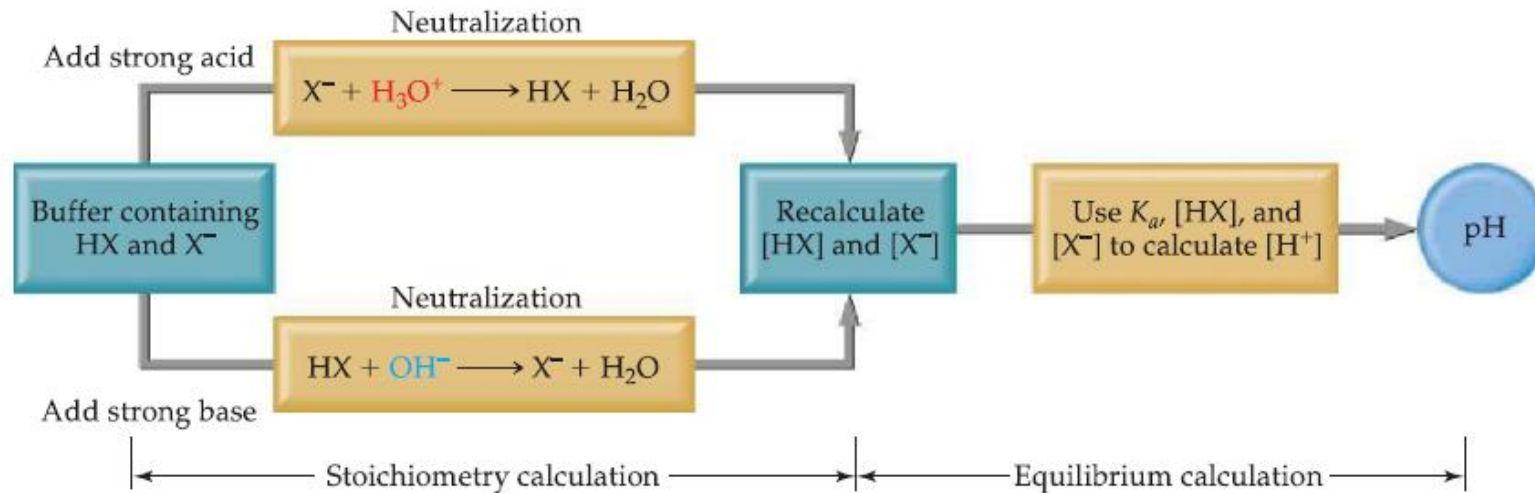
$$9,00 = -\log(K_a = 5,55 * 10^{-10}) + \log\left(\frac{0,10 M}{[sýra]}\right)$$

$$-0,25527 = \log\left(\frac{0,10}{[sýra]}\right) \Rightarrow 10^{-0,25527} = \frac{0,10}{[sýra]}$$

$$[Sýra] = \frac{0,10}{0,555} = 0,18 M \text{ sem er sama niðurstaða!}$$

Viðbót rammra sýra eða basa við böfferlausnir.

- ▶ Helsta markmið böffera er að geta tekið við römmum basa eða rammri sýru án þess að sýrustig þeirra breytist.
- ▶ Böfferar eru gerðir úr daufri sýru eða basa ásamt tilsvarnandi jón og geta því auðveldlega tekið við H^+ eða OH^- eins og við erum búin að sýna fyrir í glærunum.



Sýnidæmi 17.5

- ▶ Bøfferlausn er gerð með því að bæta 0,300 mólum af NaCH_3COO við 0,300 mól af CH_3COOH í nægu vatni svo úr verði 1,00 L lausn með pH 4,74
 - ▶ A) Hvert verður pH gildið eftir að við bætum við 5,0 mL af 4,0 M NaOH í bøfferlausnina?
 - ▶ B) Til samanburðar, hvert er pH 1,0 L vatnslausnar ef við bætum 5,0 mL af 4,0 M NaOH við hana.
- ▶ Þetta dæmi er í flóknari kantinum og mjög gagnlegt að skilja og geta reiknað, því það reynir á víðtæka þekkingu, skilning, töflu og Henderson - Hasselbalch jöfnuna.

Sýnidæmi 17.5 - lausn 1/4

- ▶ Byrjum á því að átta okkur á jöfnunum:



- ▶ Við erum með daufan basa og tilsvareandi jónina í sömu lausn svo þetta er klárlega böfferlausn.
- ▶ Núna þurfum við hinsvegar að átta okkur á því að við erum að bæta við rúmmáli í lausnina og verðum því að nota mól en ekki mólstyrk í útreikninga.
- ▶ NaOH bætt við :

$$n_{NaOH} = 4,0 \text{ M} * 0,005 \text{ L} = 0,02 \text{ mól}$$

Sýnidæmi 17.5 - lausn 2/4

- Setjum up töflu:

	CH ₃ COOH	OH ⁻	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻
i	0,3 mól	0	/	0,3 mól
Δ	-0,02 mól	+ 0,02 mól	/	+ 0,02 mól
j	0,28 mól	0	/	0,32 mól

- Þá getum við séð að við eigum 0,28 mól af sýrunni eftir og 0,32 mól af tilsvareandi basanum.
- Rúmmálið hefur líka breyst og er núna :

$$V_{\text{böfferlausn}} = 1,000 \text{ L} + 0,005 \text{ L} = 1,005 \text{ L}$$

Sýnidæmi 17.5 - lausn 3/4

- Getum því reiknað nýja mólstyrki:

$$[sýra] = \frac{0,280 \text{ mól}}{1,005 \text{ L}} = 0,2786 \text{ M} \quad \text{og} \quad [basi] = \frac{0,320 \text{ mól}}{1,005} = 0,3048 \text{ M}$$

- Við getum auðveldlega flett upp K_a gildi ediksýru sem $1,8 \cdot 10^{-5}$
- Þá verður jafnan:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[basi]}{[sýra]}\right)$$

$$pH = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log\left(\frac{0,3048}{0,2786}\right) = 4,80$$

- Sem er mjög lítil breyting frá 4,74 sem böfferinn var fyrir basa viðbótina!

Sýnidæmi 17.5 - lausn 4/4

- ▶ B) liður
- ▶ Núna þurfum við að reikna pH eftir að 5,0 mL af 4,0 M NaOH er bætt við.
- ▶ Við vorum búin að reikna mólin sem 0,02 mól NaOH og þá er mólstyrkurinn:

$$[OH^-] = \frac{0,020 \text{ mól}}{1,005 \text{ L}} = 0,0199 \text{ M}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0,0199) = 1,701$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 1,701 = 12,30$$

- ▶ Það er mjög mikill munur í pH breytingunni á vatni og böfferlausninni !!