

### 3. kafli , Sýrur og basar –Efnafræði II (Jóhann Sigurjónsson)

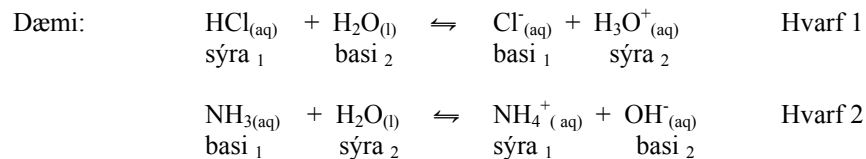
Efnahvörf sýru og basa við vatn og innbyrðis. (Athuga:  $K_s = K_a$  ;  $S = HB$  ;  $B = B^-$  ;  $K_v = K_w$  )

#### Upprifjun (8. kafli bók I, Jóhann Sigurjónsson)

**Skilgreiningar:** Brønsted:

Sýra er efni sem getur látið af hendi róteind.

Basi er efni sem getur tekið við róteind.



Skýring: HCl lætur af hendi róteind ( $\text{H}^+$  jón) sem  $\text{H}_2\text{O}$  tekur við.

Lewis :	Sýra er rafeindaparabegi ; Basi er rafeindaparagjafi
Rammar sýrur:	Sundrunarstig ( $\alpha$ ) er hátt allt að 100% Sundrunarstig: Hve stór hluti sýrunnar hvarfast og myndar jónir, sjá hvarf 1. $K_s$ stærri en 1, oftast mun stærri.
Daufar sýrur:	Sundrunarstig ( $\alpha$ ) lágt á bilinu 0,5 – 2 % Stundum lægra stundum hærra. $K_s$ lægri en 1, oftast mun lægri.

### 3.1 Sjálfjónun vatns

Vatn er að hluta til sundrað í jónir:  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

Jafnvægisfastinn fyrir hvarfið er  $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$  við 25°C Jafnvægisfastinn breytist með hita eins og aðrir jafnvægisfastar. Í öllum vatnslausnum óháð því hvaða önnur jafnvægi kunna að vera til staðar, er jónamargfeldið  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  alltaf jafnt og  $10^{-14} \text{ M}^2$  við 25°C. Ef t.d. syrkur  $\text{OH}^-$  er þekktur má finna styrk  $\text{H}_3\text{O}^+$  jóna :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ M}^2 / [\text{OH}^-]$$

Í hlutlausri lausn er styrkur jónanna jafnhár þ.e.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \text{ M}^2} = 10^{-7} \text{ M}$$

Í súrri lausn er  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$  en í basískri lausn er  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$  en margfeldið  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  er þó alltaf jafnt og  $10^{-14} \text{ M}^2$  við 25°C

### 3.2 Lausnir af römmum sýrum og bösum

Rammar sýrur og rammir basar eru 100% sundraðar(ir) í vatni þ.e. upphafsstyrkur sýrunnar eða basins jafngildir jafnvægisstyrk  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{OH}^-$

**Sjá sýnidæmi 3.1 og 3.2 bls. 42**

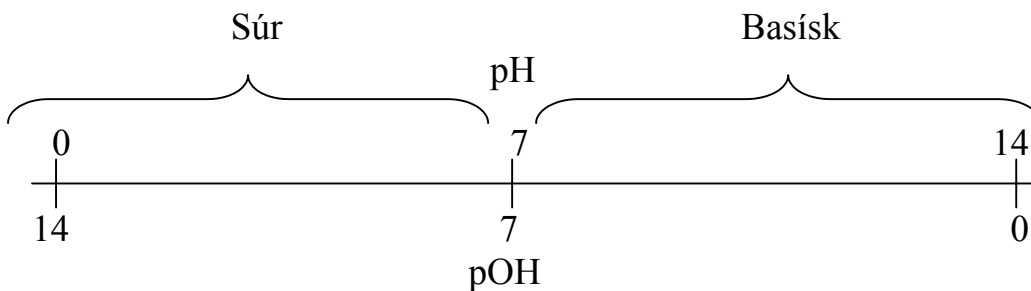
### 3.3 pH hugtakið

Í sýru-basa vatnslausnum er styrkur jónanna  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{OH}^-$  venjulega frá  $10^{-14}$  M til 1,0 M. Til þess að gera þessi gildi aðgengilegri er notað ákveðið loggrafall ( $-\log X$ ). Skilgreining á pH er  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Á sama hátt er pOH skilgreint:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

Ef log reglu er beitt á jöfnu jónmargfeldis vatns:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  M<sup>2</sup> fæst:

$$\log K_w = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log 10^{-14} \Rightarrow -\log K_w = (-\log [\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\log [\text{OH}^-]) = -\log 10^{-14}$$

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



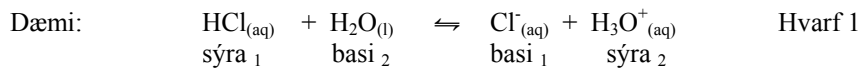
Sjá sýnidæmi 3.3 bls. 43 og 3.4 bls. 44

Þegar pH er mælt er það gert með litvísnum og/eða pH mælum (spennumælur, Nernst-jafna)

### 3.4 Sýru-basapör í vatnslausnum

Tilsvandi sýra og tilsvandi basi:

Leifin sem eftir verður þegar róteindin er farin af sýrunni þegar hún hvarfast við vatn, kallast tilsvandi basi sýrunnar og sýran tilsvandi sýra basans. Sjá hvarf 1 og hvarf 2



$\text{Cl}^-$  er tilsvandi basi sýrunnar  $\text{HCl}$ .  
 $\text{HCl}$  er tilsvandi sýra basans  $\text{Cl}^-$

$\text{H}_3\text{O}^+$  er tilsvandi sýra basans  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{H}_2\text{O}$  er tilsvandi basi sýrunnar  $\text{H}_3\text{O}^+$

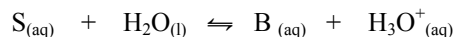
Formlegur  
 mólstyrkur:

Þegar sýra er sett í vatn myndar hún ásamt vatni, tilsvandi basa og oxóníumjónir. Samanlagður mólstyrkur sýrunnar og tilsvandi basa, kallast formlegur mólstyrkur sýrunnar,  $C_s$ .

$$C_s = [S] + [B]$$

S táknar sýru og B táknar tilsvandi basa

Dæmi



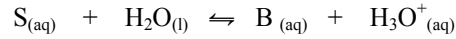
$C_s$  er í reynd  
 upphafsstyrkur  
 sýrunnar S

u	$C_s$	0	0
br	-x	+x	+x
j	$C_s - x$	x	x

Sjá sýnidæmi 3.5 bls. 45, 3.6 bls. 46 og 3.7 bls. 47

### 3.5 Jafnvægisvörð daufra sýrna og basa

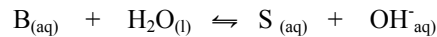
**Jafnvægisfasti ( $K_s$ )  
fyrir hvarf sýru við  
vatn:**



$$K_s = \frac{[B][H_3O^+]}{[S]}$$

Jafnvægis-  
líking

**Jafnvægisfasti ( $K_b$ )  
fyrir hvarf basa við  
vatn:**



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

Jafnvægis-  
líking

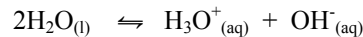
$\Rightarrow$  má reikna  $K_s$  eða  $K_b$  ef annað er þekkt

$$K_s \times K_b = \frac{[B][H_3O^+]}{[S]} \times \frac{[S][OH^-]}{[B]} = [H_3O^+][OH^-] = K_v = 10^{-14} M^2$$

$$K_s \times K_b = K_v = 10^{-14}$$

Þetta hvarf gengur til vinstri þegar sýra eða basi hvarfast við vatn. Þ.e. þegar viðbót verður á  $H_3O^+$  eða  $OH^-$

**Sjálfsjónun  
vatns:**

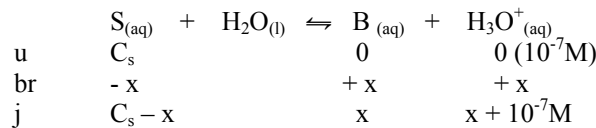


Jafnvægisfastinn fyrir hvarfið er  $K_v = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} M^2$

$$K_v = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

**Þegar sýra  
hvarfast við  
vatn.  
Reikna pH**

Í hreinu vatni er  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$



Vegna sjálfs-  
jónunar vatns

Ef  $K_s$  er lág tala gengur hvarfið að litlu leyti til hægri  $\Rightarrow$  er  $x$  lág tala.

Ef  $x$  er lág tala er  $C_s - x \sim C_s$ . En  $x$  getur verið stærð sem liggur nærri þeim styrk oxóníumjóna ( $10^{-7} M$ ) sem sjálfsjónun vatns gefur. Ef svo er getur reynst nauðsynlegt að taka tillit til þess. Leysa þarf því 2. stigs jöfnu.

Ef nálgunin  $x + 10^{-7} M \sim x$  er leyfileg lítur jafnan svona út:

$$\frac{X^2}{C_s} = K_s \Rightarrow X = \sqrt{C_s \times K_s} = [H_3O^+] \quad \frac{X(X + 10^{-7} M)}{C_s} = K_s$$

Prófa má nálgunina með því að finna hve stór hluti lægri talan  $x$  eða  $10^{-7}M$  er af þeirri tölu sem hærri er og hve stór hluti  $x$  er af  $C_s$  og bera saman við þau 5% sem notuð er sem viðmiðun

Ef  $K_s$  er t.t.l. stór tala gengur hvarfið langt til hægri. Þá verður að gera ráð fyrir að  $x$  sé stór tala. Nálgunin  $C_s - x \sim C_s$  er því ekki leyfileg. En nálgunin  $x + 10^{-7}M \sim x$  er að sjálfsögðu leyfileg ( $x$  er mun stærra en  $10^{-7}M$ ). Þá lítur jafnan svona út:

$$\frac{X^2}{C_s - X} = K_s \quad \boxed{\text{2. stigs jafna}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_s + \sqrt{(K_s)^2 + 4C_s \times K_s}}{2} \quad \boxed{\text{Skrifa má jöfnuna á þessu formi}}$$

Ef sýran er römm sundrast hún fullkomlega  $\Rightarrow x = C_s = [H_3O^+]$

Sama gildir um ramma basa og daufa og gildir um ramma og daufar sýrur.

Sjá sýnidæmi 3.8 bls. 50, 3.9 bls. 51, 3.10 bls. 52 og 3.11 bls. 52

## 3.6 Hlutleysing – jafnalausnir (búfferlausnir)

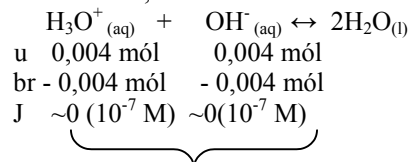
### I. Hlutleysing:

Þegar römm sýra og rammur basi blandast saman í réttum hlutföllum myndast hlutlaus saltvatnslausn.

Dæmi : Römm sýra myndar  $H_3O^+$  þannig að  $[H_3O^+] = C_s$  þegar jafnvægi er náð.  
Rammur basi myndar  $OH^-$  jónir þannig að  $[OH^-] = C_b$  þegar jafnvægi er náð.

Hvað þarf marga ml af 0,010 M NaOH lausn til þess að gera 20,0 mL af 0,20 M HCl lausn hlutlaus? Hlutfall  $H_3O^+$  jóna og  $OH^-$  jóna verður að vera 1 : 1  
HCl og NaOH hvarfast í hlutföllunum 1 : 1  $\Rightarrow$  þarf sama efnismagn af NaOH og fyrir er af HCl.

Efnismagn  $H_3O^+$  jóna er = 0,02 L x 0,20 M = 0,004 mól  
 $\Rightarrow$  þarf 0,004 mól af  $OH^-$  jónum.  $xL \times 0,010 M = 0,004 mól$   
 $\Rightarrow xL = 0,4 L$  eða **400 mL**



Þegar jafnræði ríkir milli  $H_3O^+$  jóna og  $OH^-$  jóna er lausnin hlutlaus  
 $\Rightarrow$  verður  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$

Þegar römm sýra blandast daufum basa eða þegar rammur basi blandast daufri sýru í hlutföllunum 1 : 1 er alls ekki öruggt að lausnin verði hlutlaus, þ.e. að pH verði 7. Fjallað verður um það síðar (Títrun)

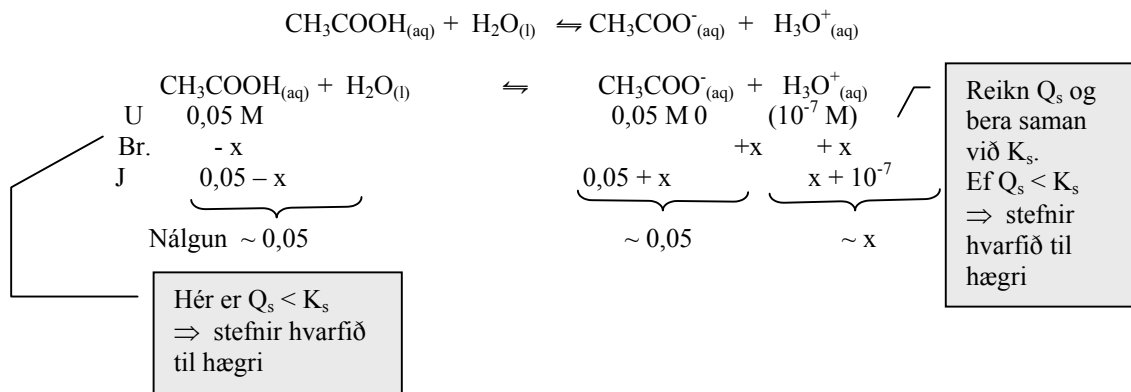
## II. Jafnalausnir

Jafnalausn er blanda af daufri sýru og tilsvareandi basa. Með ákveðnu hlutfalli sýrunnar og basans er hægt að stjórna sýrustigi blöndunnar. Jafnalausn vinnur gegn breytingum á sýrustigi. Ef sýru eða basa er bætt út í hreint vatn breytist sýrustig vatnsins verulega. Sýrustig jafnlausnar breytist hins vegar sáralítið með viðbót sýru eða basa (en er takmörkum háð).

Dæmi: Ef 100 mL af 0,10 M ediksýru ( $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ ) er blandað saman við 100 mL af 0,10 M saltlausn sýrunnar ( $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})}$ ) Saltlausnin er í reynd 0,10 M  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  lausn (tilsvareandi basi sýrunnar  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Best er að nota hvarf sýrunnar við vatn ef  $K_s > K_b$  annars að nota hvarf basans við vatn.

$K_s$  ediksýru ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) er stærra en  $K_b$   $\text{CH}_3\text{COO}^- \Rightarrow$  notum við hvarfið:



$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} M$$

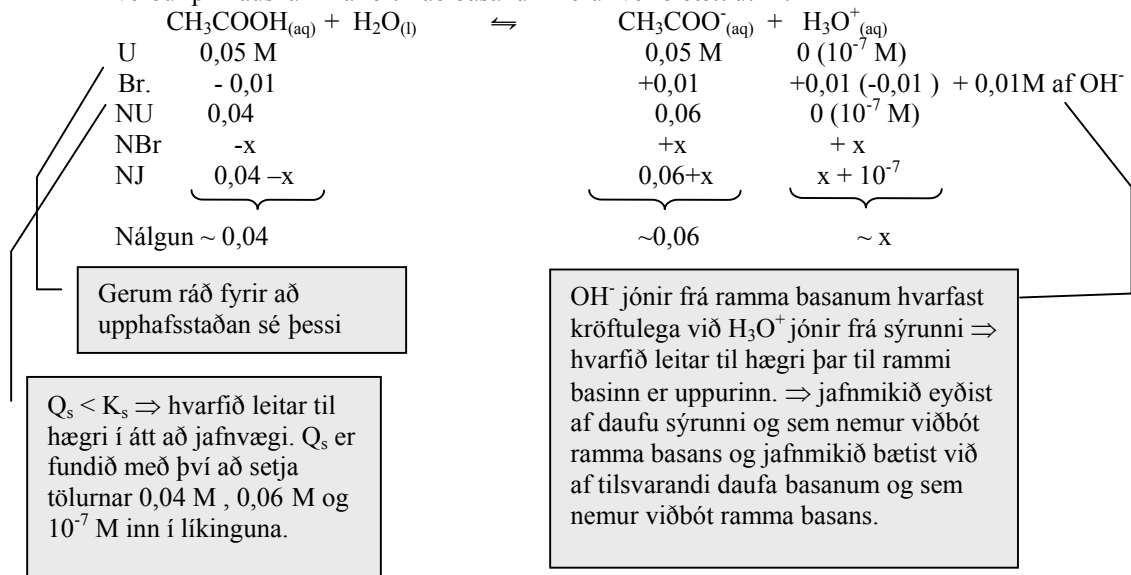
$$K_s = \frac{[0,05][x]}{[0,05]} = 1,8 \times 10^{-5} M \Rightarrow [x] = 1,8 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

Prófun:

$\frac{8 \times 10^{-5}}{0,05} \times 100 = 0 \quad \%$	}	Nálgun í lagi !!!
$\frac{10}{1,8 \times 10^{-5}} \times 100 = 0,56 \quad \%$		

### Hvað gerist ef römmum basa er bætt út í jafnalausnina ?

Dæmi : Í jafnalausnina sem fjallað er um hér að ofan er bætt 0,002 mólum af NaOH (rammur basi). Hver verður pH lausnarinnar eftir að basanum hefur verið bætt út í ?



Við jafnvægi:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,04 \text{ M}$  og  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,06 \text{ M}$  og  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$

$$\frac{0,06\text{M} \cdot X}{0,04\text{M}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow X = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \times \frac{0,04\text{M}}{0,06\text{M}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\Rightarrow \text{pH} = 4,92$  Ef notuð er Hendelson - Hasselbalch jafnan :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \times \frac{[\text{S}]}{[\text{B}]} \text{ eða } \text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{S}]}$$

Setja þessar stærðir inn í líkinguna og finna x. Gera prófun á nálgun.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

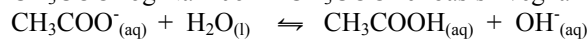
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,04 \text{ M}}{0,06 \text{ M}} \times 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,92$$

Sjá sýnidæmi 3.12 bls. 54, 3.13 bls. 57, 3.14 bls. 58, 3.15 bls. 58

## 3.7 Sýru-basa jafnvægi í saltlausnum

**Þegar salt af sýru hvarfast við vatn:**

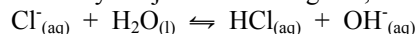
Sölt af sýrum eru basar nema salt eins og  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Jónin  $\text{NH}_4^+$  hvarfast við vatn eins og aðrar sýrur og gerir vatnslausnina súra. Þegar salt eins og  $\text{CH}_3\text{COONa}$  er leyst upp í vatni verður lausnin basísk. Saltið  $\text{CH}_3\text{COONa}$  er auðleyst í vatni og myndar því jónirnar  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  og  $\text{Na}^+$ . Jónin  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  er basísk vegna hvarfs hennar við vatn:



Sölt af daufum sýrum eins og  $\text{CH}_3\text{COONa}$  eru basar í vatnslausn. Hins vegar eru jónir frá römmum sýrum og römmum bösum hlutlausar í vatnslausn.

$\text{Na}^+$  jónin hlutlaus, hún er hluti af ramma basanum  $\text{NaOH}$

$\text{NaCl}$  mynda jónirnar  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  hvarfast við vatn eins og basi :



Hver eru áhrif  $\text{Cl}^-$  á hvarfið :  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  ?

Við jafnvægi :  $10^{-7}\text{M}$   $10^{-7}\text{M}$

Ef hvarf  $\text{Cl}^-$  jóna við vatn bætir  $\text{OH}^-$  jónum við það sem fyrir er af þeim mun hvarfið sem lýsir sjálfsjónun vatns ganga lengra til vinstri og styrkur  $\text{H}_3\text{O}^+$  jóna mun því minnka. Þetta gerist aðeins ef  $K_b$  er t.t.l. stór eða stærri en

$K_v$  ( $10^{-14} \text{ M}^2$ )  $K_b$  fyrir  $\text{Cl}^-$  er  $10^{-21}\text{M} \ll K_v \Rightarrow$  er  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  lausn hlutlaus .

Ef  $K_b > K_v \Rightarrow$  verður saltlausnin basísk  
Ef  $K_b < K_v \Rightarrow$  verður saltlausnin hlutlaus

Þetta gildir ef basalaunin er ekki mjög veik.  
Ef hún er mun veikari en  $10^{-7}\text{M}$  verður lausnin hlutlaus jafnvel þó svo  $K_b > K_v$

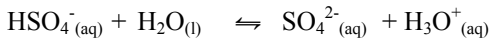
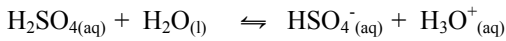
Dæmi um basísk sölt eru:

$\text{KNO}_2$  ;  $\text{NaHCO}_3$  ;  $\text{NaF}$  ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ;  $\text{NaCH}_3\text{COO}$

Sjá sýnidæmi 3.16 bls. 61 og 3.17 bls.62

## 3.8 Jónun fleirróteindasýru

Ef sýra hefur fleiri en eina róteind sem losnað getur frá sameindinni, þá gerist það í þrepum. Hvert þrep hefur sinn klofnunarfasta og eru þeir táknaðir sem  $K_{s1}$  og  $K_{s2}$  osfrv. Fyrri klofningsfastinn eru venjulega mun stærri en næstu fastar. Brennisteinssýra,  $H_2SO_4$ , hefur tvo klofnunarfasta:



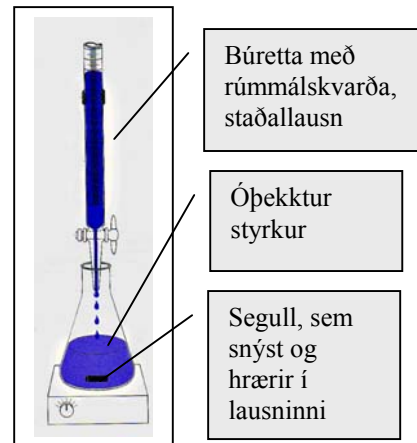
$$K_{s1} = \frac{[H_3O^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} \quad K_{s2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$K_{s1}$  er mjög stór tala og telst því römm sýra þegar fyrsta róteindin fer af en dauf sýra þegar seinni róteindin fer af. Þess vegna ræður klofnun fyrstu róteindarinnar til um það hvert sýrustigið verður en ekki sú seinni. Hins vegar ef saltið  $NaHSO_4$  er leyst upp í vatni eða eitthvað annað auðleyst salt af  $HSO_4^-$  þá ræður jónin ríkjum í lausninni.

Sjá sýnidæmi 3.18 bls. 63

## 3.9 Sýru-basa títrun

Títrun er notuð við ákvörðun á mólstyrk lausnar með því að láta lausn með þekktum mólstyrk (staðallausn) drjúpa ofan í óþekktu lausnina. Þegar jafngildipunktur er náð þá má lesa af burettu hve mikið rúmmál var notað af þekktu lausninni og þá um leið hve mörg mól af efninu með óþekktu mólstyrkin hvörfuðust. Ef upphaflega rúmmál óþekktu lausnar er þekkt má ákvarða mólstyrk hennar. Sýrustig lausnarinnar má ákvarða með útreikningum eða nota pH mæli (eða pH pappír)



### I. Rammur sýrur og rammir basar

Þegar rammur basi er settur út í lausn með rammri sýru þá hvarfast jafnmikið af sýrunni og sem nemur viðbót ramma basins. Það sem eftir verður af römmu sýrunni jafngildir styrk  $H_3O^+$  jóna. Við títrun þá breytist sýrustig lausnarinnar við hverja viðbót af ramma basanum. Skipta má títrun í þrennt. Staðan þegar ekkert er komið úr búrettunni og aðeins sýru eða basalausnin er til staðar í keiluflöskunni. Þá ræður styrkur basans styrk  $OH^-$  jóna í lausninni. Þegar **jafngildispunktur** er náð eða þegar jafnmikið efnismagn er komið af efninu úr búrettunni og fyrir er af efninu í keiluflöskunni, þá er jafnmikið af  $H_3O^+$  og  $OH^-$  jónum og  $pH = 7$ . Þetta á aðeins við þegar rammri sýru er blandað saman við ramman basa. Þegar römm sýra er sett út í lausn með daufum basa verður  $pH$  ekki jafnt og 7 í jafngildispunkti (getur gerst en er alls ekki víst). Hér fara á eftir nokkrar einfaldar reiknireglur við ákvörðun á styrk  $H_3O^+$  og  $OH^-$  jóna við títrun.

#### A. Títrun á rammri sýru með römmum basa

Gert er ráð fyrir að upphafsstyrkur  $[H_3O^+]$  og

$[OH^-]$  vegna sjálfjónunar vatns sé hverfandi.

1. Fyrir jafngildispunkt:

$$[H_3O^+] = (M_s \times V_s - M_b \times V_b) / (V_s + V_b)$$

2. Við jafngildispunkt:

$$(M_s \times V_s - M_b \times V_b) = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$$

3. Eftir jafngildispunkt:

$$[OH^-] = (M_b \times V_b - M_s \times V_s) / (V_b + V_s)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-14} / [OH^-]$$

$M_s$  er mólstyrkur sýrunnar  
 $V_s$  er rúmmál sýrunnar (lítrar)  
 $M_b$  er mólstyrkur basans  
 $V_b$  er rúmmál basans (lítrar)

Athuga vel að rúmmál blöndunar breytist við títrun. Gert verður ráð fyrir þynningu

**B. Títrun á römmum basa með rammri sýru**1. Fyrir jafngildispunkt:

$$[\text{OH}^-] = (\text{M}_b \times V_b - \text{M}_s \times V_s) / (V_b + V_s)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

2. Við jafngildispunkt:

$$(\text{M}_s \times V_s - \text{M}_b \times V_b) = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$$

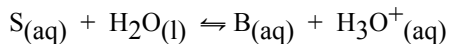
3. Eftir jafngildispunkt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{M}_s \times V_s - \text{M}_b \times V_b) / (V_s + V_b)$$

**II. Daufar sýrur og daufir basar**

Gert er ráð fyrir að upphafsstyrkur  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  og  $[\text{OH}^-]$  vegna sjálfsjónunar vatns sé hverfandi.

Við títrun á daufrí sýru með römmum basa, þá hvarfast jafnmikið af daufru sýrunni og sem nemur viðbót ramma basans, auk þess bætist jafnmikið af tilsvareandi daufum basa og sem nemur viðbót ramma basans.

**A. Títrun á daufrí sýru með römmum basa.**1. Fyrir jafngildispunkt:**a. Eftir 0 ml af römmum basa, þá er daufa sýran ríkjandi í lausninni:**

	$\text{S}(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{B}(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$C_s$ er upphafsstyrkur daufru sýrunnar
í upph.	$C_s$				0M		0M	
breyting	-x				+x		+x	
jafnvægi	$C_s - x$				x		x	

$$K_s = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{S}]}, \text{ ef nálgun er leyfileg: } x = \sqrt{K_s \times C_s}$$

**b. Eftir að ramma basanum hefur verið bætt í sýrulausnina, hefst hvarf  $\text{H}_3\text{O}^+$  sem daufa sýran gefur, við ramma basann:**  $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Rightarrow$  hvarfið:  $\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  gengur til hægri.

Það magn sem hvarfast af daufru sýrunni jafngildir því sem bætt er við af ramma basanum. Jafnmikið bætist við af tilsvareandi daufum basa og sem nemur viðbót ramma basans. Þá gildir:

$$[\text{S}] = (\text{M}_s \times V_s - \text{M}_b \times V_b) / (V_s + V_b) \quad \text{M}_s \text{ er mólstyrkur daufru sýrunnar}$$

$$[\text{B}] = (\text{M}_b \times V_b) / (V_s + V_b) \quad V_s \text{ er rúmmál daufru sýrunnar (lítrar)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \times [\text{S}] / [\text{B}] \quad \text{M}_b \text{ er mólstyrkur ramma basans}$$

$$V_b \text{ er rúmmál ramma basans (lítrar)}$$

2. Við jafngildispunkt:

$$[\text{S}] = (\text{M}_s \times V_s - \text{M}_b \times V_b) / (V_s + V_b) = 0$$

$$[\text{B}] = (\text{M}_b \times V_b) / (V_s + V_b) = C_b \quad \text{Daufrí basinn verður ríkjandi í lausninni og efirfarandi hvarf tekur við:}$$

	$\text{B}(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}(\text{aq})$	$+$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
í upph.	$C_b$				0M		0M
breyting	-x				+x		+x
jafnvægi	$C_b - x$				x		x

$$K_b = \frac{[\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}, \text{ ef nálgun er leyfileg: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$



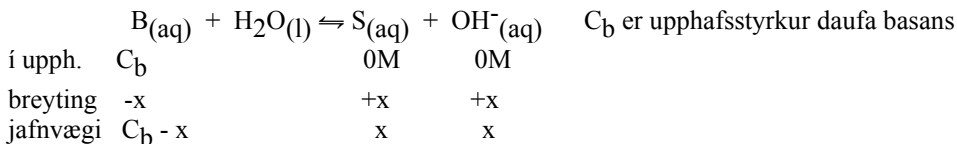
3. Eftir jafngildispunkt:

$$[\text{OH}^-] = \text{umframmagn ramma basans} = (\mathbf{M_b} \times \mathbf{V_b} - \mathbf{M_s} \times \mathbf{V_s}) / (\mathbf{V_b} + \mathbf{V_s})$$

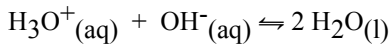
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

**B. Títrun á daufum basa með rammri sýru**

Svipaðar reglur gilda fyrir títrun á daufum basa með rammri sýru og gilda fyrir títrun á daufri sýru með römmu basa, nema að eftirfarandi hvarf er notað:

1. Fyrir jafngildispunkt**a. eftir 0 ml af römmu sýrunni:**

ef nálgun er leyfileg:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$

**b. Fyrir jafngildispunkt eftir að römmu sýrunni hefur verið bætt út í:**

$\Rightarrow$  hvarfið:  $\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  gengur til hægri osfrv.

$$[\mathbf{B}] = (\mathbf{M_b} \times \mathbf{V_b} - \mathbf{M_s} \times \mathbf{V_s}) / (\mathbf{V_s} + \mathbf{V_b})$$

$M_b$  er mólstyrkur daufa basans

$$[\mathbf{S}] = (\mathbf{M_s} \times \mathbf{V_s}) / (\mathbf{V_s} + \mathbf{V_b})$$

$V_b$  er rúmmál daufa basans (litrar)

$$[\text{OH}^-] = K_b \times [\mathbf{B}] / [\mathbf{S}]$$

$M_s$  er mólstyrkur römmu sýrunnar

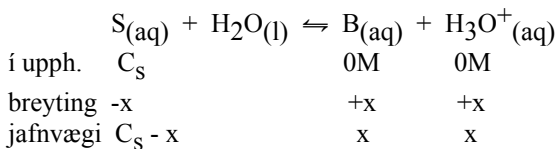
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

$V_s$  er rúmmál römmu sýrunnar (litrar)

2. Við jafngildispunkt:

$$[\mathbf{B}] = (\mathbf{M_b} \times \mathbf{V_b} - \mathbf{M_s} \times \mathbf{V_s}) / (\mathbf{V_b} + \mathbf{V_s}) = 0$$

$[\mathbf{S}] = (\mathbf{M_s} \times \mathbf{V_s}) / (\mathbf{V_b} + \mathbf{V_s}) = C_s$  Daufa sýran verður ríkjandi lausninni og eftirfarandi hvarf tekur við:



$K_s = [\mathbf{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\mathbf{S}]$ , ef nálgun er leyfileg:  $x = \sqrt{K_s \times C_s} = [\text{H}_3\text{O}^+]$

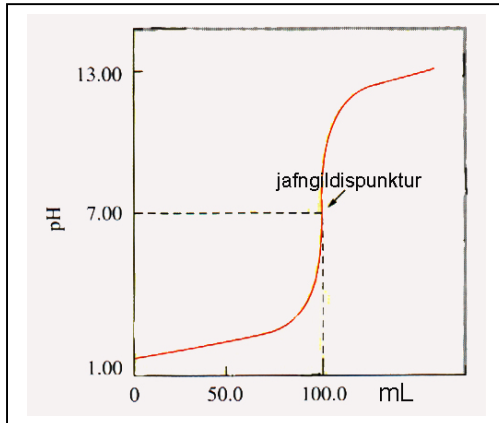
3. Eftir jafngildispunkt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{umframmagn af römmu sýrunni}$$

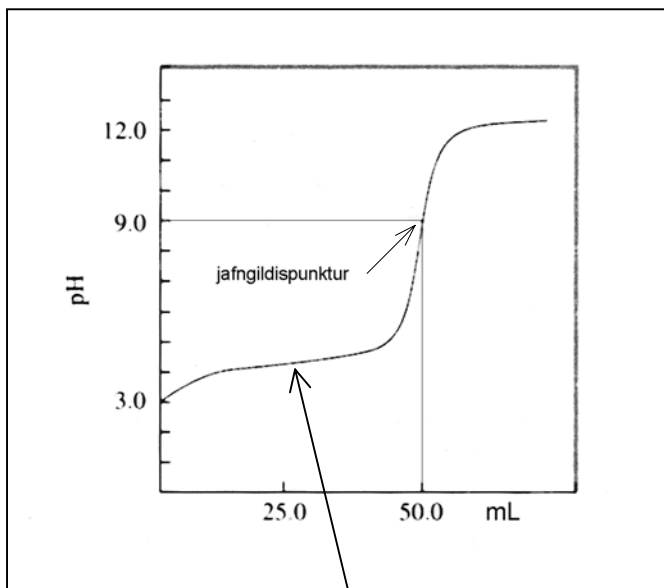
Dragið títrunarferla á millimetrappír og hafið ml af ramma basanum eða römmu sýrunni sem láhnt og pH sem lóðhnt. Veljið sjálf styrk og rúmmál lausna.

## Títrunarferlar

Títrunarferlar eru notaðir til þess að ákvarða upphafsstyrk síru eða basa,  $K_s$  eða  $K_b$ , pH eða pOH ofl. Ef pH-mælir er notaður við títrun má tengja hann við hugbúnað sem getur dregið upp feril sem sýnir pH sem fall af styrk viðbótarefnis (staðallausnar). Þegar römm syra er títruð með römmum basa þá er ferillinn nokkuð frábrugðinn þeim ferli þegar dauf syra er títrum með römmum basa. Við títrun á daufri síru með römmum basa myndast tilsvarandi daufur basi sem áhrif hefur á sýrustig lausnarinnar (við títrunina myndast sem sagt jafnalausn/búfferlausn). Við jafngildispunkt er hann ríkjandi. Hins vegar þegar römm syra er títruð með römmum basa myndast hlutlaus tilsvarandi basi, sem engin áhrif hefur á sýrustigið. Þá hefur aðeins sjálfsjónun vatns áhrif.



Hér til vinstri sést títrunarferill þegar **römm syra er títruð með römmum basa**. Í upphafi, þegar ekkert er komið af ramma basanum í keiluflöskuna þá er  $\text{pH} = 1,0$  sem þýðir að styrkur  $\text{H}_3\text{O}^+$  er  $0,1 \text{ M}$  og upphafsstyrkur ( $C_s$ ) römmu sýrunnar því  $0,1 \text{ M}$ . Einnig er hægt að nota jafngildispunkt til þess að ákvarða upphafsstyrk römmu sýrunnar. Ef gert er ráð fyrir að styrkur ramma basans í búrettunni sé  $0,1 \text{ M}$  og  $100 \text{ mL}$  af römmu sýrunni eru títraðir þá kemur í ljós að  $100 \text{ mL}$  af ramma basanum voru notaðir til þess að gera sýruna hlutlausu (x-hnit).  $\Rightarrow 0,1 \text{ M} \times 0,100 \text{ L} = 0,01 \text{ mól}$  af römmum basa =  $0,01 \text{ mól}$  af rammri síru  $\Rightarrow$  er  $C_s = 0,01 \text{ mól}/0,1\text{L} = 0,1 \text{ M}$



Hér til vinstri sést títrunarferill þegar **dauf syra er títruð með römmum basa**. **(I) Í upphafi**, þegar ekkert er komið af ramma basanum í keiluflöskuna þá er  $\text{pH} = 3,0$ . Aðeins daufa sýran í keilu flöskunni og hún ræður ein ríkjum og ákvarðar ein sýrustigið. **(II)** Þegar títrunin er komin **hálfu leið** að jafngildispunkti er jafnmikið af dauðu sýrunni eftir og myndast hefur af tilsvarandi dauða basanum. Og báðar efniseindir ráða þá ríkjum og hafa báðar áhrif á sýrustigið. **(III) Í jafngildispunkti** hefur öll daufa sýran ummyndast í tilsvarandi daufan basa og hann ræður þá einn ríkjum á ákvarðar sýrustig lausnarinnar. **(IV) Eftir jafngildispunkt** er komin ofgnótt af ramma basanum og hann ræður þá einn sýrustiginu.

Hver er upphafsstyrkur ( $C_s$ ) dauðu sýrunnar og hvert er gildi jafnvægisfasta ( $K_s$ ) hennar?

Styrkur ramma basans er  $0,100 \text{ M}$  og rúmmál dauðu sýrunnar í upphafi er  $50,0 \text{ mL}$ . Efnismagn ramma basans sem notað er  $= 0,100 \text{ M} \times 0,050 \text{ L} = 0,0050 \text{ mól} \Rightarrow 0,0050 \text{ mól}$  af dauðu sýrunni í upphafi  $\Rightarrow$  er styrkur hennar því  $0,0050 \text{ mól}/0,050 \text{ L} = \mathbf{0,100 \text{ M}} = C_s$

Ef haft er í huga hvarf dauðu sýrunnar (S) við vatn þá sést að hvarfið leitar til hægri þegar römmum basa er bætt út í, vegna hvarfs  $\text{OH}^-$  jóna við  $\text{H}_3\text{O}^+$  jónir:  $\text{S}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  Samhliða því að efnismagn S minnkar þá vex efnismagn B (tilsvarandi daufur basi) í lausninni. Þegar **títrunin er hálfnuð** (eftir  $25 \text{ mL}$ ) þá er **[B] orðinn jafn [S]**. Ef litið er á Henderson-Hasselbalch jöfnuna:

Þá sést að [B] og [S] styttest út í jöfnunni og  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s$  eða  $\text{pH} = \text{p}K_s$ . Þannig er hægt að lesa  $\text{pH} (4,2)$  af títrunarferlinum þegar títrunin er **hálfnuð** og ákvarða  $\text{p}K_s$  og að sjálfsöðu  $K_s$   
 $\text{pH} = \text{p}K_s = 4,2 \Rightarrow K_s = 10^{-4,2} = \mathbf{6,31 \times 10^{-5} \text{ M}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \times \frac{[\text{S}]}{[\text{B}]}$$

Önnur aðferð við að ákvarða  $K_s$  er sú að nota  $C_s$  og pH í byrjun og að sjálfstöðu bókhald:

	$S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$	
Upph	0,100 M	0      0
Breyt.	$-10^{-3}$ M	$+10^{-3}$ M $+10^{-3}$ M
Jafnv	0,099 M	$10^{-3}$ M $10^{-3}$ M



$$K_s = [H_3O^+][B]/[S] \quad K_s = (0,001M)^2 / 0,099M = 1,01 \times 10^{-5} M$$

Misræmið stafar first og fremst af því hve erfitt er að lesa af grafinu (auk þess er grafið ekki mjög nákæmt.)  
Það sem skiptir máli er aðferðin, en hún er í fullu gildi

### 3.10 Litvísar/Efnavitar

Sýrubasa **litvísar (efnavitar, e:indicators)** eru lífrænar daufar sýrur eða daufir basar. Ósundraðar (óklofnar sýrusameindirnar hafa annan lit en tilsvandi basi. Litbreyting verður á ákveðnu pH bili fyrir sérhvern efnavita. A myndinni hér fyrir neðan má sjá nokkra efnavita og það pH bil sem litabreyting verður. Ef efnaviti er dauf sýra með almenna formúluna  $HIn$  þá klofnar hann samkvæmt efnajöfnunni:

$HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons In^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  Ef efnavitinn er í súrri lausn þá liggur jafnvægið til vinstri og óklofna formið verður ríkjandi í lausninni. Ef efnavitinn er í basískri lausn þá liggur jafnvægið til hægri. Þá er klofna formið ríkjandi í lausninni og ræður lit hennar. Við títrun er pH að stöðugt að breytast og mikilvægt að velja réttan efnavita fyrir hið tiltekna hvarf. Valin er efnaviti þannig að litabreytingin verði sem næst jafngildispunkti títrunarferilsins. Við jafngildispunkt verða miklar breytingar á pH við t.t.l. litla viðbót af því sem er í búrettu hverju sinni. Til upprifjunar er gott að hafa í huga að við títrun á daufri sýru með römmum basa er það tilsvandi daufi basi daufu sýrunnar sem stjórnar sýrustiginu í jafngildispunkti en rammi basinn eftir jafngildispunkt. Þess vegna verður pH nokkuð fyrir ofan pH í jafngildispunkti þegar títrun er lokið. Þetta á við þegar ekki er notaður pH mælir við titunina heldur efnaviti eingöngu. Einn til tveir dropar af ramma basanum umfram það sem þarf til þess að ná jafngildispunkti breytir sýrustiginu verulega en hefur ekki mikil áhrif á niðurstöður (tveir dropar jafngilda u.þ.b. 0,1 mL)

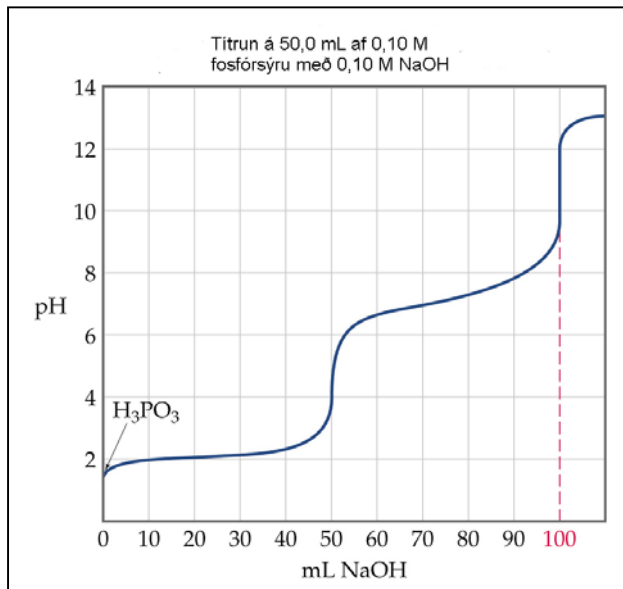
Litvísar/ Efnavitar	pH skali							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Methyl violet	Gult		Fjólublátt					
Thymol blue	Rautt		Gult		Gult	Blátt		
Methyl orange		Rautt	Gult					
Methyl red			Rautt	Gult				
Bromthymol blue				Gult	Blátt			
Phenolphthalein					Litlaust	Bleikt		
Alizarin yellow R						Gult	Rautt	

Ef títra á ramma sýru með römmum basa er jafngildispunktur í  $pH = 7$  en 1-2 dropar af ramma basanum umfram það sem þarf til þess að ná jafngildispunkti gerir lausina mjög basíska, pH gæti farið í 9-11. Hvaða efnavita væri heppilegast að nota af þeim sem hér eru sýndir ?

Sjá sýnidæmi 3.19 bls. 69

## Dæmi

- Sýrustig 0,10 M maurasýru ( $\text{HCOOH}$ ) er 2,38 við  $25^\circ\text{C}$ 
  - Reiknið  $K_a$
  - Hve stór hluti sýrunnar á jónaformi (sundrunastig) ?
- Hvert er pH 0,20 M  $\text{HCN}$  lausnar
- Reiknið sundrunarstig a. 0,10 M  $\text{HF}$  launar og b. 0,01 M  $\text{HF}$  launsar
- Reiknið styrk  $\text{OH}^-$  jóna í 0,15 M  $\text{NH}_3$  lausnar
- Lausn er útbúin þannig að  $\text{NaClO}$  er sett í vatn og rúmmál stillt á 2,00 L. Ef pH lausnarinnar er 10,50. Hve mörg mól af  $\text{NaClO}$  voru sett í vatnið ?
- Hvort myndar saltið  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  í vatni súra eða basíska lausn ?
- Hvert er pH lausnar sem er útbúin þannig: 0,30 mól af ediksýru ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) og 0,30 mól af  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  og rúmmál stillt af með vatni í 1,0 L ?
- Reiknið pH 0,085 M  $\text{HNO}_2$  og 0,10 M  $\text{KNO}_2$
- Reiknið pH lausnar sem er 0,20 M  $\text{HF}$  og 0,10 M  $\text{HCl}$
- Hvert er pH 0,12 M mjólkursýru og 0,10 M salti af mjólkursýru.  $K_s$  mjólkursýru er  $1,4 \times 10^{-4}$  M ?
- Hvert er pH 0,12 M bensósýru og 0,20 M salti af sýrunni.  $K_s$  bensósýru er  $6,3 \times 10^{-5}$  M ?
- Hve mörgum mólum af  $\text{NH}_4\text{Cl}$  þarf að bæta út í 2,0 L af 0,10 M  $\text{NH}_3$  lausn til myndunar á jafnalausn með pH = 9,00 (gert er ráð fyrir að viðbót  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hafi ekki áhrif á rúmmál blöndunnar) ?
- Jafnalausn sem er 0,300 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  og 0,300 M  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Lausnin hefur pH=4,74
  - Reiknið pH lausnarinnar eftir að 0,020 mólum af  $\text{NaOH}$  hefur verið bætt í lausnina.
  - Til samanburðar reiknið pH lausnar ef ,020 mólum af  $\text{NaOH}$  er bætt í 1,00 l af vatni
  - Reiknið pH eftir að 0,020 mólum af  $\text{HCl}$  hefur verið bætt út í jafnalausnina
  - Til samanburðar reiknið pH lausnar ef ,020 mólum af  $\text{HCl}$  er bætt í 1,00 l af vatni
- Reiknið pH lausnar sem er 50,0 mL af 0,100 M  $\text{HCl}$  eftir að :
  - 49,0 mL af 0,100 M  $\text{NaOH}$  lausn hefur verið bætt út í
  - 51,0 mL af 0,100 M  $\text{NaOH}$  lausn hefur verið bætt út í
- Reiknið pH lausnar þegar 45,0 mL af 0,100 M  $\text{NaOH}$  hefur verið bætt út í 50,0 mL af 0,100 M ediksýru ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- Reiknið pH lausnar þegar eftir að 10,0 mL af 0,050 M  $\text{NaOH}$  hefur verið bætt út í 40,0 mL af 0,025 M bensósýru ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}$ ,  $K_s = 6,3 \times 10^{-5}$  M
  - Reiknið pH lausnar þegar eftir að 10,0 mL af 0,100 M  $\text{HCl}$  hefur verið bætt út í 20,0 mL af 0,100 M  $\text{NH}_3$



- Ákvarðið  $K_{s1}$  fyrir fosfórsýru ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (tvær aðferðir)
- Hvaða efniseind er ríkjandi í fyrsta jafngildispunkti ?
- Reiknið pH í fyrsta jafngildispunkti
- Reiknið pH í öðrum jafngildispunkti
- Reiknið pH eftir að 75 mL af 0,10 M  $\text{NaOH}$  hefur verið bætt út í lausnina
- Ákvarðið  $K_{s2}$  fyrir fyrri fosfórsýru ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) þ.e. fyrir  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (tvær aðferðir)

- Svör:** 1.a  $K_s = 1,8 \times 10^{-4}$  M b. 4,2% 2. pH = 5,00 3.a 7,9% b. 23% 4.  $1,6 \times 10^{-3}$  M 5. 0,60 mól  
 6. basíska,  $K_b$  er stærra en  $K_s$  7. pH = 4,74 8. pH = 3,42 9. pH = 1,00 10. pH = 3,77 11. pH = 4,42  
 12. 0,36 mól 13. a. pH = 4,80 b. pH = 12,30 c. pH = 4,68 d. pH = 1,70 14. a. pH = 3,00 b. pH = 11,00  
 15. pH=5,70 16. a. pH = 4,20 b. pH = 9,26 17. a.  $K_s = 6,3 \times 10^{-3}$  M (titrun hálfnuð) b.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   
 c. pH = 4,25 d. pH = 10 e. pH = 7,2 f.  $K_s = 6,2 \times 10^{-8}$  M

