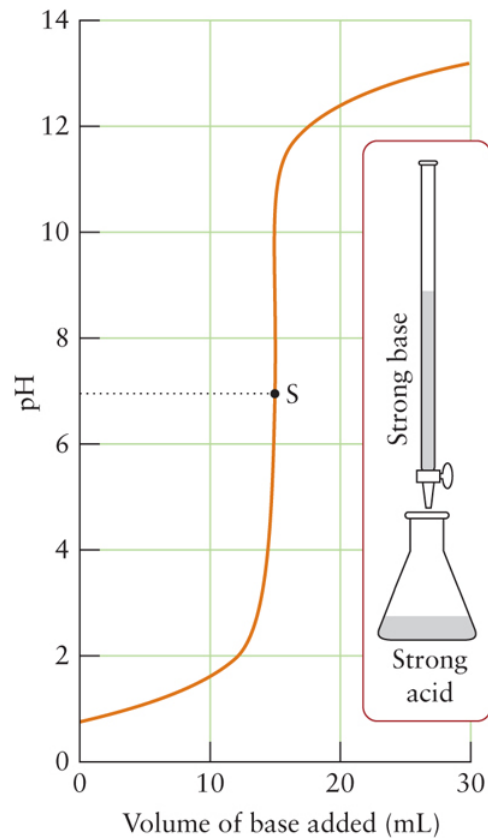
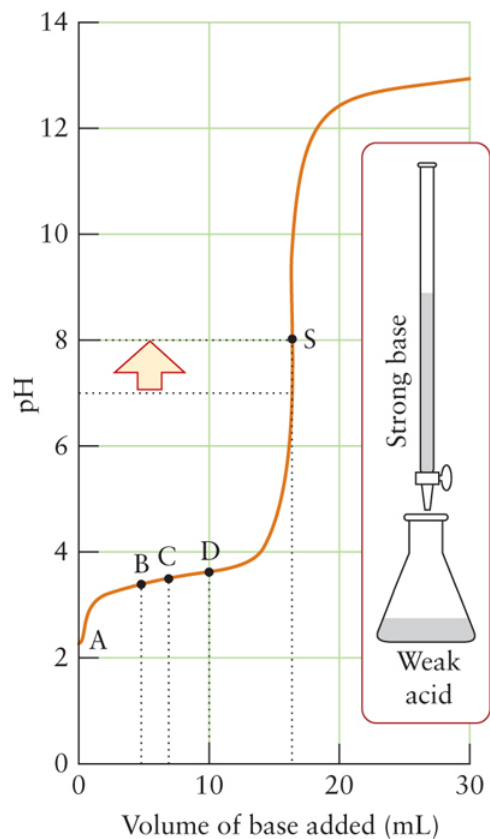


# Titring av en sterk syra med en sterk bas



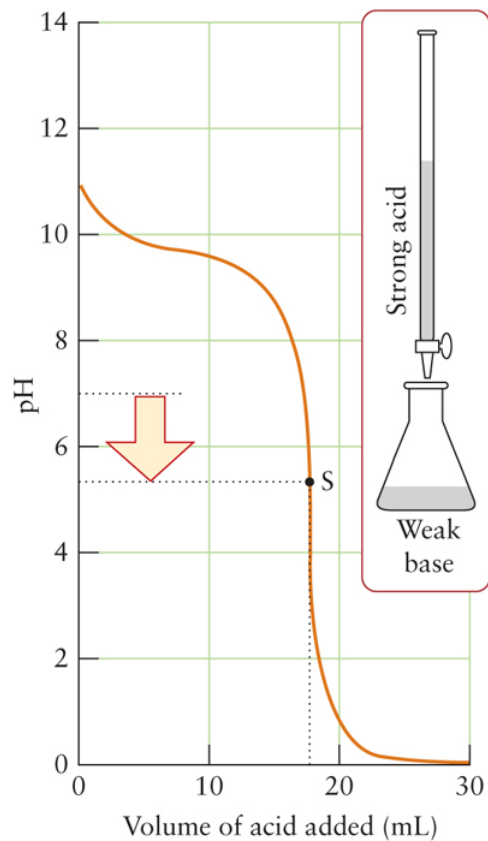
**FIGURE 12.5** The variation of pH during a typical titration of a strong acid (the analyte) with a strong base (the titrant). The stoichiometric point (S) occurs at  $\text{pH} = 7$ .

# Titrering av en svag syra med en stark bas



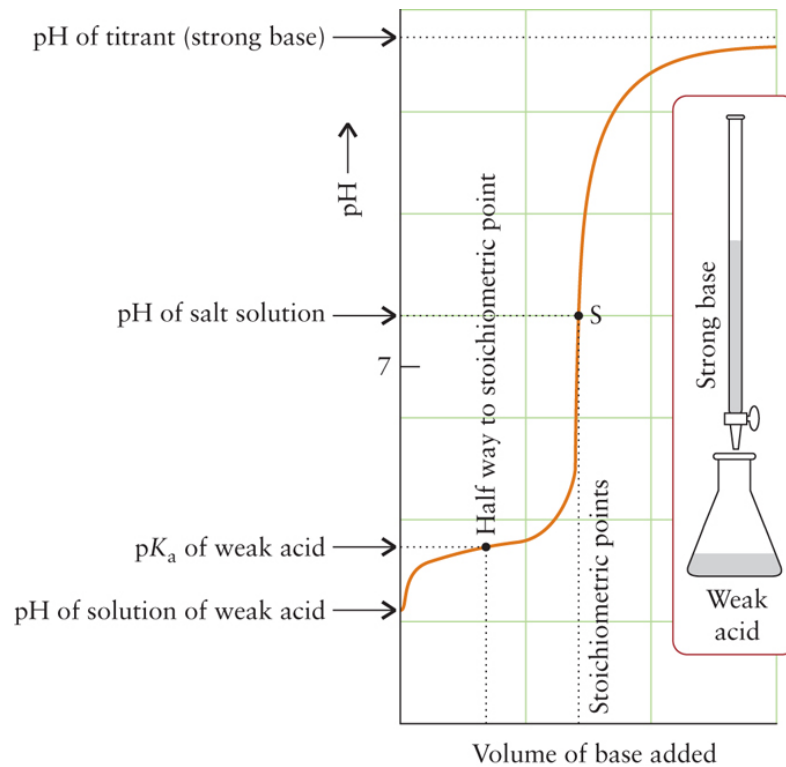
**FIGURE 12.6** The pH curve for the titration of a weak acid with a strong base: 25.00 mL of 0.100 M  $\text{HCOOH}(\text{aq})$  with 0.150 M  $\text{NaOH}(\text{aq})$ . The stoichiometric point (S) occurs at  $\text{pH} > 7$  because the anion  $\text{HCO}_2^-$  is a base. The other points on the curve are explained in the text and in Example 12.6.

# Titrering av en svag bas med en sterk syra



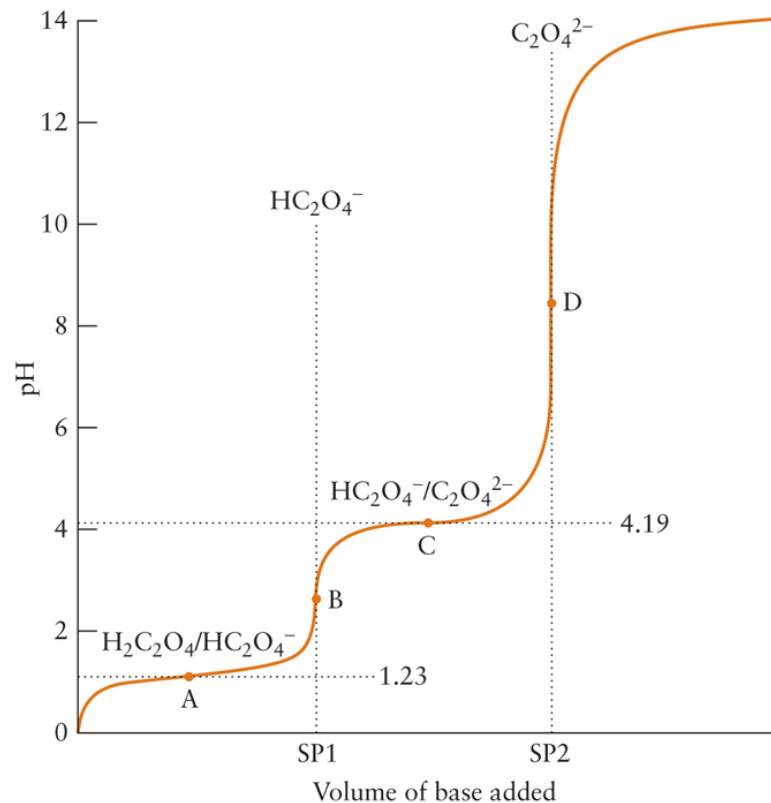
**FIGURE 12.7** A typical pH curve for the titration of a weak base with a strong acid. The stoichiometric point (S) occurs at  $\text{pH} < 7$  because the salt formed by the neutralization reaction has an acidic cation.

# Bestämning av en svag syras pka-värde



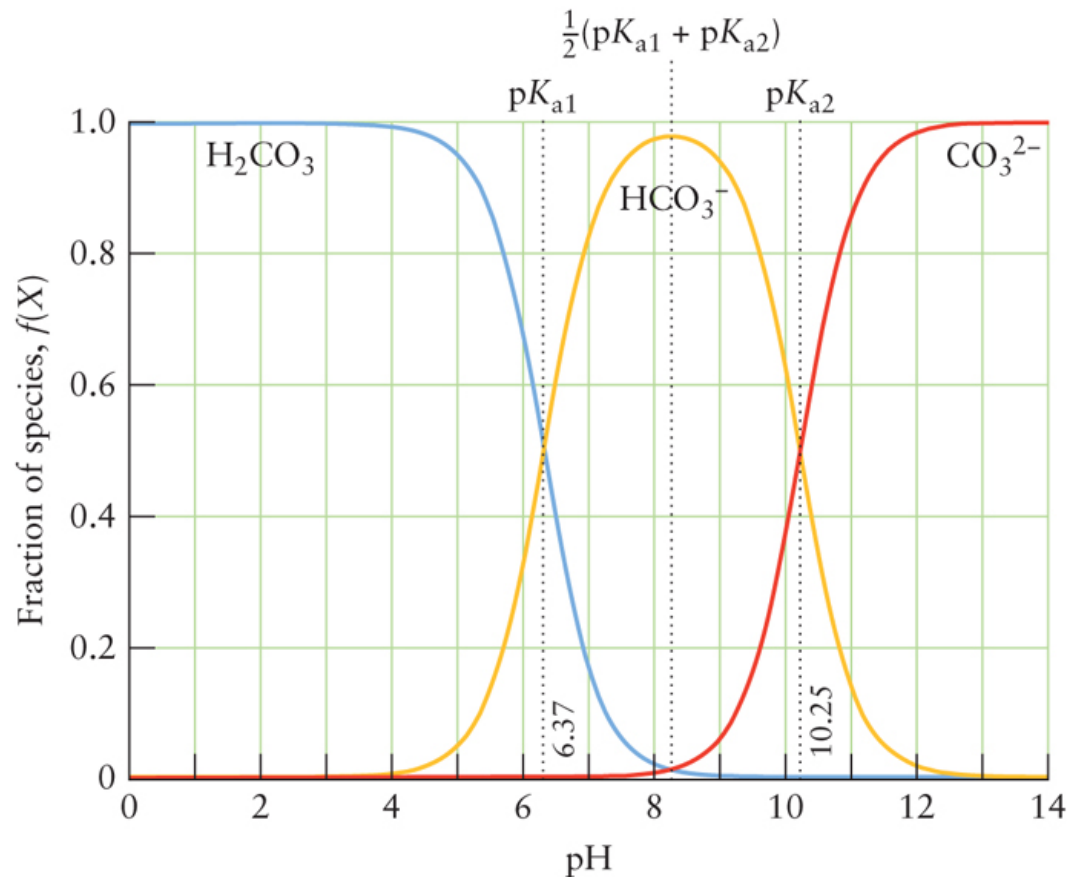
**FIGURE 12.8** The  $pK_a$  of an acid can be determined by carrying out a titration of the weak acid with a strong base and locating the pH of the solution after the addition of half the volume of base needed to reach the stoichiometric point. The pH at that point is equal to the  $pK_a$  of the acid.

# Titration of oxalic acid (diprotic acid)



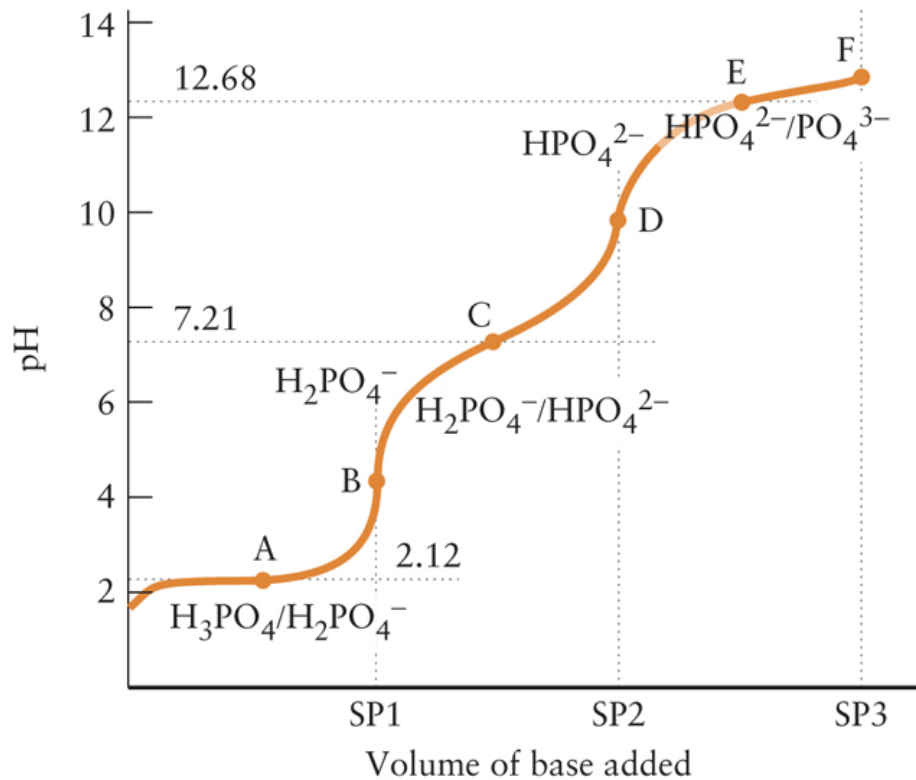
**FIGURE 12.14** The variation of the pH of the analyte solution during the titration of a diprotic acid (oxalic acid) and the major species present in solution at the two stoichiometric points (B and D) and at points when half the titrant required to reach a stoichiometric point has been added (A and C). Compare this diagram with Fig. 11.21. The labels SP1 and SP2 denote the volumes of base required to reach the two stoichiometric points.

# Fördelningskurva – korresponderande syror/baser



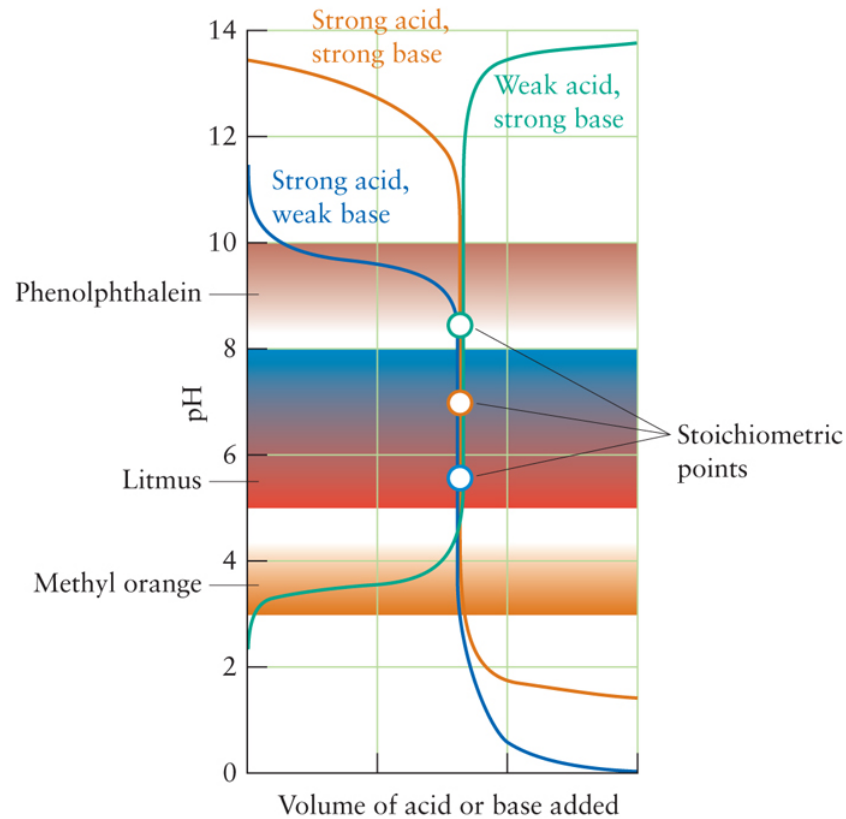
**FIGURE 11.21** The fractional composition of the species in carbonic acid as a function of pH. Note that the more fully protonated species are dominant at lower pH.

# Titring av fosforsyra (treprotonig syra)



**FIGURE 12.13** The variation of the pH of the analyte solution during the titration of a triprotic acid (phosphoric acid). The major species present in solution at the first two stoichiometric points (B and D) and at points when half the titrant required to reach a stoichiometric point has been added (A, C, and E) are shown. Compare this diagram with Fig. 11.22. The labels SP1, SP2, and SP3 denote the volumes of base required to reach the three stoichiometric points. Points A through F are explained in the text.

# Syra/bas indikatorer



**FIGURE 12.12** Ideally, an indicator should have a sharp color change close to the stoichiometric point of the titration, which is at  $\text{pH} = 7$  for a strong acid–strong base titration. However, the change in pH is so abrupt that phenolphthalein can be used. Phenolphthalein can also be used to detect the stoichiometric point of a weak acid–strong base titration, but methyl orange can not. However, methyl orange can be used for a weak base–strong acid titration. Phenolphthalein would be inappropriate in this case, because its color change occurs well away from the stoichiometric point.
















## Fenolftalein-indikator i sur och basiska lösning



**FIGURE 12.10** The stoichiometric point of an acid–base titration may be detected by the color change of an indicator. Here we see the colors of solutions containing a few drops of phenolphthalein at (from left to right) pH of 7.0, 8.5, 9.4 (its end point), 9.8, and 12.0. At the end point, the concentrations of the conjugate acid and base forms of the indicator are equal.

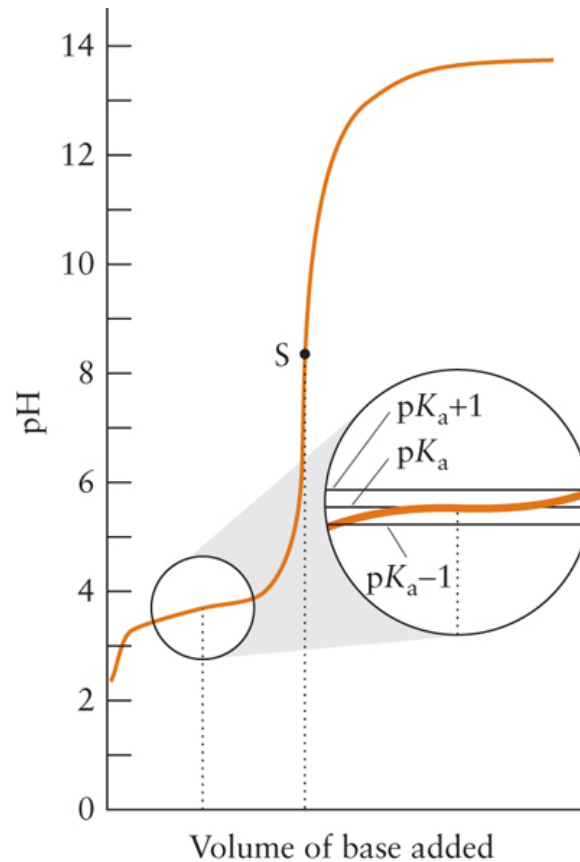
# Indikatorer – Färger i sur och basisk lösning

Indicator	pK <sub>In</sub>	pH range of color change	Color of acid form		Color of base form
thymol blue	1.7	1.2 to 2.8	red		yellow
methyl orange	3.4	3.2 to 4.4	red		yellow
bromophenol blue	3.9	3.0 to 4.6	yellow		blue
bromocresol green	4.7	3.8 to 5.4	yellow		blue
methyl red	5.0	4.8 to 6.0	red		yellow
litmus	6.5	5.0 to 8.0	red		blue
bromothymol blue	7.1	6.0 to 7.6	yellow		blue
phenol red	7.9	6.6 to 8.0	yellow		red
thymol blue	8.9	8.0 to 9.6	yellow		blue
phenolphthalein	9.4	8.2 to 10.0	colorless		pink
alizarin yellow R	11.2	10.1 to 12.0	yellow		red
alizarin	11.7	11.0 to 12.4	red		purple

\*The colors of the acid and base forms are only a symbolic representation of the actual colors.

TABLE 12.3 Indicator Color Changes\*

# Buffertförmåga - Förändring av pH nära pka-värdet



**FIGURE 12.3** This plot shows how the pH of a weak acid changes as a strong base is added. When the conjugate acid and base are present at similar concentrations the curve is nearly horizontal, showing that the pH changes very little as more strong base or strong acid is added. As the inset shows, the pH lies between  $pK_a \pm 1$  across the buffer region. S denotes the stoichiometric point (Section L).

# Buffertförmåga

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} \quad \text{generellt} \quad pH = pK_a + \log \frac{[bas]}{[syra]}$$

Det är en buffert om starthalterna  $c_a$  och  $c_b$  ligger inom intervallet

$$0.1 < \frac{c_{Bas}}{c_{Syra}} < 10$$

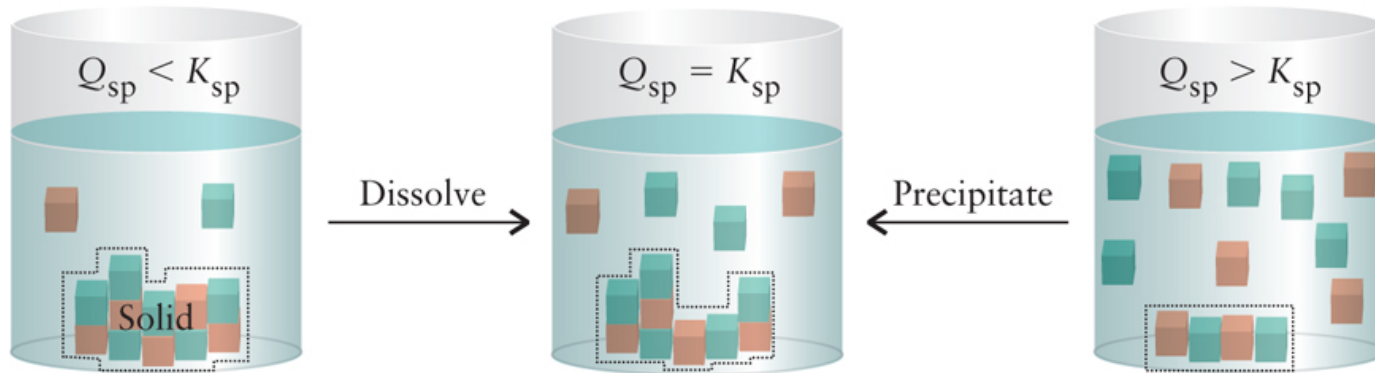
$$pH = pK_a + \log \frac{c_{Bas}}{c_{Syra}}$$

# Buffertlösningar

Composition	pK <sub>a</sub>
<b>Acid buffers</b>	
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.75
HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.37
HClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.00
<b>Base buffers</b>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9.25
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9.81
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.21

TABLE 12.1 Typical Buffer Systems

# Utfällning – Q (reaktionskvot) och K (jämviktkonstant)

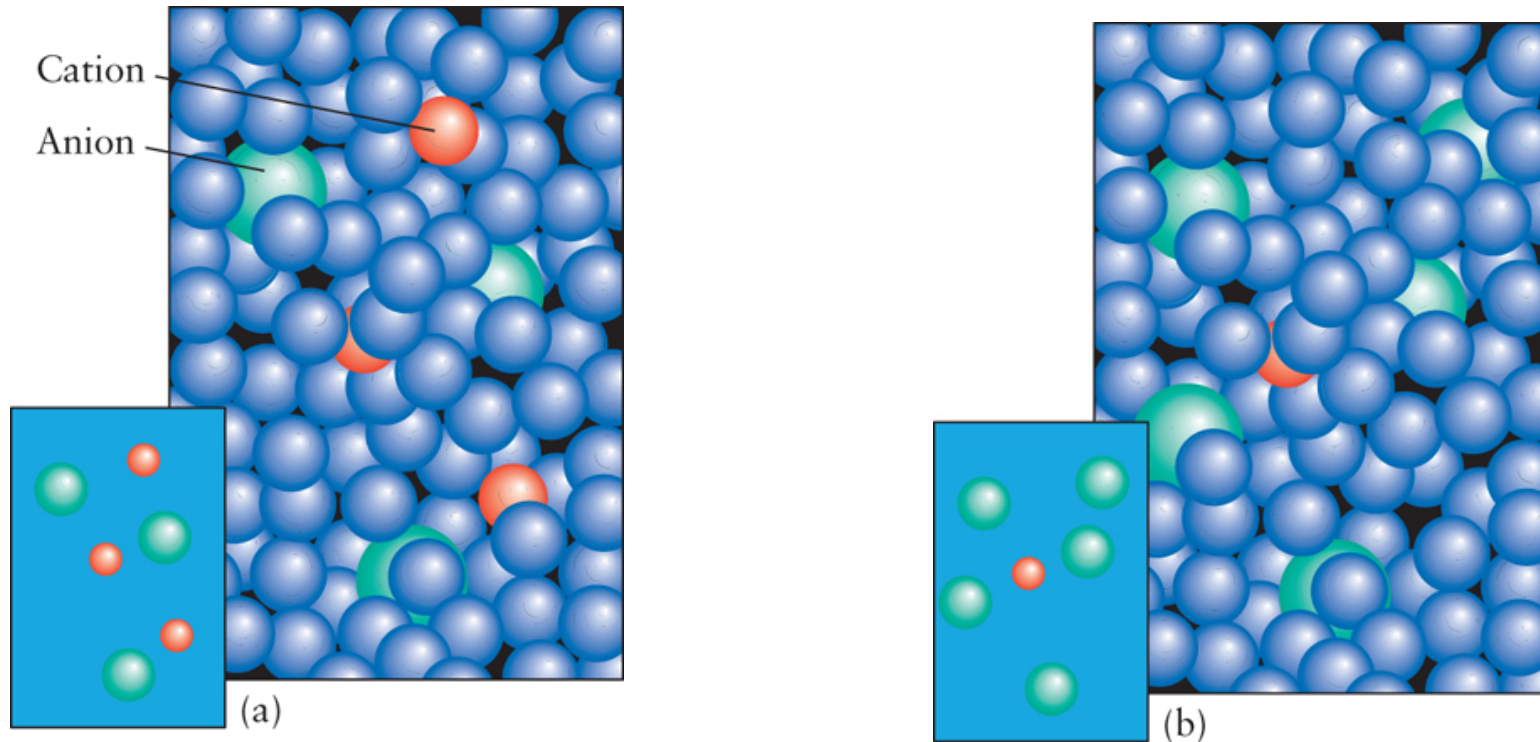


**FIGURE 12.17** The relative magnitudes of the solubility quotient,  $Q_{sp}$ , and the solubility product,  $K_{sp}$ , are used to decide whether a salt will dissolve (left) or precipitate (right). When the concentrations of the ions in solution are low (left)  $Q_{sp}$  is smaller than  $K_{sp}$ ; when the ion concentrations are high (right),  $Q_{sp}$  is larger than  $K_{sp}$ .

# Löslighetsregler

1. Na, K och ammoniumsalter är lösliga.
2. Nitrat, acetat och perklorat är lösliga.
3. Ag, Pb och Hg(I) salter är svårlösliga
4. Klorid, bromid och jodid är lösliga.
5. Karbonat, sulfid, oxid och hydroxid är svårlösliga.
6. Sulfat är lösliga, utom för Ca och Ba.

## ”Gemensam joneffekt” (common ion effect)



**FIGURE 12.15** If the concentration of one of the ions of a slightly soluble salt is increased, the concentration of the other decreases to maintain a constant value of  $K_{sp}$ . (a) The cations (pink) and anions (green) in solution. (b) When more anions are added (together with their accompanying spectator ions, which are not shown), the concentration of cations decreases. In other words, the solubility of the original compound is reduced by the presence of a common ion. In the insets, the blue background represents the solvent (water).



# Löslighetsprodukter

Compound	Formula	$K_{sp}$	Compound	Formula	$K_{sp}$
aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.0 \times 10^{-33}$	lead(II) fluoride	$\text{PbF}_2$	$3.7 \times 10^{-8}$
antimony sulfide	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$1.7 \times 10^{-93}$	iodate	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$2.6 \times 10^{-13}$
barium carbonate	$\text{BaCO}_3$	$8.1 \times 10^{-9}$	iodide	$\text{PbI}_2$	$1.4 \times 10^{-8}$
fluoride	$\text{BaF}_2$	$1.7 \times 10^{-6}$	sulfate	$\text{PbSO}_4$	$1.6 \times 10^{-8}$
sulfate	$\text{BaSO}_4$	$1.1 \times 10^{-10}$	sulfide	$\text{PbS}$	$8.8 \times 10^{-29}$
bismuth sulfide	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1.0 \times 10^{-97}$	magnesium ammonium phosphate	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2.5 \times 10^{-13}$
calcium carbonate	$\text{CaCO}_3$	$8.7 \times 10^{-9}$	carbonate	$\text{MgCO}_3$	$1.0 \times 10^{-5}$
fluoride	$\text{CaF}_2$	$4.0 \times 10^{-11}$	fluoride	$\text{MgF}_2$	$6.4 \times 10^{-9}$
hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.5 \times 10^{-6}$	hydroxide	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.1 \times 10^{-11}$
sulfate	$\text{CaSO}_4$	$2.4 \times 10^{-5}$	mercury(I) chloride	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$2.6 \times 10^{-18}$
chromium(III) iodate	$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	$5.0 \times 10^{-6}$	iodide	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$1.2 \times 10^{-28}$
copper(I) bromide	$\text{CuBr}$	$4.2 \times 10^{-8}$	mercury(II) sulfide, black	$\text{HgS}$	$1.6 \times 10^{-52}$
chloride	$\text{CuCl}$	$1.0 \times 10^{-6}$	sulfide, red	$\text{HgS}$	$1.4 \times 10^{-53}$
iodide	$\text{CuI}$	$5.1 \times 10^{-12}$	nickel(II) hydroxide	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6.5 \times 10^{-18}$
sulfide	$\text{Cu}_2\text{S}$	$2.0 \times 10^{-47}$	silver bromide	$\text{AgBr}$	$7.7 \times 10^{-13}$
copper(II) iodate	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$1.4 \times 10^{-7}$	carbonate	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$6.2 \times 10^{-12}$
oxalate	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	$2.9 \times 10^{-8}$	chloride	$\text{AgCl}$	$1.6 \times 10^{-10}$
sulfide	$\text{CuS}$	$1.3 \times 10^{-36}$	hydroxide	$\text{AgOH}$	$1.5 \times 10^{-8}$
iron(II) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1.6 \times 10^{-14}$	iodide	$\text{AgI}$	$8 \times 10^{-17}$
sulfide	$\text{FeS}$	$6.3 \times 10^{-18}$	sulfide	$\text{Ag}_2\text{S}$	$6.3 \times 10^{-51}$
iron(III) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2.0 \times 10^{-39}$	zinc hydroxide	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$2.0 \times 10^{-17}$
lead(II) bromide	$\text{PbBr}_2$	$7.9 \times 10^{-5}$	sulfide	$\text{ZnS}$	$1.6 \times 10^{-24}$
chloride	$\text{PbCl}_2$	$1.6 \times 10^{-5}$			

TABLE 12.4 Solubility Products at 25°C

# Exempel på kvalitativ/kvantitativ analys

Metalljoner



Tillsätt utspädd  
saltsyra



Tillsätt  
sulfidjoner vid  
pH = 0.3



Tillsätt  
sulfidjoner vid  
basiskt pH



= lösningen

## Kvantitativ analys

### Fälls ut

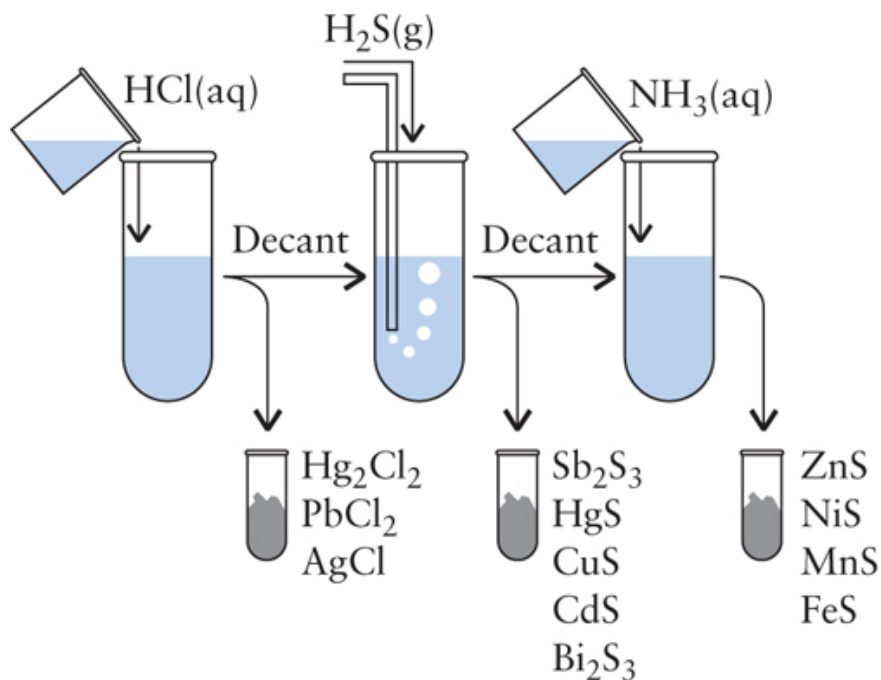
$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

$\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  
 $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  
 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

Kvar:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$

# Kvalitativ analys -Utfällningar



**FIGURE 12.20** Part of a simple qualitative analysis scheme used to separate certain cations. In the first step, three cations are separated as insoluble chlorides. In the second step, cations that form highly insoluble sulfides are removed by precipitation at a low pH; and, in the third step, the remaining cations are precipitated as the sulfides at a higher pH.

# Komplexbildningskonstanter

Equilibrium	$K_f$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$5.6 \times 10^8$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$	$1.6 \times 10^7$
$\text{Au}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$2.0 \times 10^{38}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	$1.2 \times 10^{13}$
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}(\text{aq})$	$1.2 \times 10^5$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$	$7.7 \times 10^{36}$
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$	$5.6 \times 10^8$

TABLE 12.5 Formation Constants of Complexes in Water at 25°C

# Förelagen arbetsgång för att lösa jämviktsproblem

- 1.** Skriv upp reaktionsformler och notera vilka partiklar som ingår i jämviktsreaktionerna och vilka som är åskådarpartiklar.
- 2.** Skriv upp jämviktsekvationer för de partiklar som ingår i jämvikter. För åskådarpartiklar behövs inga jämviktsekvationer.
- 3.** Kombinera jämviktsekvationer och haltvillkor, vilka erhålls från givna halter, mängder, totalvolym, totaltryck och jämviktsekvationer för att lösa ut den sökta koncentrationen/jämviktskonstanten.
- 4.** Avsluta alltid med att kontrollera att resultatet verkar rimligt och att gjorda försumningar är korrekta.

## Exempel på typer av löslighetsjämvikter

- Fall A.** *Endast en jämviktsekvation.* Skriv upp halter i tabellform eller direkt under reaktionsformeln (kallas ibland "före och vid jämvikt" eller "före och efter reaktion" resonemang). I detta fall försummas nästan alltid någon specie, vilken inte förekommer i haltschemat.
- Fall B.** *Kopplade jämvikter där det går att få fram en huvudreaktion som innehåller alla ej försumbara halter och där ett stökiometriskt och fysikaliskt riktigt haltschema kan ställas upp.* Summera reaktionerna till en huvudreaktion och konstruera haltschema genom att skriva upp koncentrationerna i tabellform eller direkt under huvudreaktionen.

**Fall A.** Endast en jämviktsekvation.

**Ex.** Hur många gram  $\text{BaF}_2(\text{s})$  löser sig i

a)  $100 \text{ cm}^3$  rent vatten?

b)  $100 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol/dm}^3$  NaF?

**Fall B.** Kopplade jämvikter där det går att få fram en huvudreaktion som innehåller alla ej försumbara halter.

**Ex.** Hur mycket zinkhydroxid löser sig i 1,00 mol/dm<sup>3</sup> ammoniak? Bortse ifrån ammoniaks protolys och att inga andra komplex än  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  bildas.

$$K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^3$$

$$\beta_4(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-4}$$



---

# Jämviktslära

- Lösighetsjämvikter-

Chalmers Tekniska Högskola  
Institutionen för Kemi- och bioteknik  
Ulf Jäglid

---

# Förslag till allmän gång vid lösning av jämviktsproblem

I jämviktslära bestäms a) jämviktsblandningars sammansättning och b) jämviktskonstanter ur kända halter och jämviktsekvationer. Att lösa jämviktsproblem upplevs ibland av studenterna som svårt. Från en matematisk synvinkel innebär jämviktslära helt enkelt att teckna upp minst lika många ekvationer som obekanta och därefter lösa ekvationssystemet. Svårigheten i jämviktsläran ligger ofta i att teckna upp behövt antal ekvationer och att kombinera dessa för att lösa ut den/de önskade obekanta. Att göra korrekta försumningar, vilket ibland kan vara svårt, är också ofta nödvändigt för att förenkla problemet. När du löser ett jämviktstal är det därför viktigt att vara systematisk och logisk. Ställ hela tiden frågor av typen: Är det rimligt att försumma den/dessa? Är resultatet rimligt? Kontrollera alltid gjorda försumningar. Tänk även på att varje jämviktsproblem är unikt och avvikelser från nedanstående förslag om arbetsgången ibland är nödvändig. Kom också ihåg att övning ger färdighet!!

## Föreslagen arbetsgång

1. Skriv upp reaktionsformler och notera vilka partiklar som ingår i jämvikter och vilka som är åskådarpartiklar.
2. Skriv upp jämviktsekvationer för de partiklar som ingår i jämvikter. För åskådarpartiklar behövs inga jämviktsekvationer.
3. Kombinera jämviktsekvationer och haltvillkor, vilka erhålls från givna halter, mängder, totalvolym och totaltryck och jämviktsekvationer för att lösa ut den sökta koncentrationen/jämviktskonstanten. En mycket grov uppdelning kan göras:

**Fall A.** *Endast en jämviktsekvation.*

Skriv upp halter i tabellform eller direkt under reaktionsformeln (kallas ibland "före och vid jämvikt" eller "före och efter reaktion" resonemang). I detta fall försummas nästan alltid någon specie, vilken inte förekommer i haltschemat.

**Fall B.** *Kopplade jämvikter där det går att få fram en huvudreaktion som innehåller alla ej försumbara halter och där ett stökiometriskt och fysikaliskt riktigt haltschema kan ställas upp.*

Summera reaktionerna till en huvudreaktion och konstruera haltschema genom att skriva upp koncentrationerna i tabellform eller direkt under huvudreaktionen.

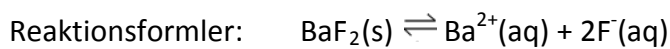
- 4.** Avsluta alltid med att kontrollera att resultatet verkar rimligt och att gjorda försumningar är korrekta.

## Exempel

**Fall A.** Endast en jämviktsekvation.

Uppgift Hur många gram  $\text{BaF}_2(\text{s})$  löser sig i  
a)  $100 \text{ cm}^3$  rent vatten?  
b)  $100 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NaF}$ ?

1. Skriv upp reaktionsformler och notera vilka partiklar som ingår i jämvikter och vilka som är åskådarpartiklar:



Partiklar som finns i lösningen:  $\text{BaF}_2(\text{s})$ ,  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{F}^{-}(\text{aq})$

2. Skriv upp jämviktsekvationer för de partiklar som ingår i jämvikter. För åskådarpartiklar behövs inga jämviktsekvationer.

Jämviktsekvationer:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 10^{-6}$$

Det fasta ämnet ingår inte i jämviktsuttrycken då dess koncentration alltid är konstanta. Lösningemedlet (oftast vatten) ingår heller inte i jämviktsuttrycken eftersom det förekommer i kraftigt överskott och dess koncentration ändras därför inte nämnvärt.

3. Skriv upp halter i tabell eller direkt under reaktionsformeln. (kallas ibland "före och efter reaktion resonemanget"). I detta fall försummas nästan alltid någon specie, vilken inte förekommer i haltschemat, i vårt fall hydroxidjonkoncentrationen.

*Lösning:*

a)	$\text{BaF}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ba}^{2+}$	$+ 2\text{F}^{-}(\text{aq})$	$pK_s = 6,0$
Initialt	-		0		0
Ändring	-		+x		+2x
Vid jvt	-		x		2x

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = x (2x)^2 = 4x^3 = 10^{-6} \Rightarrow x = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$m_{\text{BaF}_2} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \times 175,33 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ dm}^3 = 0,11 \text{ gram}$$

Svar: 0,11 g  $\text{BaF}_2(\text{s})$  löser sig

b)	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-(\text{aq})$	$pK_s = 6,0$
Initialt	-            0	0,100
Ändring	-            +x	+ 2x
Vid jvt	-            x	0,100 + 2x

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = x (0,100 + 2x)^2 = 10^{-6} \Rightarrow$$

Lös ut x, vilket kan göras genom att lösa hela ekvationen. Emellertid kan det vara förnuftigt att förenkla problemet genom att försöka göra försumningar. I detta fallet kan möjligen 2x i uttrycket (0,100-2x) försummas. Att försumningen är korrekt kontrolleras med 5%-regeln, vilket i detta fall innebär att 2x får vara högst 5% av 0,100 för att försumningen skall kunna godtas. För högre polynom kan metoder såsom "Newton-Raphson" (se appendix) och "stegvis närmning" (se nästa exempel) användas.

Anta att  $2x \ll 0,100$  vilket ger

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = x (0,100 + \cancel{2x})^2 = 10^{-6} \Rightarrow$$

$$x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$m_{\text{BaF}_2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \times 175,33 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ dm}^3 = 1,75 \text{ mg}$$

#### 4. Testa försumningen:

$$2x/0,100 = 2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} / 0,100 = 0,002 \Rightarrow 0,2 \% \text{ alltså är försumningen godtagbar!}$$

Svar: 1,8 mg  $\text{BaF}_2(\text{s})$  löser sig

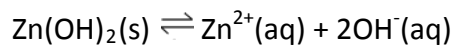
## Exempel

**Fall B.** Kopplade jämvikter där det går att få fram en huvudreaktion som innehåller alla ej försumbara halter.

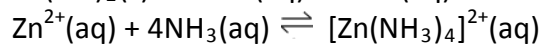
**Uppgift** Hur mycket zinkhydroxid löser sig i 1,00 M ammoniak?  
Bortse ifrån ammoniaks protolys och att inga andra komplex än  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  bildas.  $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^3$ ,  $\beta_4(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-4}$

1. Skriv upp reaktionsformler och notera vilka partiklar som ingår i jämvikter och vilka som är åskådarpartiklar:

*Reaktionsformler:*



$$K(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^3$$



$$\beta_4(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-4}$$

*Partiklar i lösningen:*  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{OH}^{-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^{+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}))$

2. Skriv upp jämviktsekvationer för de partiklar som ingår i jämvikter. För åskådarpartiklar behövs inga jämviktsekvationer

*Jämviktsekvationer:*

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}] = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^3$$

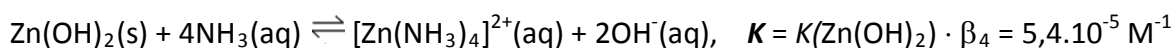
$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4 = 3,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-4}$$

$$([\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}] = K_w = 10^{-14,00})$$

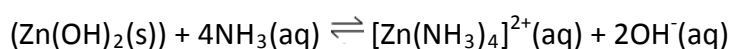
3. Summera reaktionerna till en huvudreaktion och konstruera haltschema genom att skriva upp koncentrationerna i tabellform eller direkt under huvudreaktionen.

Lösning:

Eftersom  $\lg\beta_4$ -värdet är relativt stort är den fria koncentrationen av  $\text{Zn}^{2+}$ -joner mycket låg (försumbar) i förhållande till  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ . Detta innebär att i princip alla  $\text{Zn}^{2+}$ -joner är komplexbundna. En summering av de båda reaktionerna till en huvudreaktion (där  $\text{Zn}^{2+}$ -jonerna försvinner) är därför möjlig:



Konstruera haltschema där lösligheten av zinkhydroxid, vilken kan även ses som bildandet av 1 st  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  och 2 st  $\text{OH}^-$  och försvinnande av 4 st  $\text{NH}_3$ , sätts till x:



före jvt	1,00 M	0	0
ändring	-4x	+x	+2x
vid jvt	$(1,00-4x)^4 \text{ M}$	x M	2x M

Stoppa in uttrycken som fås "vid jvt" i jämviktsekvationen:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{OH}^-]^2 / [\text{NH}_3]^4 = 4x^3 / (1,00-4x)^4 = K = 5,4 \cdot 10^{-5} \quad \text{Lös ut x!}$$

I detta fall kan inte  $4x$  i uttrycket  $(1,00-4x)^4$  försummas. Ekvationen kan däremot lösas med ex. vis "stegvis närmning":

För att lösa ekvationen, dra 3:e roten ur hela ekvationen och skriv om den enligt:

$x = 0,0238 (1,00-4x)^{4/3}$ . Börja med en kvalificerad gissning av talet x. Utifrån givna koncentrationer vet man att  $x > 0$  och  $x < 1,00/4$ . En bra start är att försumma  $4x$  i uttrycket  $(1,00-4x)^{4/3}$  för att erhålla  $x_1$ -värdet:

$$x_1 = 0,0238(1,00)^{4/3} = 0,0238$$

$$x_2 = 0,0238(1,00-4 \cdot 0,0238)^{4/3} = 0,02083$$

$$x_3 = 0,0238(1,00-4 \cdot 0,02083)^{4/3} = 0,02119$$

$$x_4 = 0,0238(1,00-4 \cdot 0,0211)^{4/3} = 0,02115$$

$$x_5 = 0,0238(1,00-4 \cdot 0,0212)^{4/3} = 0,02115$$

$$\Rightarrow \quad x = 0,021$$

4. Test av försumningen av  $Zn^{2+}$ -koncentrationen:

$$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^3 \Rightarrow [Zn^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-14} / (2 \cdot 0,021)^2 \\ = 4,08 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$4,08 \cdot 10^{-11} \text{ M} \ll x$ , vilket innebär att försumningen är korrekt.



## Appendix

# Newton-Raphsons metod

Metoden bygger på att genom succesiva approximationer bestämma närmevärden till rötterna av en ekvation  $f(x) = 0$ . Följande uttryck används:

$$X = X_0 - f(x_0) / f'(x_0)$$

Exempel. Lös ekvationen  $x^3 + 2x^2 - 10x - 15 = 0$

$$f(x_0) = x^3 + 2x^2 - 10x - 15$$

$$f'(x_0) = 3x^2 + 4x - 10$$

Antag att  $x_0 = 4$  och sätt in detta i Newton-Raphsons uttryck:

$$X_1 = 4 - [(64 + 32 - 40 - 15) / (48 + 16 - 10)] = 3,24$$

Tag det nya värde och sätt in i uttrycket:

$$X_2 = 3,24 - [(34,01 + 21,00 - 32,40 - 15) / (31,49 + 12,96 - 10)] = 3,02$$

Fortsätt med att sätta in erhållna värden tills värdet konvergerar:

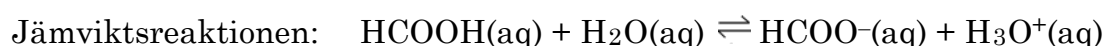
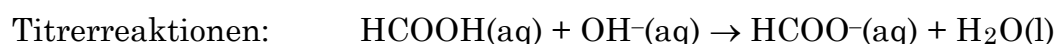
$$X_3 = 3,02 - [(27,54 + 18,24 - 30,20 - 15) / (27,36 + 12,08 - 10)] = 3,00$$

$$X_4 = 3,00 - [(27 + 18 - 30 - 15) / (27 + 12 - 10)] = 3,00$$

Svar:  $X = 3,00$

# Titring av en svag syra med stark bas

**25 cm<sup>3</sup> 0,100 mol/dm<sup>3</sup> HCOOH(aq) (myrsyra) skall titreras med 0,150 mol/dm<sup>3</sup> NaOH(aq)**



Jämviktsekvationen:  $K_a = \frac{[\text{HCOO}^{\text{-}}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = 1,78 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{p}K_a = 3,75$ )

A. Beräkna det initiala pH-värdet ( $V_{\text{bas}} = 0 \text{ cm}^3$ )

Använd före och vid jämvikt resonemanget!

	[HCOOH]/(mol/dm <sup>3</sup> )	[HCOO <sup>-</sup> ]/(mol/dm <sup>3</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]/(mol/dm <sup>3</sup> )
Före jvt	0,100	0	0
Ändring för att nå jvt	-x	+x	+x
Vid jvt	0,100 - x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^{\text{-}}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,100 - x} = 1,78 \cdot 10^{-4} \quad \text{Lös ut x!}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad \Rightarrow \text{pH} = 2,37$$

$$V_{\text{bas}} = 0 \text{ cm}^3, \text{ pH} = 2,4$$

B. Beräkna hur stor volym av basen som måste tillsättas för att  $\text{pH} = \text{p}K_a$

Enligt Henderson-Hasselbalchs ekvation,  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ ,

är  $\text{pH} = \text{p}K_a (=3,75)$  när  $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$ .

Ämnesmängd myrsyra initialt:

$$n_{\text{HCOOH}}^{\text{initialt}} = 0,100 \text{ M} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

För att  $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$  måste hälften av myrsyran initiala ämnesmängd överföras till formiatjoner, dvs  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol OH}^-$ -joner måste tillsättas.

Volym bas som måste tillsättas: 
$$V_{\text{bas}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,150 \text{ M}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{bas}} = 8,3 \text{ cm}^3, \text{ pH} = 3,8$$

C. Beräkna pH-värdet efter tillsatts av totalt  $12,0 \text{ cm}^3$   $0,150 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH(aq)}$

Beräkna  $[\text{HCOOH}]$  och  $[\text{HCOO}^-]$ :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n_{\text{HCOOH}}^{\text{initialt}} - n_{\text{OH}^-}^{V=12\text{ml}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,150 \text{ M} \cdot 12 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{(25 + 12) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0370 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}^{V=12\text{ml}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,150 \text{ M} \cdot 12 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{(25 + 12) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0486 \text{ mol/dm}^3$$

Eftersom  $[\text{HCOOH}]$  och  $[\text{HCOO}^-]$  är inom samma koncentrationsintervall är det enklast att använda Henderson-Hasselbalchs ekvation:

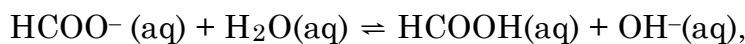
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow \text{pH} = 3,75 + \log \frac{0,0486}{0,0370} = 3,87$$

$$V_{\text{bas}} = 12,0 \text{ cm}^3, \text{ pH} = 3,9$$

**D.** Beräkna pH-värdet i ekvivalenspunkten (=titrerpunkten)

- För en svag syra - stark bas titrering definieras ekvivalenspunkten som den punkt där antalet mol tillsatt  $\text{OH}^-$ -joner är lika med ursprungsmängden (i mol) av den svaga syran.
- Eftersom "alla"  $\text{HCOOH}$  molekyler har överförts till  $\text{HCOO}^-$ -jonerna vid titreringen kommer lösningens pH-värde i ekvivalenspunkten att var alkaliskt ( $>7$ ).
- Att alla  $\text{HCOOH}$  molekyler har överförts till  $\text{HCOO}^-$ -jonerna är inte riktigt sant eftersom vi vet att en liten (ofta försumbar) kommer ju att återbilda  $\text{HCOOH}$  molekyler.
- För att beräkna pH i ekvivalenspunkten kan vi betrakta jämviktssystemet initialt bestå av endast  $\text{HCOO}^-$ -jonerna och med ett före och vid jämvikt resonemang beräknar vi  $[\text{HCOOH}]$  och  $[\text{OH}^-]$ . Utifrån hydroxidjon-koncentrationen kan  $\text{pOH}$  beräknas, vilket kan räknas om till pH ( $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  vid  $25^\circ \text{C}$ ).

1. Skriv jämviktsreaktionen för basen:



$$\text{då är } K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = 5,62 \cdot 10^{-11}$$

2. Beräkna den initiala  $[\text{HCOO}^-]$  i ekvivalenspunkten.

$$n_{\text{HCOO}^-}^{\text{initialt}} = 0,100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Volym bas för att nå ekvivalenspunkten: } V_{\text{bas}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,150 \text{ mol/dm}^3} = 16,67 \cdot 10^{-3}$$

$\text{dm}^3$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{n_{\text{HCOO}^-}^{\text{initialt}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(25 + 16,67) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,060 \text{ mol/dm}^3$$

3. Beräkna pH-värdet med ett före och vid jämvikt resonemang.

	$[\text{HCOO}^-]/(\text{mol/dm}^3)$	$[\text{HCOOH}]/\text{mol/dm}^3$	$[\text{OH}^-]/(\text{mol/dm}^3)$
Före jvt	0,060	0	0
Ändring för att nå jvt	-x	+x	+x
Vid jvt	0,060 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{x^2}{0,060 - x} = 5,62 \cdot 10^{-11} \quad \text{Lös ut x!}$$

$$\Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,84 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \text{pOH} = 5,74 \Rightarrow \text{pH} = 8,26$$

$$V_{\text{bas}} = 16,7 \text{ cm}^3, \text{pH} = 8,3$$

**E.** Beräkna pH-värdet efter tillsats av 5 cm<sup>3</sup> bas efter ekvivalenspunkten  
( $V_{\text{bas}} = 16,67 \text{ cm}^3 + 5 \text{ cm}^3 = 21,67 \text{ cm}^3$ )

- Efter ekvivalenspunkten kommer  $[\text{OH}^-]$  att öka proportionellt med tillsatt bas. Detta innebär att pH-värdet beror direkt på hur mycket  $\text{OH}^-$ -joner som är tillsatta.

$$\begin{aligned} \text{Antal mol OH}^- \text{ efter ekvivalenspunkten: } n_{\text{OH}^-} &= 0,150 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = \\ &= 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(25 + 16,67 + 5) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0161 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \text{pOH} = 1,79 \Rightarrow \text{pH} = 12,21$$

$$V_{\text{bas}} = 21,7 \text{ cm}^3, \text{ pH} = 12,2$$

**F.** Beräkna pH-värdet efter ytterligare tillsats av 5 cm<sup>3</sup> bas

Totalt har 10 cm<sup>3</sup> bas tillsats efter ekvivalenspunkten vilket ger:

$$n_{\text{OH}^-} = 0,150 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(25 + 16,67 + 10) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0290 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \text{pOH} = 1,54 \Rightarrow$$

pH = 12,46

$$V_{\text{bas}} = 26,7 \text{ cm}^3, \text{ pH} = 12,5$$

