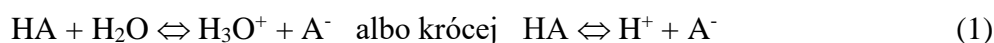


OBLICZENIA KWASOWOŚCI ROZTWORÓW WODNYCH

MIARECZKOWANIE SŁABEGO KWASU MOCNĄ ZASADĄ

Słaby kwas jest zdysocjowany tylko w pewnym stopniu. W roztworze zachodzą reakcje protolizy (Reakcje protolizy – reakcje dysocjacji kwasów i zasad, zobojętniania i hydrolizy.). Kwas HA dysocjuje według równania.



Powstały anion A^- będący zasadą sprzężoną z kwasem HA może rekombinować z H^+ w reakcji odwrotnej do 2.1., zwanej reakcją protonowania (Stała reakcji protonowania K_H [7] jest odwrotnością stałej reakcji dysocjacji $K_k = \frac{1}{K_k}$) albo hydrolizy (Hydroliza polega na

reakcji soli słabych kwasów i zasad z wodą, w myśl teorii Brönsteda stanowi reakcję, w której biorą udział kwasy i zasady (mogą nimi być cząsteczki obojętne albo jony).) wg.2. $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ (2)

Reakcja ta w myśl teorii Brönsteda nazwana jest dysocjacją zasadową zasady z' sprzężonej z kwasem. Równowagi reakcji 1 i 2 są opisane przez odpowiednie stałe.

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

$$K_h = K_{z'} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (4)$$

$$K_k \cdot K_{z'} = K_w \quad (5)$$

Stałe dysocjacji i hydrolizy powiązane są iloczynem jonowym wody K_w , a w przypadku ogólnym, roztworu niewodnego, iloczynem jonowym rozpuszczalnika K_R . Z zależności 5 wynika, że im mocniejszy jest kwas (większa wartość stałej K_k), tym słabsza jest zasada z nim sprzężona. Znajomość jednej z tych stałych pozwala na obliczenie wartości pH roztworu słabego kwasu w czasie miareczkowania.

Przykładowe stałe dysocjacji sprzężonych kwasów i zasad

Stałe kwasowe K_k		Stałe zasadowe $K_{z'}$	
55,4	H_3O^+	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,5 \cdot 10^{-10}$
$4,5 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,2 \cdot 10^{-8}$
$5,5 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,0 \cdot 10^{-10}$	HCN	CN^-	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$1,8 \cdot 10^{-16}$	H_2O	OH^-	55,4

Krzywa miareczkowania jak zwykle składa się z czterech obszarów: A) początku, B) obszaru buforowania, C) skoku miareczkowania, D) obszaru przemiareczkowania.

Ad.A. Obliczanie pH słabego kwasu przed miareczkowaniem. Jony H^+ obecne w roztworze pochodzą z dysocjacji kwasu (1). H^+_k oraz z dysocjacji wody H^+_w . Wobec dużej różnicy stałych $K_k \gg K_w$ (tabela) jony $[H^+]_w$ w obliczeniach można pominąć przyjmując:

$$H^+ = H^+_k + H^+_w \cong H^+_k$$

Ponieważ dysocjacja kwasu (1) daje równe ilości jonów wodorowych i anionów, więc równanie (3) można napisać jako (6):

$$K_k = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \quad \text{stąd} \quad [H^+] = \sqrt{K_k} \cdot \sqrt{[HA]} \quad (6)$$

Przy niedużym stopniu dysocjacji kwasu (praktycznie $\alpha < 2\%$) można przyjąć, że stężenie kwasu niezdisocjowanego jest równe początkowej wartości stężenia kwasu $[HA] \cong c_k^o$, czyli wartość pH roztworu można obliczyć jako:

$$pH_o = \frac{1}{2}(pK_k - \lg c_k) \quad (7)$$

Ad. B. Obliczenie pH roztworu w obszarze buforowym. Podczas miareczkowania dodajemy do słabego kwasu zasady mocnej (aby skok miareczkowania był większy). Jony H^+ powstałe w reakcji dysocjacji kwasu (1) są zobojętniane przez OH^- dodawanej zasady. Zachodzi reakcja (8).



Dysocjacji ulegają kolejne cząsteczki słabego kwasu aż do ich wyczerpania. W trakcie miareczkowania rośnie stężenie anionów $[A^-]$, zmniejsza się stężenie kwasu $[HA]$. Stężenie jonów $[H^+]$ wynika z równowagi (3). Po przekształceniu (3) otrzymujemy:

$$[H^+] = K_k \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (9)$$

stąd, uwzględniając, że stężenie anionu $[A^-]$ równa się stężeniu powstałej soli c_s , a $[HA]$ jest stężeniem pozostałego niezdisocjowanego kwasu c_k , mamy wzór pozwalający obliczyć pH roztworu słabego kwasu i jego soli (inaczej mówiąc mieszaniny słabego kwasu i mocnej zasady dodanej w ilościach mniejszych niż stechiometrycznie).

$$pH = pK_k - \lg \frac{c_k}{c_s} \quad (10)$$

Jak widać pH zależy od stałej dysocjacji kwasu i logarytmu stosunku kwasu i odpowiedniej soli, pH nie ulega więc zmianie w przypadku rozcieńczania roztworu. Natomiast dodanie niezbyt dużej ilości mocnego kwasu lub zasady powoduje niewielką zmianę pH (dodatek H^+ lub OH^- przesuną równowagę (1) w lewo lub prawo zmieniając nieco wartość $\lg c_k/c_s$). Roztwór jest więc roztworem buforowym o pojemności buforowej zależnej od stosunku c_k/c_s . Wzór 10. wskazuje, że jest ona maksymalna, gdy stężenia są równe $c_k = c_s$ i $pH = pK_k$.

Ad.C. Obliczenie pH w punkcie równoważności. W miarę zbliżania się do punktu równoważności zwiększa się ilość nagromadzonego jonu A^- i zwiększa się znaczenie reakcji hydrolizy tego jonu. W pobliżu punktu równoważności przestaje być słuszne założenie, że $[A^-] = c_s$. W tym obszarze miareczkowania wzór 2.10. należy zastąpić wzorem nieprzybliżonym.

W punkcie równoważności liczba moli dodanej zasady OH^- , równa się początkowej liczbie moli miareczkowanego kwasu HA.



Główną reakcją decydującą o równowadze jonowej jest reakcja hydrolizy jonu A^- (2.2.) (gdyż dodana zasada jest zasadą mocną). Liczba jonów OH^- powstała w reakcji hydrolizy w punkcie równoważności, jest równa liczbie „odtworzonych” cząsteczek kwasu HA (dysocjację wody zaniedbujemy, na co pozwala porównanie stałych K_h (K'_z) i K_w – tabela II). Można więc równanie (2.4.) napisać jako (2.12.).

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} \quad (12)$$

(12) łącznie ze związkami (5) i definicją iloczynu jonowego wody daje:

$$\frac{K_w}{K_k} = \frac{K_w^2}{[H^+]^2[A^-]}; \quad [H^+]^2 = K_w \cdot K_k \frac{1}{[A^-]} \quad (13)$$

Mamy ostatecznie dla pH_{PR} , czyli w punkcie równoważności:

$$pH_{PR} = \frac{1}{2}(pK_k + pK_w + \lg c_s) \quad (14)$$

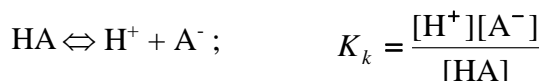
Ad.D. Obliczanie pH za punktem równoważności. Po przekroczeniu punktu równoważności ilość dodanej zasady przewyższa ilość miareczkowanego kwasu i znajdujemy się w obszarze przemiareczkowania. Niezobojętnione jony OH^- będące w nadmiarze w stosunku do stechiometrycznej ilości zasady powodują cofnięcie hydrolizy jonu A^- . W konsekwencji od pewnego momentu przemiareczkowania (zależnego od wartości stałej hydrolizy K_h) pH liczymy jak w przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą z nadmiaru n_{OH^-} .

Przykład 2.1.

Miareczkowano 20 cm³ jednoprotowego kwasu pikolinowego $HOOC C_5H_4N$ o stężeniu 0,25 mol/l mocną zasadą (np. NaOH) o stężeniu 0,15 mol/l. Stała dysocjacji kwasu wynosi $K_k=5 \cdot 10^{-6}$. Obliczyć:

1. pH początkowe kwasu
2. pH po zobojętnieniu 6% kwasu
3. % zobojętnienia przy pH=7
4. pH w punkcie równoważności, oraz stopień hydrolizy α
5. skok miareczkowania
6. narysować krzywą miareczkowania i dobrać wskaźnik

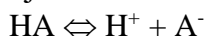
Ad.1 pH początkowe roztworu. pH słabego kwasu zależy od stężenia kwasu i stałej dysocjacji



Przypomnijmy, że ponieważ $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ i $[\text{HA}] \cong c_k^o$, więc mamy równanie (7):

$$\text{pH}_k^o = \frac{1}{2}(pK - \lg c_k); \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(-\lg 5 \cdot 10^{-6} - \lg 0,25) = 2,95 \quad (7)$$

Ad.2 pH po zobojętnieniu 6% kwasu. W trakcie miareczkowania zachodzi postępująca dysocjacja kwasu i zobojętnianie powstałych w dysocjacji jonów $[\text{H}^+]$



Przypomnijmy, że z równowagi dysocjacji (2.3.) i uwzględniając $[\text{A}^-] = c_s$ i $[\text{HA}] = c_k$ mamy:

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \lg \frac{c_k}{c_s} \quad (10)$$

Ponieważ początkowa liczba moli kwasu n_k^o (przed miareczkowaniem) stanowi 100%, więc 6% zobojętnienia oznacza, że liczby moli powstałej soli n_s i pozostałego kwasu n_k są odpowiednio równe $n_s = 6\% n_k^o$ i $n_k = (100\% - 6\%) n_k^o$, więc stosunek stężeń kwasu do soli jest dany jako:

$$\frac{c_k}{c_s} = \frac{n_k}{n_s} = \frac{(100\% - 6\%) n_k^o}{6\% n_k^o} = \frac{94}{6}$$

a stąd i z (2.10.) mamy:

$$\text{pH} = 5,3 - \lg \frac{94}{6} = 4,11$$

Ad.3 % zobojętnienia roztworu o $\text{pH}=7$. Równanie (2.10.) podaje zależność pH roztworu od jego składu, więc po przekształceniu (2.10.) i podstawieniu danych możemy obliczyć stosunek stężeń kwasu i soli.

$$\lg \frac{c_k}{c_s} = \text{p}K_k - \text{pH}; \quad \lg \frac{c_k}{c_s} = 5,3 - 7 = -1,7, \text{ czyli}$$

$$\frac{c_k}{c_s} = 0,02, \text{ co można zapisać jako } \frac{c_k}{c_s} = \frac{0,02}{1}$$

W jednostkach względnych można zapisać stężenie początkowe kwasu jako równe:

$$c_k^o = c_k + c_s = 1,02$$

i obliczyć % zobojętnienia roztworu:

$$\% \text{ zob.} = \frac{c_s}{c_k^o} \cdot 100\% = \frac{1}{1,02} \cdot 100\% = 98,04\%$$

Inaczej obliczenie stopnia przereagowania dla określonej kwasowości roztworu można wykonać zakładając procent przereagowania jako równy x%. Równanie 2.10. przybiera postać:

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \lg \frac{(100\% - x\%) n_k^o}{x\% n_k^o}$$

Podstawiając dane i rozwiązując równanie względem x otrzymujemy:

$$7 = 5,3 - \lg \frac{100 - x}{x}; \quad x = 98,04 \%$$

Jak widać przy miareczkowaniu słabego kwasu mocną zasadą pH 7 roztworu nie odpowiada PR.

Ad.4 pH w punkcie równoważnikowym. W PR ilości kwasu i dodanej zasady są stechiometrycznie równe. Inaczej mówiąc, w roztworze mamy wyłącznie sól. Ponieważ jest to sól słabego kwasu i mocnej zasady o pH decyduje reakcja hydrolizy. Do obliczenia pH wykorzystujemy równanie (14).

Przy obliczaniu stężenia kwasu uwzględniamy fakt, że liczba moli soli n_s jest równa początkowej liczbie moli kwasu n_k^o , a objętość roztworu jest sumą objętości kwasu i dodanej zasady:

$$c_s = \frac{n_s}{n_{\text{calk}}} = \frac{n_k^o}{V_k + V_z}$$

Początkowa liczba moli kwasu wynosi:

$$n_k^o = V_k \cdot c_k = 0,02 \cdot 0,25 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Taką samą liczbę moli zasady trzeba dodać, aby osiągnąć punkt równoważności, co odpowiada objętości zasady:

$$V_z = \frac{n_z}{c_z} = \frac{n_k^o}{c_z}; \quad V_z = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,15} = 0,0333 \text{ dcm}^3 = 33,3 \text{ cm}^3$$

Czyli w punkcie równoważności stężenie otrzymanej soli wynosi:

$$c_s = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(20 + 33,3) \cdot 10^{-3}} = 0,09381,$$

a zatem z równania (2.14.) mamy:

$$\text{pH}_{\text{PR}} = \frac{1}{2} (14 + 5,3 + \lg 0,09381) = 9,14;$$

$$\text{pOH} = 14 - 9,14 = 4,86. \quad [\text{OH}^-] = 1,38 \cdot 10^{-5}$$

Stopień hydrolizy α wynosi

$$\text{więc: } \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_s} \cdot 100 \% = \frac{1,38 \cdot 10^{-5}}{0,09381} \cdot 100 \% = 0,015 \% \quad (15)$$

Ad.5 Skok miareczkowania (por. punkt 1.5.). Aby obliczyć zmianę pH roztworu przypadającą na $100\% \pm 0,1\%$ dodanego titranta dla słabego kwasu, należy pH policzyć oddzielnie dla dwóch punktów miareczkowania. Przy 99,9% zobojętnienia jak dla obszaru buforującego zgodnie ze wzorem (2.10).

$$\text{pH}_{99,9\% \text{ zob.}} = \text{p}K_k - \lg \frac{c_k}{c_s} = 5,3 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 8,30$$

Zobojętnienie w 100,1% oznacza obecność w roztworze nadmiaru mocnej zasady. pH roztworu będzie zależne wyłącznie od stężenia mocnej zasady od momentu, gdy hydroliza zostanie cofnięta. A więc:

$$\text{pOH} = -\lg c_z, \text{ gdzie } c_z = \frac{\Delta n_z}{V_{\text{całk}}}$$

Kwasy słabsze, których stała $K_k \leq 10^{-7}$ ze względu na silną hydrolizę wykazują bardzo niewielki skok miareczkowania przy pH bardziej zasadowym. Powinny być miareczkowane silniejszą zasadą ($\sim 1 \text{ mol/l}$) przy użyciu bardziej zasadowego wskaźnika. Dla bardzo słabych kwasów nie można obliczyć skoku miareczkowania w normalnie przyjętym zakresie 99,9% - 100,1%, gdyż stężenie OH^- uwolnionych wskutek hydrolizy przewyższa nadmiar jonów dodanych przy miareczkowaniu 100,1%. Do obliczeń skoku miareczkowania trzeba wziąć szerszy zakres reakcji: 99,8% - 100,2%. Należy pamiętać, że wzór (2.10.) jest wzorem przybliżonym i nie może być stosowany, gdy stopień hydrolizy jest zbyt wysoki. Nadmiar zasady względem punktu równoważnikowego można policzyć jako 0,1% n_z zużytej do PR, a ponieważ $n_z(\text{do PR}) = n_k^o$, więc: $\Delta n_z = 0,1\% n_k^o$

Równocześnie całkowita objętość roztworu w tym momencie miareczkowania będzie wynosiła: $V_{\text{całk}} = V_k + V_z(\text{do PR}) \cdot 100,1\%$, więc biorąc wyniki obliczeń dla $n_{z, \text{PR}}$ i $V_{z, \text{PR}}$ mamy:

$$\text{pOH} = -\lg c_z = -\lg \frac{\Delta n_z}{V_{\text{całk}}}$$

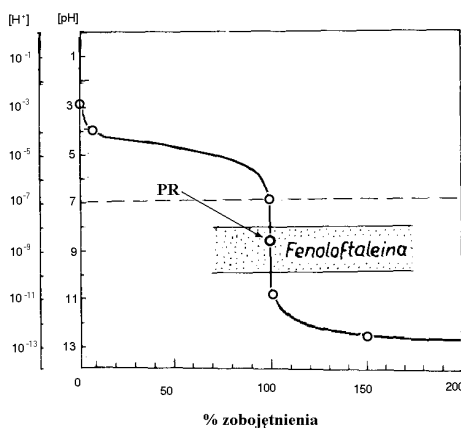
$$-\lg \left[\frac{0,1}{100} \cdot 5 \cdot 10^{-3} / (20 + 33,3 \cdot \frac{100,1}{100}) \cdot 10^{-3} \right] = -\lg (5 \cdot 10^{-6} / 53,33 \cdot 10^{-3}) = 4,03$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,97$$

Zatem skok miareczkowania jest:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{100,1} - \text{pH}_{99,9} = 9,97 - 8,30 = 1,67$$

Ad. 6 Krzywa miareczkowania. Krzywą miareczkowania przedstawia rys. 2.2. Obliczono dodatkowo pH przy 102% zobojętnienia ($\text{pH}=11,27$); 150% zobojętnienia ($\text{pH}=12,55$) (wzór jak dla 100,1%). Mniejszy skok miareczkowania zwiększa wymagania odnośnie doboru wskaźnika. Powinien on zmieniać barwę przy pH leżącym blisko punktu równoważnikowego. W omawianym przypadku dobrym wskaźnikiem będzie fenoloftaleina.



Krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą.

Zadanie 2.2.

Obliczyć pH 0,25 mol/l roztworu kwasu HCN, którego $K_k=8\cdot 10^{-10}$. Obliczyć pH po zmiareczkowaniu tego kwasu 0,25 mol/l KOH w 98%. Obliczyć pH w punkcie równoważności oraz określić stopień hydrolizy.

Odp. pH₀ = 4,85; pH_{98%} = 10,79; pH_{PR} = 11,1; $\alpha_{\text{hydr}} = 1\%$

Zadanie 2.3.

Obliczyć pH początkowe i pH w punkcie równoważności, przy miareczkowaniu 50 cm³ roztworu 1,1% (m/m) HCOOH o gęstości $\rho=1$ g/cm³ roztworem 0,04 mol/l Ca(OH)₂. Narysować krzywą miareczkowania. $K_k=1,8\cdot 10^{-4}$.

Odp. pH₀ = 2,18; pH_{50%}=pK_k=3,74;pH_{PR} = 8,26

Zadanie 2.4.

Obliczyć pH 300 cm³ roztworu 2,2% (m/m) CH₃COOH o gęstości $\rho=1$ g/cm³, po dodaniu 3 cm³ 42% (m/m) KOH o gęstości $\rho=1,5$ g/cm³; $K_k=1,7\cdot 10^{-5}$.

Odp. pH = 4,45

Zadanie 2.5.

Obliczyć pH 300 cm³ roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 9% (m/m) HCOOH i 5% (m/m) LiOH o gęstości $\rho=1$ g/cm³; $K_k=2\cdot 10^{-4}$.

Odp. pH = 12,80

MIARECZKOWANIE SŁABEJ ZASADY MOCNYM KWASEM

Ten przypadek miareczkowania omówimy na przykładzie amoniaku, będącego według definicji Brönsteda, słabą zasadą. Dysocjuje on w/g reakcji 3.1., charakteryzowanej przez stałą 3.2.:



$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_{3\text{aq}}]} \quad (2)$$

Powstały jon NH_4^+ jest kwasem sprzężonym z zasadą NH_3 , może on rekombinować w reakcji odwrotnej do 3.1., albo ulegać dysocjacji kwasowej (hydrolizie) (3.3.).



$$K'_k = \frac{[\text{NH}_{3\text{aq}}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4)$$

Stała dysocjacji kwasowej związana jest ze stałą dysocjacji zasadowej równaniem

$$K_z \cdot K'_k = K_w; \quad pK_w = pK_z + pK'_k \quad (5)$$

Wartość pH roztworu słabej zasady wynika z powyższych równowag i stałych. Jak zwykle omówimy obliczanie pH dla czterech charakterystycznych obszarów miareczkowania: A) początku, B) obszaru buforowania, C) punktu równoważności, D) obszaru przemiareczkowania.

Ad. A. Przed miareczkowaniem w roztworze jest tylko słaba zasada i stężenia jonów NH_4^+ i OH^- są sobie równe, więc z (3.2.) uwzględniając $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ mamy:

$$K_z = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_{3\text{aq}}]}$$

Stąd:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(pK_z - \lg c_z) \quad (6)$$

Uwzględniając, że $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ albo $pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$ otrzymujemy:

$$\text{pH} = pK_w - \frac{1}{2}(pK_z - \lg c_z) \quad (7)$$

Jeżeli dana jest stała kwasowa K'_k to wykorzystując związek pomiędzy K_z i pK'_k , pH możemy obliczyć z zależności 7a.

$$\text{pH} = pK_w - \frac{1}{2}(pK_w - pK'_k - \lg c_z) = \frac{1}{2}(pK_w + pK'_k + \lg c_z) \quad (7a)$$

Ad. B. pH obszaru buforowego. W trakcie miareczkowania do roztworu słabej zasady dodajemy mocny kwas. Zachodzą reakcje (1) i (8).



Dysocjacji ulegają kolejne cząsteczki zasady, rośnie stężenie kationów $[\text{NH}_4^+]$ i maleje stężenie zasady $[\text{NH}_3]_{\text{aq}}$. Stężenie jonów OH^- wynika z równowagi (2) lub (4). Po przekształceniu i zlogarytmowaniu otrzymujemy równanie

$$\text{pOH} = \text{p}K_z - \lg \frac{[\text{NH}_3 \text{ aq}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (9)$$

i uwzględniając K_w mamy ostatecznie:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_z + \lg \frac{c_z}{c_s} \quad (10)$$

Do zależności (10) można dojść wprost z równowagi (4), gdyż (10) możemy przedstawić w postaci (10a) jako funkcję stałej kwasu sprzężonego z zasadą:

$$\text{pH} = \text{p}K'_k + \lg \frac{c_z}{c_s} \quad (10a.)$$

Ad. C. pH punktu równoważności. W punkcie równoważności liczba moli dodanego kwasu $n \text{ H}^+$ równa się początkowej liczbie miareczkowanej zasady $\text{NH}_3 \text{ aq}$.



Otrzymana sól jest solą słabej zasady i mocnego kwasu. Wobec tego kation NH_4^+ będzie ulegał reakcji hydrolizy (3).

W reakcji (3) powstaje tyle samo moli $[\text{H}^+]$ co i moli odtworzonych cząsteczek zasady NH_3 . Zaniedbując dysocjację wody można równowagę (4) napisać jako (12):

$$K'_k = K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} \quad (12)$$

skąd pH można obliczyć według (13) albo (14) jako funkcję stałej kwasowej albo zasadowej i stężenia soli c_s , które przy niezbyt dużym stopniu hydrolizy jest równe stężeniu jonu NH_4^+ $c_s \cong [\text{NH}_4^+]$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K'_k - \lg c_s) \quad (13)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_z - \lg c_s) \quad (14)$$

Ad. D. pH za punktem równoważności. Za punktem równoważności od momentu, gdy stężenie nadmiaru dodanego kwasu przewyższa stężenie H^+ z hydrolizy soli, hydroliza zostaje praktycznie cofnięta i pH liczymy jak dla kwasu mocnego.

Przykład 1.

Miareczkowano 50 cm^3 $0,8\%$ (m/m) NH_3 aq o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$, roztworem $0,2 \text{ mol/l}$ H_2SO_4 . Stała zasadowa $K_z(\text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-5}$. Obliczyć:

1. pH roztworu amoniaku wziętego do miareczkowania
2. pH po dodaniu 1 cm^3 kwasu siarkowego
3. pH przy 50% zobojętnieniu
4. pH w punkcie równoważności
5. narysować krzywe miareczkowania i dobrać wskaźnik.

Ad.1. pH początkowe roztworu. Dla słabej zasady pH zależy od wartości stałej dysocjacji i stężenia zasady zgodnie z równaniami (1) i (2).

Przypomnijmy, że przed miareczkowaniem $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ i $[\text{NH}_3]_{\text{aq}} \cong c_z$, więc z (7) mamy:

$$\text{pH}_o = \text{p}K_w - \frac{1}{2}(\text{p}K_z - \lg c_z) \quad (7)$$

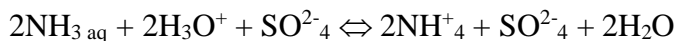
Stężenie molowe zasady wynosi:

$$c = \frac{\% (m/m)_z \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{NH}_3}} = \frac{0,8 \cdot 1 \cdot 10}{17} = 0,4706 \text{ mol/l}$$

zatem:

$$\text{pH}_o = 14 - \frac{1}{2}[-\lg(2 \cdot 10^{-5}) - \lg 0,4706] = 14 - \frac{1}{2}(4,70 + 0,33) = 11,49$$

Ad. 2. pH – po dodaniu 1 cm^3 $0,2 \text{ mol/l}$ H_2SO_4 . W czasie miareczkowania zmniejsza się stężenie amoniaku i zwiększa się stężenie soli – siarczanu amonu. Zachodzą reakcje:



pH roztworu wynika z równowagi (3.2.). Przyjmując: $[\text{NH}_4^+] \cong c_s$; $[\text{NH}_3]_{\text{aq}} \cong c_z$ otrzymujemy:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_z + \lg \frac{c_z}{c_s} \quad (10)$$

Należy zwrócić uwagę, że symbol c_s występujący we wzorach dotyczy stężenia soli – jonu $[\text{NH}_4^+]$ i jego związek ze stężeniem tworzącej się soli – siarczanu amonu jest oczywisty: $c_{\text{NH}_4^+} = c_s = 2 \cdot c_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$. Po dodaniu 1 cm^3 H_2SO_4 liczby moli n utworzonej soli – $n_{\text{NH}_4^+}$ i pozostałej zasady n_{NH_3} wynosiły:

$$n_{\text{NH}_4^+} = V_k \cdot c_k \cdot 2 = 0,2 \cdot 2 = 0,4 \text{ mol} = 0,4 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^o - n_{\text{NH}_4^+} = c_z^o \cdot V_z - n_{\text{NH}_4^+} = 0,4706 \cdot 0,05 \cdot 10^{-3} - 0,4 = 23,53 - 0,4 = 23,13 \text{ mmol}$$

Ponieważ $\frac{c_z}{c_s} = \frac{n_z}{n_s}$, mamy więc

$$\text{pH} = 14 - 4,7 + \lg \frac{23,13}{0,4} = 11,06$$

Ad. 3. pH po zobojętnieniu 50%. Taki procent zobojętnienia oznacza, że $c_s=c_z$ i (10) daje $pH = pK_w - pK_z = pK'_k = 14 - 4,7 = 9,3$

Ad. 4. pH w punkcie równoważności. Po dodaniu do zasady stechiometrycznie równej ilości kwasu mamy PR. Roztwór otrzymanej soli słabej zasady i mocnego kwasu hydroлізуje – pH zależy od stałej hydroлізу i stężenia soli (a ściślej mówiąc stężenia jonu NH_4^+).

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_z - \lg c_s) \quad (15)$$

Stężenie soli obliczamy z liczby moli soli i objętości całkowitej roztworu. Uwzględniając, że liczba moli utworzonej soli – $n_{NH_4^+}$ jest równa początkowej liczbie moli zasady $n_{NH_3}^o$, a liczba moli dodanego H_2SO_4 do PR jest 2 razy mniejsza od $n_{NH_3}^o$; obliczamy objętość dodanego kwasu. Wynosi ona:

$$V_{k\text{ dodanego}} = \frac{n_k}{c_k} = \frac{n_z^o}{2c_k} = \frac{25,53 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,2} = 58,8 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 58,8 \text{ ml}$$

Zatem stężenie soli – $c_{NH_4^+}$ jest równe

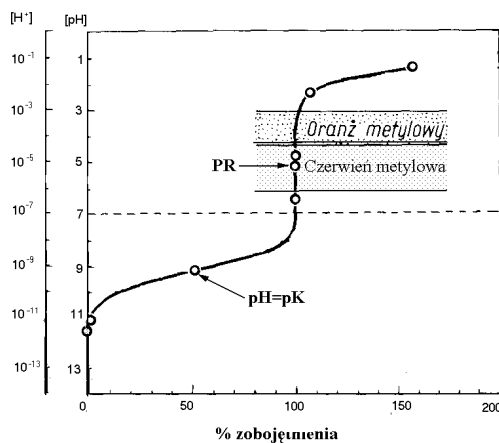
$$c_s = \frac{n_s}{V_{\text{całk}}} = \frac{n_z^o}{V_z + V_k} = \frac{23,53}{50 + 58,8} = 0,2163 \text{ mol/l}$$

Ostatecznie:

$$pH_{PR} = \frac{1}{2}(14 - 4,7 - (-0,665)) = 4,98$$

Ad.5. Krzywa miareczkowania przedstawiona jest na rys. Dla pełnego obrazu przebiegu funkcji, poza wartościami pH określonymi w punktach 1-4 zadania, obliczono pH dla 99,9% (według równania 10.), 100,1%, 102%, 150% przereagowania (z nadmiaru kwasu). Wynoszą one odpowiednio $pH_{99,9\%} = 6,3$; $pH_{100,1\%} = 4,77$; $pH_{102\%} = 1,80$; $pH_{150\%} = 0,87$.

Przebieg krzywej wskazuje, że skok miareczkowania w powyższym przypadku jest niewielki ($6,3 - 4,77 = 1,53$), a punkt równoważności przesunięty jest do niższych wartości pH.



Rys. 3.1. Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem.

Wskaźnikiem może być oranż metylowy (miareczkowanie do zmiany barwy z żółtej na cebulkową) albo czerwień metylowa.

UWAGA: Jeśli stężenie procentowe substancji w roztworze wynoszą mniej niż ok.2%, to gęstości roztworów można przyjąć jako równe 1.

Zadanie 2.

Obliczyć molowy skład buforu będącego mieszaniną słabej zasady ($K_z = 2,5 \cdot 10^{-5}$) i soli tej zasady z mocnym kwasem dla $\text{pH}=10$.
Odp. $n_z : n_s = 1 : 0,25$

Zadanie 3.

Przygotować 20 litrów roztworu buforu amoniowego o stężeniu 0,25 mol/l amoniaku z odpowiednim dodatkiem chlorku amonu $K_z=2,5 \cdot 10^{-5}$ Obliczyć ilości tych składników jakie należy użyć robiąc roztwór, jeśli do dyspozycji jest stały NH_4Cl i 30% (m/m) NH_3 aq o gęstości $\rho=0,892 \text{ g/cm}^3$.
Odp. 66,88 g NH_4Cl i 317,6 cm^3 NH_3 aq

Zadanie 4.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie do 2 litrów 50 cm^3 24% (m/m) NH_3 aq, $K_z=2 \cdot 10^{-5}$, o gęstości $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć, jak zmieni się pH, jeżeli do otrzymanego roztworu doda się 30 g H_2SO_4 .
Odp. pH=7,99

Zadanie 5.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 1,2% (m/m) NH_4Cl i 1,5% (m/m) NH_3 aq. Gęstość roztworów $\rho=1 \text{ g/cm}^3$. $K_z=1,8 \cdot 10^{-5}$.
Odp. pH =9,85

Zadanie 6.

Obliczyć pH początkowe i pH w punkcie równoważnikowym przy miareczkowaniu 50 cm^3 roztworu 0,25% (m/m) NH_3 , $K_z=1,9 \cdot 10^{-5}$ roztworem 0,03 mol/l H_2SO_4 .
Odp. $\text{pH}^0 = 11,22$; $\text{pH}_{\text{PR}} = 5,33$

Zadanie 7.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą do 2 litrów 150 cm^3 30% (m/m) amoniaku o gęstości $\rho=0,9 \text{ g/cm}^3$. $K_z=2,1 \cdot 10^{-5}$.
Odp. pH = 11,70

Zadanie 8.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 3 litrów wody 200 cm^3 28% (m/m) amoniaku p $K_z=4,7$ o gęstości $\rho=0,9 \text{ g/cm}^3$ i 130 g siarczanu amonu.
Odp. pH = 9,48

Zadanie 9.

Obliczyć pH roztworu zawierającego 0,85% (m/m) NH_3 aq $K_k=4,5 \cdot 10^{-10}$ po dodaniu 3 cm^3 roztworu zawierającego 73% (m/m) H_2SO_4 o gęstości $\rho=1,7 \text{ g/cm}^3$.
Odp. pH = 9,34

Zadanie 10.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 3% (m/m) HCl i 2% (m/m) NH_3 aq o gęstości $\rho=0,95 \text{ g/cm}^3$. $K_z=2,5 \cdot 10^{-5}$.
Odp. pH = 8,94

Zadanie 11.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 50 cm^3 9% (m/m) H_2SO_4 o gęstości $\rho=1,06 \text{ g/cm}^3$ do 25 cm^3 9% (m/m) NH_3 aq o gęstości $\rho=0,95 \text{ g/cm}^3$. $K_z=2,5 \cdot 10^{-5}$.

Odp. pH = 8,86

Zadanie 12.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 300 cm^3 13% (m/m) H_2SO_4 o gęstości $\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$ do 200 cm^3 8% (m/m) amoniaku o gęstości $\rho=0,96 \text{ g/cm}^3$ $K_k=5 \cdot 10^{-10}$.

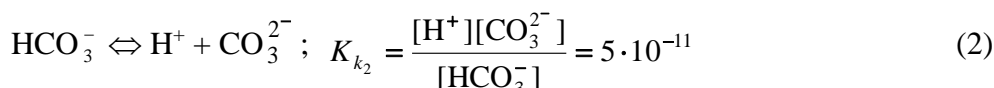
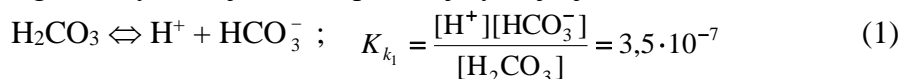
Odp. pH = 7,92

MIARECZKOWANIE SŁABYCH KWASÓW WIELOPROTONOWYCH

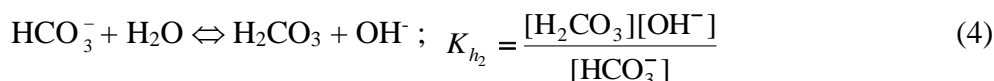
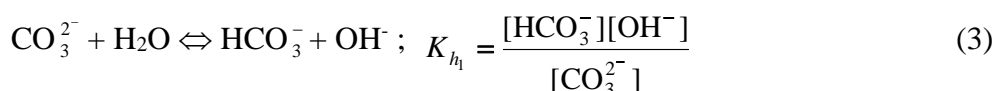
Kwasy wieloprotonowe dysocjują wielostopniowo. Jeśli kolejne stałe dysocjacji leżą blisko siebie na skali pH, to na krzywych miareczkowania skoki miareczkowania nakładają się i brak ostrych punktów równoważności, a produktem zobojętnienia jest mieszanina soli o różnych stopniach protonowania, co powoduje, że obliczenia tych układów są skomplikowane i nie będą omawiane w niniejszym opracowaniu. Takie kwasy (i zasady) są stosowane do przyrządzania tzw. buforów uniwersalnych o szerokim zakresie buforowania.

Drugą grupę stanowią kwasy, których kolejne stałe dysocjacji różnią się co najmniej o cztery rzędy wielkości. Wtedy na krzywych miareczkowania pojawiają się wyraźne stopnie i łatwo jest wyznaczyć oraz obliczyć kolejne PR oraz przebieg całej krzywej miareczkowania, bo te kwasy zachowują się jak mieszanina kwasów jednoprottonowych o bardzo różnych stałych dysocjacji. Do tej grupy należą: kwas węglowy i kwas fosforowy.

Powstałe w tych reakcjach jony ulegają hydrolizie i rekombinacji. W roztworze np. kwasu węglowego mamy reakcje dwustopniowej dysocjacji:



hydrolizy jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} utworzonych w reakcjach (1) i (2).



i rekombinacji jonów H^+ i OH^- powstałych w reakcjach 1-4.

Hydroliza jest reakcją cofania dysocjacji i może być opisana przez sprzężoną stałą zasadową słabego kwasu: $K'_z = K_w / K_k$. Jest to więc jednocześnie stała hydrolizy $K_h = K'_z$. Znak ' oznacza, że stała K' została obliczona z ilorazu: $K'_z = K_w / K_k$. Kolejność numeracji stałych hydrolizy jest odwrotna niż stałych dysocjacji. Np. dla H_3PO_4 : $K_{h_1} = K_w / K_{k_3}$; $K_{h_2} = K_w / K_{k_2}$; $K_{h_3} = K_w / K_{k_1}$. Poniżej dla uproszczenia stałe kwasowe K_{k_1} , K_{k_2} , itd. są opisane w skrócie, jako K_1 , K_2 itd.

Stężenie jonów wodorowych zależy od wszystkich tych równowag. Przy obliczeniach pH miareczkowanego kwasu wieloprotonowego wystarczy jednak uwzględnić te reakcje, które mają decydujący wpływ na wartości pH. Na przykład dysocjacja na pierwszym stopniu cofa dysocjację stopni następnych (gdy $K_{k_2} \ll K_{k_1}$), dlatego (licząc pH) taki kwas wieloprotonowy można traktować najpierw jak kwas jednoprottonowy o K_{k_1} i pominąć dysocjację na dalszych stopniach. Dla H_2CO_3 możemy zatem obliczyć pH_o korzystając z równowagi (1) stosując wzór

$$\text{pH}_o = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg c_{\text{H}_2\text{CO}_3}) \quad (5)$$

Zobojętnianie kwasu podczas miareczkowania będzie przebiegało tak jak dysocjacja, etapami. W pierwszym etapie kwas węglowy jest zobojętniany do kwaśnego węglanu, HCO_3^- . W roztworze obok powstającego HCO_3^- znajduje się niezobojętniony kwas H_2CO_3 (roztwór buforowy) i o wartości pH decyduje równowaga (4.1.), z której wynika wzór:

I etap zobojętniania:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6)$$

Etap pierwszy zamyka pierwszy punkt równoważności I PR, gdy cały kwas przeszedł w wodorowęglan. W roztworze są tylko jony HCO_3^- , które mogą reagować według (2) i (4). Obliczając pH musimy uwzględnić obie te równowagi. Biorąc iloczyn stałych K_2 i K_H (K_1), przy uwzględnieniu założeń upraszczających, mamy:

$K_1 \cdot K_2 \cong [\text{H}^+]^2$, a stąd dla I-go punktu równoważności pH liczymy z:

$$\text{pH}_{\text{IPR}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (7)$$

Przy dalszym dodawaniu zasady przechodzimy do drugiego etapu miareczkowania, w którym HCO_3^- zobojętniamy do CO_3^{2-} , węglanu obojętnego. W roztworze znajdują się jony CO_3^{2-} obok HCO_3^- (roztwór buforowy) i o pH decyduje równowaga (2) z drugą stałą K_2 . Stąd dla II-go etapu miareczkowania pH liczymy według (8).

II etap zobojętniania:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (8)$$

Drugi etap miareczkowania jest zakończony, gdy cały kwaśny węglan przereaguje do węglanu obojętnego – osiągnięty jest drugi punkt równoważności, II PR. Podstawową reakcją, jaka zachodzi w roztworze, jest teraz hydroliza jonu CO_3^{2-} - reakcja (3) (reakcja 4 jest cofnięta przez obecność jonu OH^-). Wychodząc z równowagi (3) wyprowadzamy wzór na pH w ostatnim punkcie równoważności:

$$\text{pH}_{\text{II-PR}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_2 + \lg c_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (9)$$

Dla H_2CO_3 punkt równoważności jest to II-PR, dla H_3PO_4 byłyby to III-PR itd. Inaczej mówiąc pH dla soli obojętnej kwasu wieloprotonowego liczymy jak dla soli kwasu jednoprotowego, biorąc ostatnią stałą dysocjacji - dla H_2CO_3 (K_2), dla H_3PO_4 (K_3) itd.

Przykład 1.

Miareczkowano 20 cm³ kwasu węglowego o stężeniu 0,12 mol/l zasadą sodową o stężeniu 0,15 mol/l. Stałe dysocjacji kwasu wynoszą $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$. Obliczyć:

1. pH początkowe kwasu
2. pH przy 75% 100%, 175%, 200% zobojętnienia
3. przybliżony stopień hydrolizy
4. narysować krzywą miareczkowania i ustalić wskaźniki

Ad.1, ad. 2. pH roztworu zobojętnionego w 0% ÷ 200%. Oznaczając początkową liczbę moli kwasu przez n^o_k i liczbę moli dodanej zasady jako n_z możemy skład roztworu określić jako funkcję n^o_k dla dowolnego stopnia zobojętnienia. Zestawienie przedstawione jest w tabeli 4.1. (przy założeniu 100% zobojętnienia na każdy etap reakcji *).

Tabela 1.

% zobojętnienia kwasu	liczba moli jonów, cząsteczek jako funkcja n^o_k główna reakcja (równowagi) w różnych fazach miareczko- wania	liczba moli dodanej zasady jako funkcja n^o_k	skład roztworu
0%	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons{K_1} \text{dysocjacja}$ n^o_k	$n_z = 0$	kwas H_2CO_3
75%	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons[+ \text{OH}^-]{K_1} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $0,25 n^o_k \qquad 0,75 n^o_k$	$n_z = 0,75 n^o_k$	bufor $\text{H}_2\text{CO}_3/$ HCO_3^-
100% I-PR	$\text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_2 \text{ i } K_{H_2}} \text{dysocjacja i}$ $n^o_k \qquad \qquad \qquad \text{hydroliza}$	$n_z = n^o_k$	sól kwaśna HCO_3^-
175%	$\text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons[+ \text{OH}^-]{K_1} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $0,25 n^o_k \qquad 0,75 n^o_k$	$n_z = 1,75 n^o_k$	bufor $\text{HCO}_3^-/$ CO_3^{2-}
200% II-PR	$\text{CO}_3^{2-} \xrightleftharpoons{K_{H_1} (K_2)} \text{hydroliza}$	$n_z = 2 n^o_k$	sól obojętna CO_3^{2-}

W chwili początkowej, przed rozpoczęciem miareczkowania czyli przed dodaniem OH^- w roztworze mamy tylko kwas. Główną reakcją jest reakcja pierwszego stopnia dysocjacji (1) i pH początkowe liczymy według (5).

$$\text{pH}_o = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg c_k) = \frac{1}{2}(6,4 - \lg 0,12) = 3,66 \quad (5)$$

Zobojętnienie w 75% ma miejsce, gdy liczba moli dodanej zasady (OH^-) będzie równa 75% początkowej liczby moli kwasu n^o_k , czyli $n_z = 0,75 n^o_k$. Oznacza to, że w roztworze pozostało 25% początkowej ilości kwasu, $n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,25 n^o_k$, a 75% n^o_k przereagowało z zasadą tworząc kwaśny węglan $n_{\text{HCO}_3^-} = 0,75 n^o_k$. W roztworze jest więc bufor $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (równowaga 1) i pH liczymy według (6).

$$\text{pH}_{75\% \text{ zoboj.}} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c_k}{c_s} \quad (6)$$

Ponieważ stosunek stężeń kwasu do soli można zastąpić stosunkiem liczb jonów mamy zatem:

$$\text{pH}_{75\% \text{ zoboj.}} = \text{p}K_1 - \lg \frac{n_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{HCO}_3^-}} = \text{p}K_1 - \lg \frac{0,25n_k^o}{0,75n_k^o} = 6,4 - \lg \frac{1}{3} = 6,88$$

100% zobojętnienia oznacza osiągnięcie I PR w wyniku dodania do kwasu równomolowej ilości zasady $n_z = n_k^o$. Cały H_2CO_3 przereagował do wodorowęglanu, którego liczba moli równa się początkowej liczbie moli kwasu $n_{\text{HCO}_3^-} = n_k^o$. Jony HCO_3^- ulegają dysocjacji i hydrolizie i te dwie reakcje, oraz K_2 i druga stała hydrolizy (K_1), decydują o pH roztworu, które liczymy według (7)

$$\text{pH}_{\text{IPR}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2}(6,4 + 10,2) = 8,3 \quad (7)$$

175% zobojętnienia oznacza, że do n_k^o moli kwasu dodaliśmy zasady w ilości $n_z = 1,75 n_k^o$, czyli $n_z = (n_k^o + 0,75 n_k^o)$, przy czym $n_z = n_k^o$ zostało zużyte na osiągnięcie I PR (przeprowadzenie całego H_2CO_3 do HCO_3^-), a dalsza część $n_z = 0,75 n_k^o$ została zużyta na reakcję (4.2.) – zobojętnienia części ($0,75 n_{\text{HCO}_3^-}$) HCO_3^- do CO_3^{2-} . W roztworze mamy zatem bufor $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ w ilości $n_{\text{HCO}_3^-} = 0,25 n_k^o$ i $n_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,75 n_k^o$. Równowagę pomiędzy jonami opisuje reakcja (2) i stała K_2 , stąd:

$$\text{pH}_{175\%} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \text{p}K_2 - \lg \frac{n_{\text{HCO}_3^-}}{n_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (8)$$

i ostatecznie:

$$\text{pH}_{175\%} = \text{p}K_2 - \lg \frac{0,25n_k^o}{0,75n_k^o} = \text{p}K_2 - \lg \frac{1}{3} = 10,2 + 0,48 = 10,68 \quad (9)$$

200% zobojętnienia oznacza osiągnięcie II PR w wyniku dodania zasady w ilości dwukrotnie większej w stosunku do początkowej ilości kwasu $n_z = 2 n_k^o$. Ta ilość pozwala na zobojętnienie całego kwasu do wodorowęglanu i następnie do węglanu. Liczba moli otrzymanego CO_3^{2-} jest równa początkowej ilości moli kwasu $n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_k^o$. Węglan hydrolizuje (reakcja 3) i ta reakcja ze stałą hydrolizy K_{h1} decyduje o pH roztworu (zależność 10).

$$\text{pH}_{\text{II PR}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_2 + \lg c_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (10)$$

Ponieważ w tym przypadku:

$$c_s = c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{V_{\text{calc}}} = \frac{n_k^o}{V_k + V_z}, \text{ a objętość zasady, } V_z \text{ jest równa: } V_z = \frac{n_z}{c_z} = \frac{2n_k^o}{c_z}$$

więc stężenia obojętnej soli (węglanu) możemy obliczyć jako:

$$c_s = c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_k^o}{V_k + \frac{2n_k^o}{c_z}} = \frac{V_k \cdot c_k}{V_k + \frac{2V_k \cdot c_k}{c_z}} = \frac{c_k}{1 + \frac{2c_k}{c_z}} = \frac{0,12}{1 + \frac{2 \cdot 0,12}{0,15}} = \frac{0,12}{2,6} = 0,04615 \text{ mol/dm}^3$$

Ostatecznie mamy:

$$\text{pH}_{\text{IPR}} = \frac{1}{2}(14 + 10,2 + \lg(0,04615)) = 11,43$$

Obliczona wartość $\text{pH}_{\text{II PR}}$ jest wartością przybliżoną, ze względu na znaczną hydrolizę jonu CO_3^{2-} .

Ad.3. Przybliżony stopień hydrolizy. Zgodnie z definicją stopnia hydrolizy (reakcja 3) mamy:

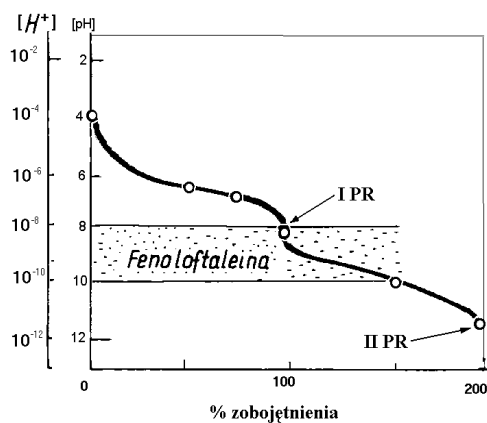
$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ hyd.}}}{n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ calc.}}} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{n_k^o} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_s} \cdot 100\%$$

Ponieważ $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,43 = 2,57$, więc $c_{\text{OH}^-} = 0,0027$

Zatem biorąc c_s obliczoną w punkcie poprzednim mamy:

$$\alpha \cong \frac{0,0027}{0,04615} \cdot 100\% = 0,059 \cdot 100\% \approx 6\%$$

Ad.4. Krzywa miareczkowania przedstawiona jest na rys. 4.1. Na rysunku poza punktami obliczonymi w zadaniu zaznaczono pH przy 50% i 150% przereagowania, które wynoszą $\text{pH}_{50\%} = pK_1$, $\text{pH}_{150\%} = pK_2$. Dla wyznaczenia I PR odpowiednimi wskaźnikami są fenoloftaleina i błękit tymolowy.

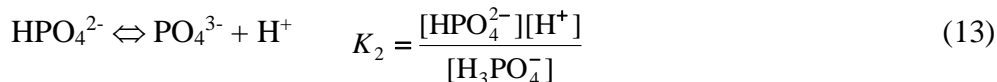
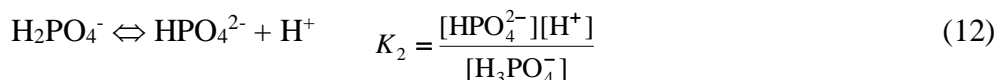
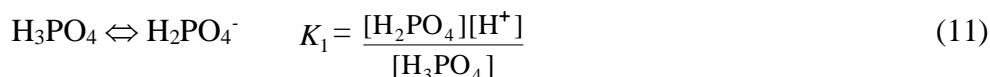


Krzywa miareczkowania kwasu węglowego mocną zasadą.

Przykład 2.

Obliczyć pH, gdy do 2 litrów 9% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $1,08 \text{ g/cm}^3$ dodano 150 g KOH. $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Zobojętnianie kwasu fosforowego przebiega trójstopniowo, podobnie jak jego dysocjacja (wzory 11-13). Aby obliczyć pH roztworu należy ustalić skład roztworu i stosunek ilościowy kwasu i zasady, w momencie zakończenia reakcji zobojętnienia.



Dodawana zasada OH^- zobojętnia H^+ powstałe w dysocjacji uruchamiając kolejne jej stopnie, aż do wyczerpania jonów OH^- . Ponieważ początkowa liczba moli kwasu wynosi:

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^o = \frac{m}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M} = \frac{2 \cdot 10^2 \cdot 1,08 \cdot 0,09}{98} = 1,9837 \text{ mol}$$

a liczba moli dodanej zasady jest:

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m}{M_{\text{KOH}}} = \frac{150}{56} = 2,6786 \text{ mol}$$

zatem reakcja zatrzyma się na drugim stopniu dysocjacji ponieważ $n^o_k < n_z < 2 n^o_k$.

Dzieląc zasadę na dwie części n'_z i n''_z wchodzące w reakcje z H^+ z pierwszego i drugiego stopnia dysocjacji i uwzględniając, że $n_z = n^o_k$ mamy:

$$n_z = n'_z + n''_z = n^o_k + n''_z$$

$$n_z = 2,6786 = 1,9837 + (2,6786 - 1,9837) = 1,9837 + 0,6949$$

czyli: $n'_z = 1,9837$ moli OH^- spowodowało przejście całego H_3PO_4 w H_2PO_4^-

$$n''_z = 0,6949 \text{ moli } \text{OH}^- \text{ spowodowało przejście } 0,6949 \text{ mola } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ w } \text{HPO}_4^{2-}$$

Pozostało $(1,9837 - 0,6949) = 1,2888$ mola H_2PO_4^- .

Mamy więc roztwór buforowy $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Równowagę pomiędzy jonami opisuje stała K_2 i dlatego pH liczymy w oparciu o (12).

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_k}{c_s} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

Zastępując stosunek stężeń jonów stosunkiem liczby moli odpowiednich jonów i biorąc $\text{p}K_2 = 7,22$ mamy:

$$\text{pH} = 7,22 - \lg \frac{1,2888}{0,6949} = 7,22 - 0,27 = 6,95$$

Zadanie 3.

Obliczyć pH 0,085 mol/l roztworu Na_2CO_3 , oraz jego przybliżony stopień hydrolizy. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH = 11,52, $\alpha \cong 4\%$.

Zadanie 4.

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 0,085 mol/l HCO_3^- oraz 0,65 mol/l CO_3^{2-} . $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH = 11,11

Zadanie 5.

Miareczkowano roztwór H_3PO_4 o stężeniu 3 mol/l roztworem KOH o stężeniu 3 mol/l. Narysować krzywą miareczkowania z naniesionymi na osie skalami liczbowymi: $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=3 \cdot 10^{-13}$. Przeprowadzić krzywą przez obliczone punkty pH początkowe, pK_1 , IPR, pK_2 , IIPR, pK_3 i IIIPR.

**Odp. pH₀=0,81; pH_{IPR}=4,63
pH_{IIPR}=9,84; pH_{IIIPR}=13,20**

Zadanie 6.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą do 2 litrów 25 cm³ 74% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,57 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć, jak zmieni się pH, jeżeli do otrzymanego roztworu doda się 17 g KOH. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH=1,47; $\Delta\text{pH}=9,21$

Zadanie 7.

Obliczyć pH początkowe, pH w pierwszym punkcie równoważnikowym i ilość mililitrów titranta potrzebną do zmiareczkowania 40 cm³ 2,2% (m/m) H_3PO_4 za pomocą 0,4% (m/m) KOH. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH₀ = 1,37; pH_{I PR} = 4,63; V_{KOH} = 377 cm³; pH_k = 12,32

Zadanie 8.

Obliczyć pH 2% (m/m) roztworu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$. $K_1=6,6 \cdot 10^{-10}$.
UWAGA: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaBO}_2 + 2\text{HBO}_2$ (reakcja uproszczona dla obliczenia pH).

Odp. pH = 9,18

Zadanie 9.

Obliczyć pH roztworu, jeżeli do 400 cm³ 0,9% (m/m) NaOH o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ dodano 8,76 g kwasu wersenowego. $pK_1=2,07$; $pK_2=2,75$; $pK_3=6,24$; $pK_4=10,34$.

Odp. pH = 8,29

Zadanie 10.

Obliczyć pH początkowe i w ostatnim punkcie równoważnikowym przy miareczkowaniu 50 cm³ 3% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ roztworem 0,5 mol/l KOH. Narysować krzywą miareczkowania. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=6 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH₀ = 1,31; pH_{PR}=12,63

Zadanie 11.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą 220 cm³ 18% (m/m) KH_2PO_4 o gęstości $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ do 700 cm³. $K_1=7 \cdot 10^{-3}$, $K_2=5 \cdot 10^{-8}$, $K_3=3 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 4,73

Zadanie 12.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą 300 cm³ 9% (m/m) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o gęstości $\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$ do 800 cm³. $K_1=6 \cdot 10^{-2}$, $K_2=7 \cdot 10^{-5}$.

Odp. pH = 0,81

Zadanie 13.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą, 50 cm³ 70% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,5 \text{ g/cm}^3$ do 2 litrów. $pK_1=2,1$; $pK_2=7,2$; $pK_3=12,1$.

Odp. pH = 1,34

Zadanie 14.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą, 150 cm³ 3,7% (m/m) roztworu bezwodnego wersenianu disodowego o gęstości $\rho=1,05$ g/cm³ do 400 cm³ ($\rho=1$ g/cm³). $K_1=8,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2=1,8 \cdot 10^{-3}$, $K_3=5,6 \cdot 10^{-7}$, $K_4=4,6 \cdot 10^{-11}$. **Odp. pH = 4,5**

Zadanie 15.

Obliczyć pH 1% (m/m) kwasu borowego, jeżeli $\rho=1$ g/cm³, $K_1=6,2 \cdot 10^{-10}$, $K_2=2 \cdot 10^{-12}$.

Odp. pH = 5,00

Zadanie 16.

Obliczyć pH początkowe, pH w pierwszym punkcie równoważnikowym i ilość mililitrów titranta zużytą przy miareczkowaniu 40 cm³ 2,2% (m/m) H₃PO₄ za pomocą 0,4% (m/m) KOH. Gęstość roztworów przyjąć $\rho=1$ g/cm³. Narysować krzywą miareczkowania. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH₀ = 1,37; pH_{I PR} = 4,63; V_{KOH} = 377,1 cm³**

Zadanie 17.

Obliczyć pH 3,4% (m/m) roztworu H₃PO₄. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=6 \cdot 10^{-8}$, $K_3=5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 1,27**

Zadanie 18.

Obliczyć pH początkowe 15% (m/m) H₃PO₄ o gęstości $\rho=1,09$ g/cm³ oraz ilość mililitrów 9% (m/m) NaOH o gęstości $\rho=1,10$ g/cm³ jaką trzeba dodać do 250 cm³ substratu, aby go zobojętnić w 40%. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$, $K_2=7 \cdot 10^{-8}$, $K_3=5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH₀ = 0,94; pH_{końcowe} = 1,92; V = 67,40 cm³

MIARECZKOWANIE SOLI SŁABEGO KWASU MOCNYM KWASEM

Duże znaczenie praktyczne ma miareczkowanie węglanu mocnym kwasem. Jak wspomniano w rozdziale poprzednim węglan hydrolizuje dwustopniowo, wzory (3) i (4). Gdy miareczkujemy węglan kwasem, jony H^+ zobojętniają OH^- z I stopnia hydrolizy. Po osiągnięciu punktu równoważności, który odpowiada przejściu węglanu CO_3^{2-} w kwaśny węglan następuje „uruchomienie” drugiego stopnia hydrolizy. Drugi punkt równoważności odpowiada przejściu kwaśnego węglanu w kwas węglowy.

Przykład 1.

Obliczyć pH, gdy do 600 cm^3 13% (m/m) Na_2CO_3 o gęstości $\rho=1,14\text{ g/cm}^3$, dodano 600 cm^3 0,15 mol/l HCl. Obliczyć: 1) % zobojętnienia i pH po dodaniu HCl, oraz 2) pH przy 100%, 185%, 200% zobojętnienia. Narysować krzywą miareczkowania, dobrać wskaźniki. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

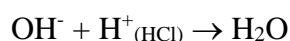
Ad.1. Aby obliczyć pH roztworu należy ustalić skład roztworu po reakcji. Ponieważ początkowa liczba moli węglanu wynosi:

$$n_{Na_2CO_3}^o = \frac{m}{M_{Na_2CO_3}} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M} = \frac{0,600 \cdot 1,14 \cdot 13}{106} = 0,8389\text{ mol}$$

a liczba moli dodanego HCl jest równa:

$$n_{HCl} = V \cdot c = 0,600 \cdot 0,15 = 0,09\text{ mol}$$

więc wobec tego, że $n_{H^+} < n_{Na_2CO_3}^o$ reakcja zatrzyma się przed I PR:



Ilość utworzonego kwaśnego węglanu jest równa ilości dodanego kwasu, $n_{HCO_3^-} = 0,09\text{ mol}$,

czyli % zobojętnienia wynosi: $\frac{n_{CO_3^{2-}} \text{zoboj.}}{n_{CO_3^{2-}} \text{calk.}} \cdot 100\% = \frac{0,09}{0,8389} \cdot 100\% = 10,73\%$

Węglanu pozostanie: $n_{CO_3^{2-}} = 0,8389 - 0,09 = 0,7489\text{ mol}$

Otrzymany po reakcji roztwór jest buforem CO_3^{2-}/HCO_3^- . Równowagę pomiędzy jonami opisuje reakcja (3), albo drugi stopień dysocjacji kwasu węglowego (2) ze stałą K_2 , stąd pH roztworu obliczymy jako:

$$pH = pK_2 - \lg \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{CO_3^{2-}}} \quad pH = 10,30 - \lg \frac{0,09}{0,7489} = 11,22$$

Ad.2. pH dla różnych % zobojętnienia węglanu. 100% zobojętnienia (I PR) oznacza przejście całego węglanu w kwaśny węglan HCO_3^- , którego pH wyniesie zgodnie z (7):

$$\text{pH}_{100\%} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad \text{pH}_{100\%} = \frac{1}{2}(6,4 + 10,3) = 8,35$$

185% zobojętnienia oznacza, że ilość dodanego kwasu jest równa $1,85 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}^o$, co daje przejście całego CO_3^{2-} w HCO_3^- , uruchomienie II stopnia hydrolizy reakcji (4) i przejście 85% HCO_3^- w kwas H_2CO_3 . Roztwór jest więc teraz buforem $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, który zawiera:

$$n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,85 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}^o = 0,85 \cdot 0,8389 \text{ mol}$$

oraz:

$$n_{\text{HCO}_3^-} = 0,15 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}^o = 0,15 \cdot 0,8389 \text{ mol}$$

Równowagę pomiędzy jonami opisuje reakcja (4) (K_{h_2}) albo reakcja dysocjacji H_2CO_3 (1) na pierwszym stopniu (K_1), więc:

$$\text{pH}_{185\%} = pK_1 - \lg \frac{c_k}{c_s} = pK_1 - \lg \frac{0,85 \cdot 0,8389}{0,15 \cdot 0,8389} = 6,4 - \lg \frac{0,85}{0,15} = 5,65$$

200% zobojętnienia oznacza przejście całego węglanu w kwas węglowy, zatem pH będzie:

$$\text{pH}_{200\%} = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg c_{\text{H}_2\text{CO}_3})$$

Stężenie kwasu można obliczyć biorąc: $c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{calc}}}$

Liczba moli dodanego HCl dla osiągnięcia II PR (200%) musi być dwukrotnie większa w stosunku do $n_{\text{CO}_3^{2-}}^o$, czyli:

$$n_{\text{HCl}} = 2 \cdot n_{\text{CO}_3^{2-}}^o = 2 \cdot 0,8389 = 1,6778 \text{ mol}$$

zatem:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{1,6778}{0,15} = 11,185 \text{ dm}^3,$$

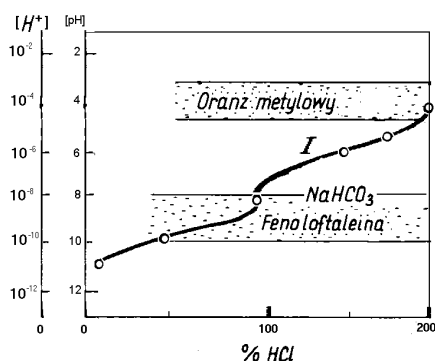
więc:

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{0,8389}{0,6 + 11,185} = \frac{0,8389}{11,785} = 0,07118 \text{ mol/dm}^3$$

ostatecznie:

$$\text{pH}_{200\%} = \frac{1}{2}(6,40 - \lg 0,07118) = 3,77$$

Ad.3. Krzywa miareczkowania węglanu przedstawiona jest na rys. 5.1. Na wykresie zaznaczono dodatkowo pH odpowiadające 50% i 150% zobojętnienia, które są równe $\text{pH}_{50\%} = pK_1$; $\text{pH}_{150\%} = pK_2$. Punkty równoważności odpowiadające przejściom kolejno: I PR $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$, II PR $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, można wykryć dodając fenoloftaleinę (odbarwienie roztworu) i oranż metylowy (przejście barwy żółtej w cebulową).



Krzywa miareczkowania węglanu sodu mocnym kwasem.

Zadanie 2.

Dwie 20 cm³ próbki zawierające mieszaniny węglanu i wodorowęglanu miareczkowano HCl o stężeniu 0,1 mol/l. Określić skład próbek i pH, jeżeli objętości HCl zużyte przy miareczkowaniu wynosiły odpowiednio: dla próbki pierwszej: 4,2 cm³ do I punktu równoważności, 10,5 cm³ do II punktu równoważności, a dla próbki drugiej znaleziono jeden punkt równoważności przy $V_{\text{HCl}} = 7,3 \text{ cm}^3$. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

Odp. 1 pr.: $n_{\text{CO}_3^{2-}} = 42$; mmoli $n_{\text{HCO}_3^-} = 63$ mmoli; pH=10,12

Odp. 2 pr.: $n_{\text{HCO}_3^-} = 73$ mmoli; pH=8,35

Zadanie 3.

Miareczkowano Na₂CO₃ o stężeniu 0,1 mol/l kwasem siarkowym H₂SO₄ o stężeniu 0,1 mol/l. Narysować krzywą miareczkowania zaznaczając pH początkowe i końcowe. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH₀=11,65; pH_{I PR}= 3,85

Zadanie 4.

Obliczyć pH₀ początkowe, pH w pierwszym punkcie równoważności i użytą ilość cm³ titranta przy miareczkowaniu 40 cm³ 1,1% (m/m) Na₂CO₃ za pomocą 0,3% (m/m) HCl. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$. Narysować krzywą miareczkowania.

Odp. pH₀ = 11,62; pH_{I PR} = 8,31; $V_{\text{HCl}} = 101 \text{ cm}^3$; pH_k = 3,79

Zadanie 5.

Obliczyć procentową zawartość Na₂CO₃ w mieszaninie zawierającej NaOH w próbce o masie 0,2 g, jeżeli przy miareczkowaniu względem fenoloftaleiny zużyto 30 cm³ 0,35% (m/m) HCl, a następnie 4 cm³ tegoż kwasu przy dalszym miareczkowaniu wobec oranżu metylowego.

Odp. % Na₂CO₃ = 20,33%; % NaOH = 49,86%

Zadanie 6.

Obliczyć procentową zawartość KHCO₃ i K₂CO₃ w próbce o masie 0,7 g, jeżeli przy miareczkowaniu względem fenoloftaleiny zużyto 12 cm³ 0,45% (m/m) HCl, a przy dalszym miareczkowaniu wobec oranżu metylowego zużyto 48 cm³ tegoż kwasu.

Odp. % K₂CO₃ = 29,16%; % KHCO₃ = 63,41%

Zadanie 7.

Obliczyć pH początkowe i pH w ostatnim punkcie równoważności przy miareczkowaniu 50 cm³ roztworu 0,9% (m/m) Na₂CO₃ roztworem 0,06 mol/l HCl. $K_1=4 \cdot 10^{-7}$; $K_2=5 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH₀ = 11,61; pH_{PR} = 4,03

Zadanie 5.8.

Obliczyć pH po dodaniu 75% (m/m) całkowitej ilości titranta i pH w ostatnim punkcie równoważności oraz narysować krzywą miareczkowania 100 cm³ roztworu 2% (m/m) Na₃PO₄ roztworem 1% (m/m) HClO₄. Przyjąć gęstość roztworów $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. $K_1=9 \cdot 10^{-3}$; $K_2=8 \cdot 10^{-8}$, $K_3=4 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH_{75%} = 11,92; pH_{PR} = 1,82

Zadanie 9.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą do 100 cm³ 60 cm³ 11% (m/m) Na₃PO₄ o gęstości $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$. $K_1=7 \cdot 10^{-3}$; $K_2=5 \cdot 10^{-8}$, $K_3=3 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 13,08

Zadanie 10.

Obliczyć pH początkowe 19% (m/m) roztworu Na₃PO₄ o gęstości $\rho = 1,22 \text{ g/cm}^3$, oraz ilość mililitrów 14% (m/m) HCl o gęstości $\rho = 1,07 \text{ g/cm}^3$ jaką trzeba dodać do 350 cm³ kwasu, aby go zobojętnić w 40% (m/m) i obliczyć pH po dodaniu zasady. Napisać reakcje i narysować krzywą miareczkowania. $K_1=8 \cdot 10^{-3}$; $K_2=5 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH₀ = 13,23; pH = 4,03; V = 48,2

Zadanie 5.11.

Narysować krzywą miareczkowania 50 cm³ 5% (m/m) Na₂CO₃ o gęstości $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ roztworem 10% (m/m) HCl o gęstości $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć pH początkowe i w I punkcie równoważności. $K_1=6 \cdot 10^{-7}$; $K_2=4 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH₀ = 12,04; pH_{IPR} = 8,31

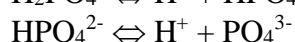
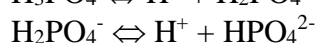
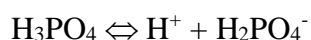
ZADANIA PRZYKŁADOWE Z WYBRANYCH ZAGADNIĘĆ

OBLICZENIA pH NA PODSTAWIE STOPNIA PRZEREAGOWANIA

Przykład 1.

Obliczyć pH początkowe, pH po dodaniu 86% i 186% całkowitej ilości titranta potrzebnej, aby doprowadzić do końca reakcję miareczkowania 25 cm³ 0,5 mol/l H₃PO₄ roztworem 1,0 mol/l NaOH. Obliczyć pH w drugim i ostatnim punkcie równoważności. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-13}$. 100% zobojętnienia oznacza osiągnięcie pierwszego PR.

Kwas fosforowy dysocjuje trójstopniowo, ze stałymi K_1 , K_2 , K_3 .



pH początkowe liczymy z pierwszego stopnia dysocjacji (porównaj wzór 4.5.)

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg c_k); \quad \text{pH}_0 = \frac{1}{2}(2,097 - \lg 0,5) = 1,2$$

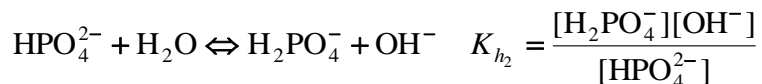
Zobojętnienie w 86% oznacza, że miareczkowanie przerwano przed I PR, przy czym 86% kwasu przeszło w fosforan H_2PO_4^- a 14% nie przereagowało. Roztwór jest buforem $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, równowagę pomiędzy jonami opisuje stała K_1 , zatem:

$$\text{pH}_{86\%} = pK_1 - \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = pK_1 - \lg \frac{14}{86} = 2,89$$

Zobojętnienie w 186% oznacza, że miareczkowanie przerwano pomiędzy I PR, II PR. Roztwór jest buforem $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, o stosunku liczby moli $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}/n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 14/86$. Równowagę pomiędzy jonami opisuje II stopień dysocjacji i stała K_2 , zatem:

$$\text{pH}_{186\%} = pK_2 - \lg \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}; \quad \text{pH}_{186\%} = 7,222 - \lg \frac{14}{86} = 8,01$$

II punkt równoważności oznacza, że ilość dodanej zasady jest dwukrotnie większa w stosunku do początkowej ilości kwasu. H_3PO_4 został zobojętniony do H_3PO_4^- a następnie do HPO_4^{2-} . Jony te mogą dysocjować (K_3) i hydrolizować według równania:



Wobec zależności $K_{h_2} \cdot K_2 = K_w$, równania dysocjacji i hydrolizy można uwzględnić biorąc K_3 i K_2 (porównaj 4.7.), mamy zatem:

$$\text{pH}_{\text{II PR}} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7,22 + 12,40) = 9,81$$

III punkt równoważności oznacza przejście całego kwasu w fosforan obojętny Na_3PO_4 . Główną reakcją jest hydroliza jonu PO_4^{3-} , którą charakteryzuje stała K_{h_1} (albo K_3). W związku z tym pH można obliczyć jako (porównaj 4.9. i 2.14):

$$\text{pH}_{\text{III PR}} = \frac{1}{2}(pK_w + pK_3 + \lg c_s)$$

Stężenie soli jest dane przez:

$$c_s = \frac{n_s}{V_{\text{calc}}}, \text{ przy czym } n_s = n_k^0;$$

Liczba moli dodanej zasady jest równa:

$$n_{\text{NaOH}} = 3 \cdot n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0 = 3 \cdot 0,025 \cdot 0,5 = 0,0375 \text{ mol}$$

Zatem:

$$V_z = \frac{n}{c_z} = \frac{0,0375}{1} = 0,0375 \text{ dm}^3$$

więc:

$$V_{\text{calc}} = V_k + V_z = 0,025 + 0,0375 = 0,0625 \text{ dm}^3$$

czyli ostatecznie:

$$\text{pH}_{\text{III PR}} = \frac{1}{2}(14 + 12,40 + \lg \frac{0,0125}{0,0625}) = 12,85$$

Zadanie 2.

Miareczkowano 1,5% (m/m) roztwór $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ roztworem 0,5% (m/m) KOH o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć pH po dodaniu 75% titranta i w ostatnim punkcie równoważności. $K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-5}$. **Odp. $\text{pH}_{75\%} = 1,63$; $\text{pH}_{\text{II PR}} = 8,42$**

Zadanie 3.

Miareczkowano 0,9% (m/m) K_2CO_3 roztworem 0,3% (m/m) HCl. Obliczyć pH po dodaniu 75%, 175% titranta oraz w ostatnim punkcie równoważności. Gęstość roztworów $\rho=1 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-11}$. **Odp. $\text{pH}_{75\%} = 10,04$; $\text{pH}_{\text{II PR}} = 3,91$**

Zadanie 4.

Obliczyć pH początkowe roztworu, ilość w mililitrach oraz reagenta potrzebną do zobojętnienia 40% substratu i obliczyć pH po dodaniu reagenta oraz napisać reakcje i narysować krzywe miareczkowania dla 250 cm^3 15% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$, który jest zobojętniany 9% (m/m) NaOH o gęstości $\rho=1,1 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. $\text{pH}_0 = 0,94$; $\text{pH} = 1,92$; $V_{\text{NaOH}} = 67,39 \text{ cm}^3$**

Zadanie 5.

Obliczyć pH początkowe i pH po 75% zobojętnienia 330 cm^3 24% (m/m) NH_3 aq o gęstości $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$ roztworem 29% (m/m) H_2SO_4 o gęstości $\rho=1,21 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć ilość zużytego kwasu, oraz narysować krzywą miareczkowania. $K_z = 1,6 \cdot 10^{-5}$. **Odp. $\text{pH}_0 = 12,15$; $\text{pH} = 9,38$; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 444 \text{ cm}^3$**

Zadanie 6.

Miareczkowano 450 cm^3 3% (m/m) roztworu dwuwodnego wersenianu dwusodowego o gęstości $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ roztworem 7% (m/m) NaOH o gęstości $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć pH początkowe roztworu, ilość reagenta potrzebną do zobojętnienia 75% substratu i obliczyć pH po dodaniu reagenta. Napisać reakcje i narysować krzywą miareczkowania. $K_1 = 9 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-11}$. **Odp. $\text{pH}_0 = 4,46$; $\text{pH} = 6,70$; $V_{\text{NaOH}} = 14,4 \text{ cm}^3$**

Zadanie 6.1.7.

Obliczyć pH początkowe roztworu, ilość w mililitrach reagenta potrzebną do zobojętnienia 75% substratu i pH po dodaniu reagenta przy miareczkowaniu: A) 250 cm^3 11,6% (m/m) Na_2CO_3 ($\rho=1,12 \text{ g/cm}^3$; $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$) roztworem 8% (m/m) HClO_4 ($\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$); B) 120 cm^3 16% (m/m) KH_2PO_4 ($\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$; $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$) roztworem 17% (m/m) KOH ($\rho=1,15 \text{ g/cm}^3$).

Odp. A) $\text{pH}_0 = 12,15$; $\text{pH} = 9,74$; $V_{\text{HClO}_4} = 274,9 \text{ cm}^3$

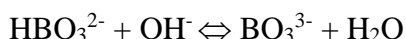
B) $\text{pH}_0 = 4,63$; $\text{pH} = 7,63$; $V_{\text{KOH}} = 33,06 \text{ cm}^3$

PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW O OKREŚLONYM pH

Przykład 1.

Obliczyć ile gramów NaOH należy dodać do 0,2 litrów 3% (*m/m*) roztworu borowego H_3BO_3 o gęstości $\rho=1\text{g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=9$, $K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$.

H_3BO_3 będzie zobojętniany trójstopniowo:



W zależności od ilości dodanego NaOH można otrzymać jeden z trzech buforów $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$; $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{HBO}_3^{2-}$; $\text{HBO}_3^{2-}/\text{BO}_3^{3-}$. Jednak praktyczne znaczenie ma tylko pierwszy z nich, bo H_2BO_3^- i HBO_3^{2-} są tak słabymi kwasami, że ich sole są w bardzo dużym stopniu zhydrolizowane, co jest przyczyną zbyt słabego działania buforującego. Aby wiedzieć, który z buforów może dać $\text{pH}=9$, trzeba obliczyć pH kolejnych PR.

$$\text{pH}_{\text{I PR}} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(9,097 + 12,699) = 10,898$$

Ponieważ $\text{pH}_{\text{I PR}} > 9$, więc ilość dodanego NaOH musi być taka, żeby reakcja zatrzymała się przed I PR. Jest to pierwszy obszar buforowy, gdzie równowagę opisuje K_1 , więc dla tego obszaru pH dane jest wzorem:

$$\text{pH} = pK_1 - \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}} \quad \text{lub} \quad \text{pH} = pK_1 - \lg \frac{n_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{n_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}$$

Stosunek liczby moli jonów w żądanym buforze będzie:

$$\lg \frac{n_k}{n_s} = pK_1 - \text{pH} = 9,097 - 9 \cong 0,1; \quad \frac{n_k}{n_s} = 1,259$$

Ponieważ liczba moli pozostałego kwasu H_3BO_3 i utworzonej soli H_2BO_3^- w sumie muszą się równać początkowej liczbie moli kwasu, więc mamy:

$$n_s + n_k = n_k^o,$$

uwzględniając z poprzedniego równania, że $n_k = 1,259 \cdot n_s$ można napisać:

$$n_s + 1,259 n_s = n_k^o,$$

czyli liczba moli soli, która jest równa liczbie moli dodanej zasady wyniesie:

$$n_s = n_{\text{NaOH}} = \frac{n_k^o}{2,259}$$

Podstawiając dane liczbowe otrzymamy:

$$n_k^o = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{H}_3\text{BO}_3}} = \frac{0,2 \cdot 10^3 \cdot 0,03}{62} = 0,09677 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0,09677}{2,259} = 0,04284 \text{ mol}$$

zatem masa dodanej zasady powinna być równa:

$$\text{czyli } m_{\text{NaOH}} = n \cdot M = 0,04284 \cdot 40 = 1,7136 \text{ g}$$

Przykład 2.

Obliczyć ile gramów NaOH należy dodać do 0,2 litra 3% (m/m) roztworu NaH_2PO_4 o gęstości $\rho=1\text{g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór buforowy o $\text{pH}=9$, $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Musimy ustalić, któremu z roztworów buforowych odpowiada $\text{pH}=9$. W tym celu obliczymy pH dla kolejnych punktów równoważności.

pH w I punkcie równoważności i pH w II punkcie równoważności będą:

$$\text{pH}_{\text{I PR}} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,097 + 7,155) = 4,626$$

$$\text{pH}_{\text{II PR}} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7,155 + 12,301) = 9,728$$

Obliczone wartości pokazują, że:

$$\text{pH}_{\text{I PR}} < \text{pH}=9 < \text{pH}_{\text{II PR}}$$

A więc reakcja zobojętnienia musi się zatrzymać przed II punktem równoważności.

Roztwór będzie zawierał jony H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} , dla tego roztworu pH będzie:

$$\text{pH} = pK_2 - \lg \frac{c_k}{c_s} ; \quad \lg \frac{c_k}{c_s} = pK_2 - \text{pH} = 7,155 - 9 = -1,875$$

więc:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{c_k}{c_s} = 0,01429 ; \quad n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0,01429 \cdot n_{\text{HPO}_4^{2-}}$$

Ponieważ $n_{\text{HPO}_4^{2-}} = n_{\text{NaOH dodanego}}$, a z drugiej strony suma moli kwasu i soli ($n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + n_{\text{HPO}_4^{2-}}$)

w buforze musi być równa początkowej liczbie moli kwasu, czyli $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^o$, więc mamy:

$$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^o = n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0,01429 \cdot n_{\text{HPO}_4^{2-}} + n_{\text{HPO}_4^{2-}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^o}{1,01429}$$

Podstawiając dane otrzymujemy:

$$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^o = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}} = \frac{0,2 \cdot 10 \cdot 3}{120} = 0,05 \text{ mol}$$

Ostatecznie:

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = \frac{0,05}{1,01429} \cdot 40 = 1,9718 \text{ g}$$

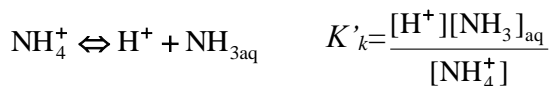
Przykład 3.

Ile cm^3 roztworu 24% (m/m) $\text{NH}_{3\text{aq}}$ o gęstości $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 500 cm^3 roztworu HNO_3 o stężeniu 3 mol/l , aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=10$, $K'_k = 2,5 \cdot 10^{-10}$.

Dodany amoniak musi pozostać w pewnym nadmiarze po związaniu H^+ w reakcji:



Równowagę opisuje stała zasadowa lub stała kwasowa (stała reakcji dysocjacji kwasu NH_4^+ sprzężonego z zasadą $\text{NH}_{3\text{aq}}$).



pH buforu można obliczyć z równania

$$\text{pH} = \text{p}K'_k + \lg \frac{[\text{NH}_{3\text{aq}}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Stąd stosunek zasady do soli po reakcji wynosi:

$$\lg \frac{[\text{NH}_{3\text{aq}}]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \text{p}K'_k = 10 - 9,602 = 0,398,$$

$$\text{czyli } \frac{n_z}{n_s} = \frac{[\text{NH}_{3\text{aq}}]}{[\text{NH}_4^+]} = 2,5 \quad n_z = 2,5n_s$$

Ponieważ liczba moli powstałej soli $n_{\text{NH}_4^+}$ równa jest liczbie moli kwasu n_{HNO_3} :

$$n_s = n_{\text{HNO}_3} = v \cdot c = 0,5 \cdot 3 = 1,5 \text{ moli}$$

a liczba moli dodanego amoniaku jest sumą części, która przereagowała z kwasem i tej części, która pozostała w roztworze, więc liczba moli dodanej zasady wynosi:

$$n_{\text{NH}_3\text{dodane}} = n_z + n_s = 2,5n_s + n_s = 3,5n_s$$

$$n_{\text{NH}_3\text{dodane}} = n_{\text{HNO}_3} \cdot 3,5 = 1,5 \cdot 3,5 = 5,25$$

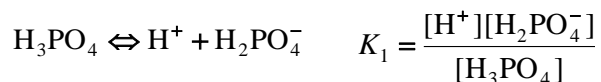
czyli objętość dodanego amoniaku musi być równa

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3}}{\rho \cdot \% (m/m)} = \frac{5,25 \cdot 17}{0,91 \cdot 0,24} = 408,65 \text{ ml}$$

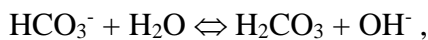
Przykład 4.

Obliczyć, ile należy dodać gramów Na_2CO_3 do 300 cm^3 5% (m/m) H_3PO_4 ($\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$), aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=2$, $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$)

W kwasie fosforowym zachodzi dysocjacja, opisana przez stałą K_1

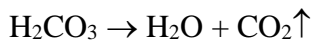


Dodany węglan, hydrolizując, będzie dostarczał jonów OH^- :



które zobojętnią część H^+ z dysocjacji kwasu.

Ze względu na to, że $K_1 (\text{H}_3\text{PO}_4) \gg K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3)$ dysocjacja kwasu węglowego będzie praktycznie cofnięta, nadmiar kwasu węglowego (wynikająca z rozpuszczalności CO_2) zostanie usunięty ze środowiska jako CO_2 :



Obliczmy pH pierwszego punktu równoważności H_3PO_4

$$\text{pH}_{\text{IPR}} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,097 + 7,155) = 4,626$$

Jak widzimy wymagana wartość $\text{pH}=2 < \text{pH}_{\text{IPR}}$ leży w pierwszym obszarze buforowym $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, równowagę między jonami opisuje 1 stopień dysocjacji i stała K_1 , więc:

$$\text{pH} = pK_1 - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

stąd:

$$\lg \frac{c_k}{c_s} = pK_1 - \text{pH} = 2,097 - 2 = 0,097$$

czyli:

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{c_k}{c_s} = 1,25; \quad n_k = 1,25 n_s$$

Ponieważ $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = n_{\text{OH}^- \text{dodanego}}$, a $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0 = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, więc:

$$n_k^0 = n_k + n_s = 1,25 n_s + n_s = 2,25 n_s = 2,25 n_{\text{OH}^-}$$

Początkowa liczba moli kwasu H_3PO_4 jest równa

$$n_k^o = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 100} = \frac{300 \cdot 1,04 \cdot 0,05}{98} = 0,159 \text{ mol}$$

Uwzględniając, że jedna cząsteczka Na_2CO_3 w tej reakcji dostarcza dwu jonów OH^- możemy obliczyć potrzebną masę węglanu:

$$m = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_k^o \cdot 106}{2,25 \cdot 2} = \frac{0,159 \cdot 106}{4,5} = 3,745 \text{ g}$$

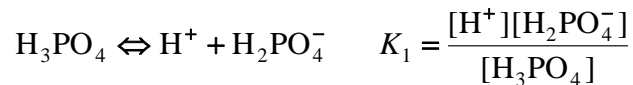
Przykład 5.

Obliczyć, ile należy dodać gramów Na_3PO_4 do 300 cm^3 5% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=4$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$.

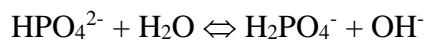
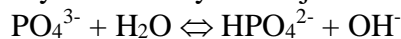
Obliczamy pH_{IPR} :

$$\text{pH}_{\text{IPR}} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,097 + 7,155) = 4,626$$

Zatem ponieważ wymagane $\text{pH}=4 < \text{pH}_{\text{IPR}} = 4,636$ musimy dodać tyle fosforanu, aby równowaga po reakcji ustaliła się w pierwszym obszarze buforowym, przed pierwszym punktem równoważności. Prześledźmy zachodzące reakcje:

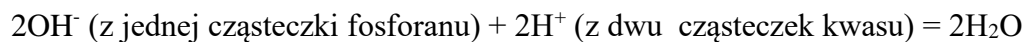


Dodawany fosforan hydrolizuje



w obecności H_3PO_4 nie zachodzi dalsza hydroliza H_2PO_4^- .

Dostarczane z hydrolizy OH^- zobojętniają H^+ z dysocjacji, przy czym:



Dlatego x dodanych moli Na_3PO_4 powoduje powstanie 3x moli H_2PO_4^- i ubytek 2x moli H_3PO_4 .

W pierwszym obszarze buforowym pH liczymy jako:

$$\text{pH} = pK_1 - \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}},$$

więc dla roztworu o $\text{pH}=4$ mamy:

$$\lg \frac{c_k}{c_s} = pK_1 - \text{pH} = 2,097 - 4 = -1,903$$

czyli:

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{c_k}{c_s} = 0,0125; \quad n_k = 0,0125 n_s$$

Przy założeniu, że dodaliśmy x moli Na_3PO_4 , możemy napisać, że:

$$n_k = n_k^0 - 2x$$

$$n_s = 3x$$

wobec tego oraz związku $n_k=0,0125 n_s$, zależność pomiędzy początkową ilością moli H_3PO_4 i dodanego fosforanu Na_3PO_4 jest następująca:

$$n_k^0 - 2x = 0,0125 \cdot 3x$$

Ponieważ początkowa ilość kwasu fosforowego wynosiła:

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0 = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 100} = \frac{300 \cdot 1,04 \cdot 0,05}{98} = 0,159$$

czyli:

$$0,159 - 2x = 0,0125 \cdot 3x; \quad x=0,078$$

Zatem masa dodanego fosforanu będzie równa:

$$m = n \cdot M = 0,078 \cdot 164 = 12,79 \text{ g}$$

Zadanie 6.

Ile roztworu 30% (m/m) HCl o gęstości $\rho=1,15\text{g/cm}^3$ należy dodać do 500 cm^3 3 mol/l hydrazyny N_2H_4 . $K'_k=5 \cdot 10^{-9}$, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=8$. **Odp. $V_{\text{HCl}}=157,9 \text{ cm}^3$**

Zadanie 7.

Ile cm^3 30% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,18 \text{ g/cm}^3$ trzeba dodać do 1,5 litra 2% (m/m) Na_2HPO_4 o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór NaH_2PO_4 . Obliczyć pH początkowe obu roztworów i pH końcowe. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$.

Odp. $V_{\text{H}_3\text{PO}_4}=58,47 \text{ cm}^3$; $\text{pH}_0(\text{H}_3\text{PO}_4)=0,77$; $\text{pH}_0(\text{Na}_2\text{HPO}_3)=9,91$

Zadanie 8.

Obliczyć, ile cm^3 15% (m/m) roztworu NaOH o gęstości $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 10 g kwasu EDTA rozpuszczonego w 1 litrze wody, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=7$. $K_1=1 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-11}$. **Odp. $V_{\text{NaOH}} = 21,75 \text{ cm}^3$**

Zadanie 9.

Obliczyć, ile cm^3 15% (m/m) roztworu NaOH o gęstości $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 12 g As_2O_5 znajdującego się w 400 cm^3 wody, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=13$. $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 8 \cdot 10^{-12}$. **Odp. $V_{\text{NaOH}} = 79,96 \text{ cm}^3$**

Zadanie 10.

Obliczyć, ile cm^3 15% (*m/m*) roztworu NaOH o gęstości $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 30 g dwuwodnego wersenianu III rozpuszczonego w 2 litrach wody, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=12$. $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5 \cdot 10^{-11}$. **Odp. $V_{\text{NaOH}} = 66,94 \text{ cm}^3$**

Zadanie 11.

Obliczyć, ile cm^3 15% (*m/m*) roztworu NaOH o gęstości $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 1,5 litra 9% H_3BO_3 o gęstości $\rho=1,06 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=11$. $K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 3 \cdot 10^{-13}$. **Odp. $V_{\text{NaOH}} = 529 \text{ cm}^3$**

Zadanie 12.

Mając jeden litr 8% (*m/m*) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$ obliczyć, ile trzeba dodać gramów: A) Na_3PO_4 , aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=10$; B) K_2HPO_4 , aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=6$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. A) $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 284 \text{ g}$; B) $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 170 \text{ g}$**

Zadanie 13.

Obliczyć, ile należy dodać gramów A) Na_2CO_3 , B) Li_2O , C) Na_3PO_4 , D) K_2O do 300 cm^3 5% (*m/m*) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór o A) $\text{pH}=2$, B) $\text{pH}=8$, C) $\text{pH}=4$, D) $\text{pH}=10$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$. **Odp. A) 3,735 g, B) 4,480 g, C) 12,812 g, D) 14,987 g**

Zadanie 14.

Obliczyć, ile gramów NaOH należy dodać do 0,2 litra 3% (*m/m*) roztworu o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$, A) H_3PO_4 ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$); B) H_3BO_3 ($K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$); C) NaH_2PO_4 ; D) NaHCO_3 ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$), aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=9$. **Odp. A) 4,86 g, B) 1,71 g, C) 1,97 g, D) 162,4 mg**

Zadanie 15.

Obliczyć, ile gramów KOH należy dodać do 500 cm^3 4% (*m/m*) H_3BO_3 o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór o $\text{pH}=9,1$. ($K_1 = 7,9 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$). **Odp. 9 g**

Zadanie 16.

Obliczyć, ile mililitrów 5% (*m/m*) roztworu ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$), A) NaOH; B) $\text{NH}_3 \text{ aq}$; C) CH_3COOH ; D) HCl, należy dodać do 500 cm^3 3% (*m/m*) roztworu ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$): A) H_3PO_4 ; B) H_2SO_4 ; C) Li_2O ; D) K_2CO_3 , aby otrzymać bufor o pH : A) 6,8; B) 9,7; C) 4,6; D) 10,5. Wartości stałych H_3PO_4 - $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 6 \cdot 10^{-13}$; H_2CO_3 - $K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$; NH_3 - $K_k = 4 \cdot 10^{-10}$; CH_3COOH - $K_k = 1,6 \cdot 10^{-5}$. **Odp. $V_{\text{NaOH}} = 160,2 \text{ cm}^3$; $V_{\text{NH}_3\text{aq}} = 3,17 \text{ l}$; $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,1 \text{ l}$; $V_{\text{HCl}} = 35,13 \text{ cm}^3$**

Zadanie 17.

Obliczyć, ile mililitrów 22,4% (*m/m*) KOH o gęstości $\rho=1,25 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 250 cm^3 2 mol/l HCOOH , aby otrzymać bufor o $\text{pH}=4,4$. $K_k = 1,59 \cdot 10^{-4}$. **Odp. $V_{\text{KOH}} = 79,93 \text{ cm}^3$**

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_k}{c_s} = \text{p}K_2 - \lg \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = 7,097 - \lg 1,55 = 6,91$$

$$\text{pH} = 7,097 - \lg 1,55 = 6,91$$

Przykład 2.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 4% (m/m) NH_4Cl i 5% (m/m) NH_3 aq, gęstości roztworów są równe jedności, $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Po zmieszaniu roztworów ustala się równowaga:



Liczba moli jonów NH_4^+ i liczby moli cząsteczek $\text{NH}_{3\text{aq}}$ po zmieszaniu jest taki sam jak i przed zmieszaniem. Równowagę charakteryzuje stała zasadowa K_z , mamy więc:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_z + \lg \frac{c_z}{c_s}$$

Ponieważ:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)_s}{M_s \cdot 100}; \quad n_{\text{NH}_3\text{aq}} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)_z}{M_z \cdot 100}, \text{ więc}$$

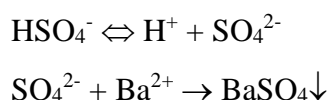
$$\frac{n_z}{n_s} = \frac{\% (m/m)_z \cdot M_s}{\% (m/m)_s \cdot M_z} = \frac{5 \cdot 53,5}{17 \cdot 4} = 3,934$$

i
$$\text{pH} = 14 - 4,745 + \lg 3,934 = 9,85$$

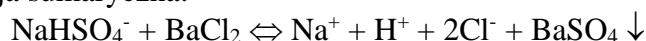
Przykład 3.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 0,2 litra 1,5% (m/m) $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z 0,6 litra 0,625% (m/m) BaCl_2 . $\text{p}K_{\text{HSO}_4^-} = 2$.

W roztworze zachodzą reakcje:



Reakcja sumaryczna:



Sposób liczenia pH zależy od tego, jakie będą ilości kwasów HCl i HSO_4^- po reakcji. Obliczymy więc liczby moli jonów przed i po reakcji.

Początkowe ilości jonów

$$n_{\text{HSO}_4^-} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{NaHSO}_4} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 100} = \frac{200 \cdot 1 \cdot 0,015}{138} = 0,02174 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{600 \cdot 1 \cdot 0,00625}{208} = 0,01803 \text{ mol}$$

Po reakcji liczby jonów wynoszą:

$$n_{\text{HSO}_4^-} = 0,02174 - 0,01803 = 0,00371 \text{ mol},$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,01803 \text{ mol}$$

Ponieważ objętość końcowa jest równa $V_k = 0,2 + 0,6 = 0,8$ litra, więc stężenia wynoszą odpowiednio:

$$c_{\text{HSO}_4^-} = \frac{0,00371}{0,8} = 0,004633 \text{ mol/l}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{0,01803}{0,8} = 0,2254 \text{ mol/l}$$

HCl jest mocnym kwasem, więc cofa dysocjację słabego kwasu HSO_4^- .

Ponadto $c_{\text{HCl}} \gg c_{\text{HSO}_4^-}$, pH liczymy więc pomijając obecność HSO_4^- .

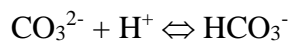
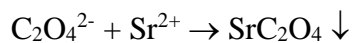
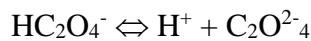
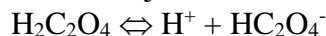
$$\text{pH} = -\lg 0,2254 = 0,65$$

Przykład 4.

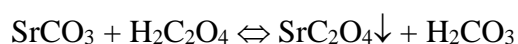
Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 400 mg SrCO_3 z 80 cm³ 0,6% (m/m) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $pK_1 = 1,22$, $pK_2 = 4,3$; H_2CO_3 : $pK_1 = 6,4$, $pK_2 = 10,2$.

W roztworze zachodzą reakcje dysocjacji kwasu szczawowego i wytrącania szczawianu strontu oraz reakcja i tworzenia kwasu węglowego:



Sumarycznie:



Obliczmy stosunki ilościowe pomiędzy substratami:

$$n_{\text{SrCO}_3} = \frac{m}{M} = \frac{400 \cdot 10^{-3}}{148} = 2,703 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 100} = \frac{80 \cdot 0,006}{126} = 0,003810 \text{ mol}$$

Po reakcji ilości kwasów wynoszą:

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,03810 - 0,002703 = 0,001107 \text{ mol}; \quad c = \frac{0,001107}{0,08} = 0,01384 \text{ mol/l}$$

$$n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,002703 \text{ mola}; \quad c = \frac{0,002703}{0,08} = 0,03379 \text{ mol/l}$$

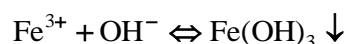
Porównanie wartości stężeń i wartości stałych dysocjacji obu kwasów wskazuje na to, że dysocjację H_2CO_3 w obecności $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ można zaniedbać. O wartości pH decyduje więc kwas szczawiowy.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(K_1 - \lg c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) = \frac{1}{2}(1,22 - \lg 0,01384) = 3,08$$

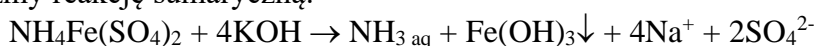
Przykład 5.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 100 cm^3 5% (m/m) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (soli Mohra) z 200 cm^3 1,2% (m/m) KOH $pK_{\text{NH}_3 \text{ aq}} = 4,7$.

W wyniku zmieszania roztworów powstaje słabo zdysocjowany amoniak i wytrąca się nierozpuszczalny osad wodorotlenku żelazowego:



Napiszmy reakcję sumaryczną:



Aby obliczyć pH, trzeba określić stosunki ilościowe pomiędzy substancjami po reakcji. Liczby moli soli Mohra i zasady potasowej wynosiły:

$$n_{\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)}{M_{\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} \cdot 100} = \frac{100 \cdot 1 \cdot 0,05}{482} = 0,01037 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{200 \cdot 1 \cdot 0,012}{56} = 0,04286 \text{ mol}$$

Jak widać, zasada została zużyta w nadmiarze. Po reakcji w roztworze pozostał nadmiar KOH Δn_{OH^-} .

$$\Delta n_{\text{OH}^-} = n_o - 4n_{\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = 0,04286 - 0,04148 = 0,00138 \text{ mol}$$

Jony OH^- pozostałe w roztworze po reakcji powodują cofnięcie dysocjacji amoniaku i zmniejszenie rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tak więc one będą decydowały o pH roztworu. Ponieważ stężenie OH^- jest równe:

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{n}{V_{\text{calc}}} = \frac{0,00138}{0,1 + 0,2} = 0,0046 \text{ mol/l}$$

zatem: $\text{pOH} = 2,34$; $\text{pH} = 11,66$

Zadanie 6.

Obliczyć pH, jeżeli do 0,7 litra 15% (*m/m*) roztworu NaH_2PO_4 o gęstości $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$ dodano 10 g Na_2O . $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH=6,87**

Zadanie 7.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości roztworów 0,3% (*m/m*) K_3PO_4 i 0,6% (*m/m*) KH_2PO_4 gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 7,13**

Zadanie 8.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 216 g Li_2O do 3 litrów 14,5% (*m/m*) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,082 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 13,25**

Zadanie 9.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 6 cm^3 19% (*m/m*) NaOH o gęstości $\rho=1,21 \text{ g/cm}^3$ do 400 cm^3 0,3% (*m/m*) H_3PO_4 . $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 13,17

Zadanie 10.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 0,5 g SrCO_3 ze 100 cm^3 0,7% (*m/m*) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-5}$. $M_{\text{Sr}} = 87,6 \text{ g/mol}$. **Odp. pH = 1,29**

Zadanie 11.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 0,3 litra 1,5% (*m/m*) NaHSO_4 z 0,6% (*m/m*) BaCl_2 . $\text{p}K_{\text{HSO}_4^-} = 2$. **Odp. pH = 1,54**

Zadanie 12.

Obliczyć pH, jeżeli do 0,5 litra 12% (*m/m*) roztworu NaH_2PO_4 o gęstości $\rho=1,06 \text{ g/cm}^3$ dodano 10 g Na_2O . $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 7,34**

Zadanie 13.

Obliczyć pH, jeżeli do 0,5 litra 12% (*m/m*) roztworu K_2HPO_4 o gęstości $\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$ dodano 10 g P_2O_5 . $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 7,07**

Zadanie 14.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 800 cm³ 0,8% (m/m) NaOH 10 g P₂O₅.
 $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 6,42**

Zadanie 15.

Obliczyć pH 200 cm³ 6% (m/m) roztworu K₂CO₃ o gęstości $\rho = 1,08$ g/cm³, który zaabsorbował 1 g CO₂. Napisać reakcje. $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$. **Odp. pH = 10,4**

Zadanie 16.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą do 500 cm³ 40 cm³ 16% (m/m) K₂CO₃ o gęstości $\rho = 1,2$ g/cm³. Gęstość otrzymanego roztworu $\rho = 1$ g/cm³. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$. **Odp. pH = 11,63**

Zadanie 17.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą do 500 cm³ 100 cm³ 12% (m/m) Na₃PO₄ o gęstości $\rho = 1,21$ g/cm³. Gęstość otrzymanego roztworu $\rho = 1$ g/cm³. $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$; $pK_3 = 12,1$. **Odp. pH = 12,65**

Zadanie 18.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 500 cm³ wody 2 g dwuwodnego wersenianu dwusodowego. $K_1 = 8,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5,8 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 4,6 \cdot 10^{-11}$. **Odp. pH = 4,51**

Zadanie 19.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 500 cm³ wody 15 g bezwodnego K₃PO₄.
 $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 2,8 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 12,85**

Zadanie 20.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 1,45% (m/m) Na₂HPO₄ i 1% (m/m) H₃PO₄. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 4,63**

Zadanie 21.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 2% (m/m) K₂CO₃ i 1% (m/m) NaHCO₃. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$. **Odp. pH = 10,31**

Zadanie 22.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 4% (m/m) NH₄Cl i 5% (m/m) NH₃ aq. ($\rho = 1$ g/cm³). $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$. **Odp. pH = 9,85**

Zadanie 23.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 0,5% (m/m) Na₃PO₄ i 1,5% (m/m) NaH₂PO₄. $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 8 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. **Odp. pH = 6,91**

Zadanie 24.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 1 g KH_2PO_4 do 250 cm^3 0,3% (*m/m*) :
A) HClO_4 ; B) LiOH . $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. A) pH = 3,36; B) pH = 12,82

Zadanie 25.

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez rozpuszczenie 2 g K_3PO_4 w 300 cm^3 0,2% (*m/m*) HCl . $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. A) pH = 6,69

Zadanie 26.

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez rozpuszczenie 14,5 g kwasu wersenowego (EDTA) w 1,5 litra 0,4% (*m/m*) NaOH . $K_1 = 9 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-11}$.

Odp. A) pH = 8,62

Zadanie 27.

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez zmieszanie 2 litrów 0,18% (*m/m*) LiOH z 5 litrami 0,093% H_2CO_3 . $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$.

Odp. A) pH = 11,14

Zadanie 28.

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez rozpuszczenie 17 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 700 cm^3 0,9% (*m/m*) NaCl . $K_1 = 6,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 3,3 \cdot 10^{-5}$.

Odp. A) pH = 1,81

Zadanie 29.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 3 litrów wody: A) 25,2 g bezwodnego kwasu wersenowego (EDTA) i 6,0 g NaOH . $pK_1 = 2,07$; $pK_2 = 2,75$; $pK_3 = 6,25$; $pK_4 = 10,34$; B) 35 cm^3 87% (*m/m*) kwasu ortofosforowego ($\rho = 1,7 \text{ g/cm}^3$) i 100 g Na_3PO_4 . $pK_1 = 1,96$; $pK_2 = 7,12$; $pK_3 = 12,32$; C) dwutlenku węgla w takiej ilości, że utworzył się roztwór 0,2% (*m/m*) CO_2 . $pK_1 = 6,5$; $pK_2 = 10,4$.

Odp. A) pH = 3,20; B) pH = 7,31; C) pH = 3,92

Zadanie 30.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 250 cm^3 16% (*m/m*) Na_2CO_3 o gęstości $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$ 50 cm^3 14% (*m/m*) HCl o gęstości $\rho = 1,07$. $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH = 10,28

Zadanie 31.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 350 cm^3 11% (*m/m*) Na_2CO_3 o gęstości $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$ 50 cm^3 22% (*m/m*) H_2SO_4 o gęstości $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$.

Odp. pH = 10,14

Zadanie 32.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 1,5 litra 17% (m/m) Na_3PO_4 o gęstości $\rho=1,15 \text{ g/cm}^3$ 0,5 litra 9% (m/m) K_2HPO_4 o gęstości $\rho=1,1 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 13,10

Zadanie 33.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 450 cm^3 3% (m/m) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o gęstości $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$ 50 cm^3 12% (m/m) H_3BO_3 o gęstości $\rho=1,03 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$.

Odp. pH = 10,07

Zadanie 34.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 200 cm^3 0,4 mol/l roztworu:
A) NaH_2PO_4 – 6 cm^3 36% (m/m) KOH o gęstości $\rho=1,4 \text{ g/cm}^3$; B) K_2HPO_4 – 5 cm^3 85% (m/m) H_3PO_4 o gęstości $\rho=1,7 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. A) pH = 7,47; B) pH = 5,78

Zadanie 35.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 300 cm^3 2% (m/m) H_3BO_3 o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ $12,8 \text{ cm}^3$ 29% (m/m) KOH o gęstości $\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$. $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 9,89

Zadanie 36.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 400 cm^3 15% (m/m) Na_2CO_3 o gęstości $\rho=1,14 \text{ g/cm}^3$, $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$, 1600 cm^3 4% (m/m) H_2SO_4 o gęstości $\rho=1 \text{ g/cm}^3$.

Odp. pH = 2,11

Zadanie 37.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 200 cm^3 3% (m/m) K_2CO_3 o gęstości $\rho=1,3$, 300 ml 12% (m/m) Na_2HPO_4 o gęstości $\rho=1,15$. $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$.

Odp. pH = 8,04