

# 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  $\text{A}^-$  będący zasadą sprzężoną z kwasem HA może rekombinować z  $\text{H}^+$  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	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
$4,5 \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
$5,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$1,8 \cdot 10^{-16}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	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  $OH^-$  przesuwa 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 cm<sup>3</sup> 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  $\alpha$
5. skok miareczkowania
6. narysować krzywą miareczkowania i dobrać wskaźnik

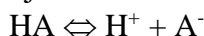
Ad.1 pH początkowe roztworu. pH słabego kwasu zależy od stężenia kwasu i stałej dysocjacji



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:

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

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.

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

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

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  $\alpha$  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  $\text{OH}^-$  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:

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

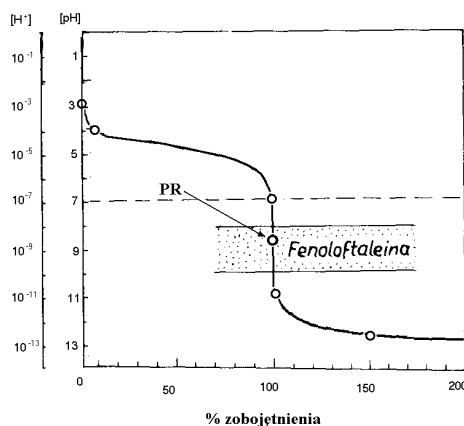
$$-\lg \left[ \frac{0,1}{100} \cdot 5 \cdot 10^{-3} / (20 + 33,3 \cdot \frac{100,1}{100}) \cdot 10^{-3} \right] = -\lg (5 \cdot 10^{-6} / 53,33 \cdot 10^{-3}) = 4,03$$

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

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. pH<sub>0</sub> = 4,85; pH<sub>98%</sub> = 10,79; pH<sub>PR</sub> = 11,1;  $\alpha_{\text{hydr}} = 1\%$**

**Zadanie 2.3.**

Obliczyć pH początkowe w 50% zobojętnienia i w punkcie równoważności, przy miareczkowaniu 50 cm<sup>3</sup> roztworu 1,1% (m/m) HCOOH o gęstości  $\rho=1$  g/cm<sup>3</sup> roztworem 0,04 mol/l Ca(OH)<sub>2</sub>. Narysować krzywą miareczkowania.  $K_k=1,8\cdot 10^{-4}$ .

**Odp. pH<sub>0</sub> = 2,18; pH<sub>50%</sub>=pK<sub>k</sub>=3,74;pH<sub>PR</sub> = 8,26**

**Zadanie 2.4.**

Obliczyć pH 300 cm<sup>3</sup> roztworu 2,2% (m/m) CH<sub>3</sub>COOH o gęstości  $\rho=1$  g/cm<sup>3</sup>, po dodaniu 3 cm<sup>3</sup> 42% (m/m) KOH o gęstości  $\rho=1,5$  g/cm<sup>3</sup>;  $K_k=1,6\cdot 10^{-5}$ .

**Odp. pH = 4,45**

**Zadanie 2.5.**

Obliczyć pH 300 cm<sup>3</sup> roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 9% (m/m) HCOOH i 5% (m/m) LiOH o gęstości  $\rho=1$  g/cm<sup>3</sup>;  $K_k=2\cdot 10^{-4}$ .

**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  $\text{NH}_4^+$  jest kwasem sprzężonym z zasadą  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{NH}_4^+$  będzie ulegał reakcji hydrolizy (3).

W reakcji (3) powstaje tyle samo moli  $[\text{H}^+]$  co i moli odtworzonych cząsteczek zasady  $\text{NH}_3$ . 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  $\text{NH}_4^+$   $c_s \cong [\text{NH}_4^+]$

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

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

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

### Przykład 1.

Miareczkowano 50 cm<sup>3</sup> 0,8% (m/m) NH<sub>3</sub> aq o gęstości ρ=1 g/cm<sup>3</sup>, roztworem 0,2 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stała zasadowa K<sub>z</sub>(NH<sub>3</sub>) = 2·10<sup>-5</sup>. Obliczyć:

1. pH roztworu amoniaku wziętego do miareczkowania
2. pH po dodaniu 1 cm<sup>3</sup> 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 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=[OH<sup>-</sup>] i [NH<sub>3</sub>]<sub>aq</sub>≅c<sub>z</sub>, więc z (7) mamy:

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

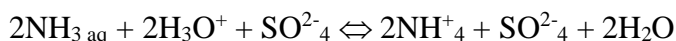
Stężenie molowe zasady wynosi:

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

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<sup>3</sup> 0,2 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W czasie miareczkowania zmniejsza się stężenie amoniaku i zwiększa się stężenie soli – siarczanu amonu. Zachodzą reakcje:



pH roztworu wynika z równowagi (3.2.). Przyjmując: [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] ≅ c<sub>s</sub>; [NH<sub>3</sub>]<sub>aq</sub> ≅ c<sub>z</sub> 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<sub>s</sub> występujący we wzorach dotyczy stężenia soli – jonu [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] i jego związek ze stężeniem tworzącej się soli – siarczanu amonu jest oczywisty: c<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> = c<sub>s</sub> = 2·c(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po dodaniu 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liczby moli n utworzonej soli – n<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> i pozostałej zasady n<sub>NH<sub>3</sub></sub> 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:

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

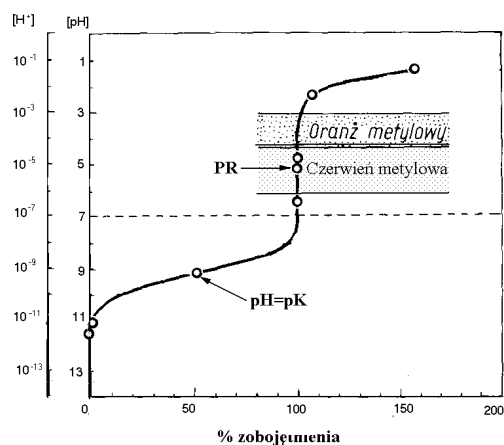
Zatem stężenie soli –  $c_{NH_4^+}$  jest równe

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

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 amonowego o  $\text{pH}=8,70$  i o stężeniu  $0,25 \text{ mol/l}$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $30\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3 \text{ aq}$  o gęstości  $\rho=0,892 \text{ g/cm}^3$ .

**Odp.  $66,88 \text{ g NH}_4\text{Cl}$  i  $317,6 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \text{ aq}$**

### Zadanie 4.

Obliczyć  $\text{pH}$  roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie do 2 litrów  $50 \text{ cm}^3$   $24\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3 \text{ aq}$ ,  $K_z=2 \cdot 10^{-5}$ , o gęstości  $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$ , jeżeli do otrzymanego roztworu doda się  $30 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Odp.  $\text{pH}=7,99$**

### Zadanie 5.

Obliczyć  $\text{pH}$  roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości  $1,2\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $1,5\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3 \text{ aq}$ . Gęstość roztworów  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ .  $K_z=1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Odp.  $\text{pH}=9,85$**

### Zadanie 6.

Obliczyć  $\text{pH}$  początkowe i  $\text{pH}$  w punkcie równoważnikowym przy miareczkowaniu  $50 \text{ cm}^3$  roztworu  $0,25\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3$ ,  $K_z=1,9 \cdot 10^{-5}$  roztworem  $0,03 \text{ mol/l}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Odp.  $\text{pH}^0 = 11,22$ ;  $\text{pH}_{\text{PR}} = 5,33$**

### Zadanie 7.

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

**Odp.  $\text{pH} = 11,70$**

### Zadanie 8.

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

**Odp.  $\text{pH} = 9,78$**

### Zadanie 9.

Obliczyć objętość  $0,85\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3 \text{ aq}$   $K'_k=4,5 \cdot 10^{-10}$  jaką należy dodać do  $3 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $73\%$  ( $m/m$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $\rho=1,7 \text{ g/cm}^3$  aby  $\text{pH}$  było równe  $\text{pK}'_k$ . Obliczyć  $\text{pH}$  i % zobojętnienia.

**Odp.  $V_{\text{NH}_3}=303,96 \text{ cm}^3$ ;  $\text{pH}_{50\%} = \text{pK}'_k = 9,35$**

### Zadanie 10.

Obliczyć  $\text{pH}$  roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości  $3\%$  ( $m/m$ )  $\text{HCl}$  i  $2\%$  ( $m/m$ )  $\text{NH}_3 \text{ aq}$  o gęstości  $\rho=0,95 \text{ g/cm}^3$ .  $K_z=2,5 \cdot 10^{-5}$ .

**Odp.  $\text{pH} = 8,96$**

**Zadanie 11.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie  $50 \text{ cm}^3$  9% (m/m)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $\rho=1,06 \text{ g/cm}^3$  do  $25 \text{ cm}^3$  9% (m/m)  $\text{NH}_3$  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  $300 \text{ cm}^3$  13% (m/m)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$  do  $200 \text{ cm}^3$  8% (m/m) amoniaku o gęstości  $\rho=0,96 \text{ g/cm}^3$   $K_k=5 \cdot 10^{-10}$ .

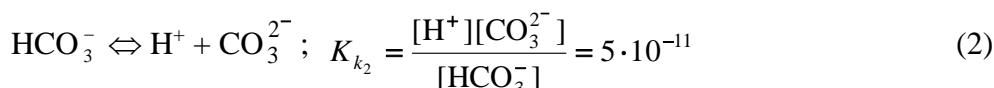
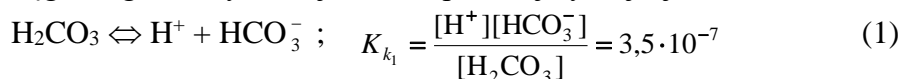
**Odp. pH = 7,92**

## MIARECZKOWANIE SŁABYCH KWASÓW WIELOPROTONOWYCH

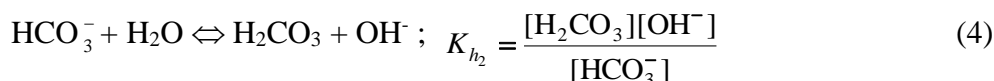
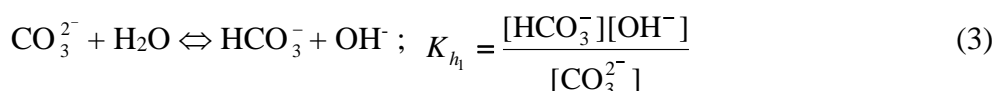
Kwasy wieloprotonowe dysocjują wielostopniowo. Jeśli kolejne stałe dysocjacji leżą blisko siebie na skali pH, to na krzywych miareczkowania skoki miareczkowania nakładają się i brak ostrych punktów równoważności, a produktem zobojętnienia jest mieszanina soli o różnych stopniach protonowania, co powoduje, 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  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  utworzonych w reakcjach (1) i (2).



i rekombinacji jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{h_1} = K_w / K_{k_3}$ ;  $K_{h_2} = K_w / K_{k_2}$ ;  $K_{h_3} = K_w / K_{k_1}$ . 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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  możemy zatem obliczyć  $\text{pH}_0$  korzystając z równowagi (1) stosując wzór

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg c_{\text{H}_2\text{CO}_3}) \quad (5)$$

Zobojętnianie kwasu podczas miareczkowania będzie przebiegało tak jak dysocjacja, etapami. W pierwszym etapie kwas węglowy jest zobojętniany do kwaśnego węglanu,  $\text{HCO}_3^-$ . W roztworze obok powstającego  $\text{HCO}_3^-$  znajduje się niezobojętniony kwas  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (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  $\text{HCO}_3^-$ , 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  $\text{HCO}_3^-$  zobojętniamy do  $\text{CO}_3^{2-}$ , węglanu obojętnego. W roztworze znajdują się jony  $\text{CO}_3^{2-}$  obok  $\text{HCO}_3^-$  (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  $\text{CO}_3^{2-}$  - reakcja (3) (reakcja 4 jest cofnięta przez obecność jonu  $\text{OH}^-$ ). Wychodząc z równowagi (3) wprowadzamy 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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  punkt równoważności jest to II-PR, dla  $\text{H}_3\text{PO}_4$  byłyby to III-PR itd. Inaczej mówiąc pH dla soli obojętnej kwasu wieloprotonowego liczymy jak dla soli kwasu jednoprotowego, biorąc ostatnią stałą dysocjacji - dla  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_2$ ), dla  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_3$ ) itd.

### Przykład 1.

Miareczkowano 20 cm<sup>3</sup> 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 $\text{H}_2\text{CO}_3$
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 $\text{H}_2\text{CO}_3/$ $\text{HCO}_3^-$
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 $\text{HCO}_3^-$
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 $\text{HCO}_3^-/$ $\text{CO}_3^{2-}$
200% II-PR	$\text{CO}_3^{2-} \xrightleftharpoons{K_{H_1}(K_2)} \text{hydroliza}$	$n_z = 2 n^o_k$	sól obojętna $\text{CO}_3^{2-}$

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

$$\text{pH}_o = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 - \lg c_k) = \frac{1}{2}(6,4 - \lg 0,12) = 3,66 \quad (5)$$

Zobojętnienie w 75% ma miejsce, gdy liczba moli dodanej zasady ( $\text{OH}^-$ ) 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  $n_{\text{HCO}_3^-} = 0,75 n_k^o$ . 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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  przereagował do wodorowęglanu, którego liczba moli równa się początkowej liczbie moli kwasu  $n_{\text{HCO}_3^-} = n_k^o$ . Jony  $\text{HCO}_3^-$  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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  do  $\text{HCO}_3^-$ ), a dalsza część  $n''_z = 0,75 n_k^o$  została zużyta na reakcję (4.2.) – zobojętnienia części ( $0,75n_{\text{HCO}_3^-}$ )  $\text{HCO}_3^-$  do  $\text{CO}_3^{2-}$ . 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  $\text{CO}_3^{2-}$  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:

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

Obliczona wartość  $\text{pH}_{\text{II PR}}$  jest wartością przybliżoną, ze względu na znaczną hydrolizę jonu  $\text{CO}_3^{2-}$ .

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

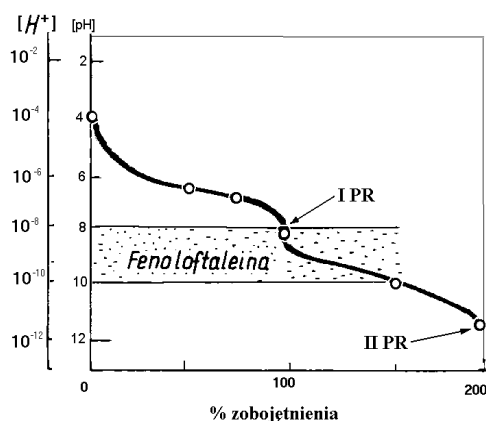
$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ hyd.}}}{n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ calc.}}} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{n_k^o} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_s} \cdot 100\%$$

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  $\text{pH}_{50\%} = \text{p}K_1$ ,  $\text{pH}_{150\%} = \text{p}K_2$ . Dla wyznaczenia I PR odpowiednimi wskaźnikami są fenoloftaleina i błękit tymolowy.

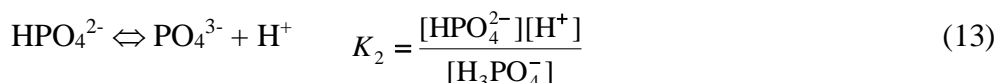
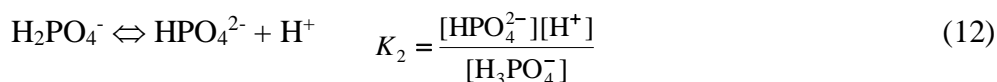
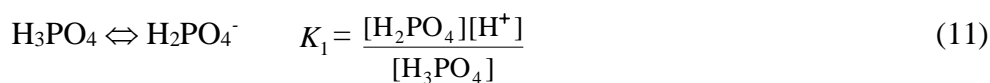


Krzywa miareczkowania kwasu węglowego mocną zasadą.

## Przykład 2.

Obliczyć pH, gdy do 2 litrów 9% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\text{OH}^-$  zobojętnia  $\text{H}^+$  powstałe w dysocjacji uruchamiając kolejne jej stopnie, aż do wyczerpania jonów  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{H}^+$  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  $\text{OH}^-$  spowodowało przejście całego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

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

Pozostało  $(1,9837 - 0,6949) = 1,2888$  mola  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oraz jego przybliżony stopień hydrolyzy.  
 $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ . **Odp. pH = 11,52,  $\alpha \cong 4\%$ .**

**Zadanie 4.**

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 0,085 mol/l  $\text{HCO}_3^-$  oraz 0,65 mol/l  $\text{CO}_3^{2-}$ .  
 $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ . **Odp. pH = 11,11**

**Zadanie 5.**

Miareczkowano roztwór  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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. pH<sub>0</sub> = 0,81; pH<sub>IPR</sub> = 4,63  
pH<sub>IIIPR</sub> = 9,84; pH<sub>IPR</sub> = 13,20**

**Zadanie 6.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą do 2 litrów 25 cm<sup>3</sup> 74% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 cm<sup>3</sup> 2,2% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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. pH<sub>0</sub> = 1,37; pH<sub>IPR</sub> = 4,63;  $V_{\text{KOH}} = 377 \text{ cm}^3$ ; pH<sub>k</sub> = 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 3% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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. pH<sub>0</sub> = 1,31; pH<sub>PR</sub> = 12,63**

**Zadanie 11.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą 220 cm<sup>3</sup> 18% (m/m)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$  do 700 cm<sup>3</sup>.  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ . **Odp. pH = 4,73**

**Zadanie 12.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą 300 cm<sup>3</sup> 9% (m/m)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  o gęstości  $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$  do 800 cm<sup>3</sup>.  $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-5}$ . **Odp. pH = 0,81**

**Zadanie 13.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą, 50 cm<sup>3</sup> 70% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 cm<sup>3</sup> 3,7% (m/m) roztworu bezwodnego wersenianu disodowego o gęstości  $\rho=1,05$  g/cm<sup>3</sup> do 400 cm<sup>3</sup> ( $\rho=1$  g/cm<sup>3</sup>).  $K_1=8,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=1,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3=5,6 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_4=4,6 \cdot 10^{-11}$ . **Odp. pH = 4,5**

**Zadanie 15.**

Obliczyć pH 1% (m/m) kwasu borowego, jeżeli  $\rho=1$  g/cm<sup>3</sup>,  $K_1=6,2 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_2=2 \cdot 10^{-12}$ . **Odp. pH = 5,00**

**Zadanie 16.**

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

**Zadanie 17.**

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

**Zadanie 18.**

Obliczyć pH początkowe 15% (m/m) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o gęstości  $\rho=1,09$  g/cm<sup>3</sup> oraz ilość mililitrów 9% (m/m) NaOH o gęstości  $\rho=1,10$  g/cm<sup>3</sup> jaką trzeba dodać do 250 cm<sup>3</sup> 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. pH<sub>0</sub> = 0,94; pH<sub>końcowe</sub> = 1,92; V = 67,40 cm<sup>3</sup>**

## 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  $600\text{ cm}^3$  13% ( $m/m$ )  $Na_2CO_3$  o gęstości  $\rho=1,14\text{ g/cm}^3$ , dodano  $600\text{ cm}^3$  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.  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ .

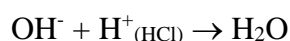
Ad.1. Aby obliczyć pH roztworu należy ustalić skład roztworu po reakcji. Ponieważ początkowa liczba moli węglanu wynosi:

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

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

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  $\text{CO}_3^{2-}$  w  $\text{HCO}_3^-$ , uruchomienie II stopnia hydrolizy reakcji (4) i przejście 85%  $\text{HCO}_3^-$  w kwas  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . 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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (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:

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

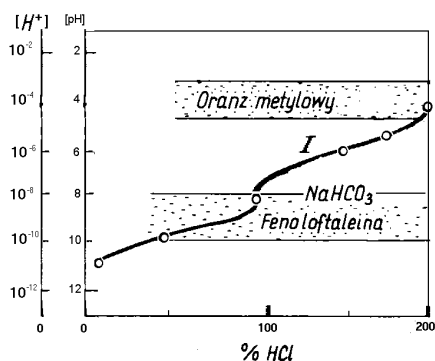
więc:

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

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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> do I punktu równoważności, 10,5 cm<sup>3</sup> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol/l kwasem siarkowym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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. pH<sub>0</sub>=11,65; pH<sub>IPR</sub>= 3,85**

### Zadanie 4.

Obliczyć pH<sub>0</sub> początkowe, pH w pierwszym punkcie równoważności i zużytą ilość cm<sup>3</sup> titranta przy miareczkowaniu 40 cm<sup>3</sup> 1,1% (m/m) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za pomocą 0,3% (m/m) HCl.  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ . Narysować krzywą miareczkowania .

**Odp. pH<sub>0</sub> = 11,62; pH<sub>IPR</sub> = 8,31;  $V_{\text{HCl}} = 101 \text{ cm}^3$ ; pH<sub>k</sub> = 3,79**

### Zadanie 5.

Obliczyć procentową zawartość Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w mieszaninie zawierającej NaOH w próbce o masie 0,2 g, jeżeli przy miareczkowaniu względem fenoloftaleiny zużyto 30 cm<sup>3</sup> 0,35% (m/m) HCl, a następnie 4 cm<sup>3</sup> tegoż kwasu przy dalszym miareczkowaniu wobec oranżu metylowego.

**Odp. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 20,33%; % NaOH = 49,86%**

### Zadanie 6.

Obliczyć procentową zawartość KHCO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w próbce o masie 0,7 g, jeżeli przy miareczkowaniu względem fenoloftaleiny zużyto 12 cm<sup>3</sup> 0,45% (m/m) HCl, a przy dalszym miareczkowaniu wobec oranżu metylowego zużyto 48 cm<sup>3</sup> tegoż kwasu.

**Odp. % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 29,16%; % KHCO<sub>3</sub> = 63,41%**



**Zadanie 7.**

Obliczyć pH początkowe i pH w ostatnim punkcie równoważności przy miareczkowaniu 50 cm<sup>3</sup> roztworu 0,9% (m/m) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> roztworem 0,06 mol/l HCl.  $K_1=4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2=5 \cdot 10^{-11}$ .

**Odp. pH<sub>0</sub> = 11,61; pH<sub>PR</sub> = 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 cm<sup>3</sup> roztworu 2% (m/m) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> roztworem 1% (m/m) HClO<sub>4</sub>. 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<sub>75%</sub> = 11,92; pH<sub>PR</sub> = 1,82**

**Zadanie 9.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie wodą do 100 cm<sup>3</sup> 60 cm<sup>3</sup> 11% (m/m) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> 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. pH<sub>0</sub> = 13,23; pH = 4,03; V = 48,2**

**Zadanie 5.11.**

Narysować krzywą miareczkowania 50 cm<sup>3</sup> 5% (m/m) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. pH<sub>0</sub> = 12,04; pH<sub>IPR</sub> = 8,31**

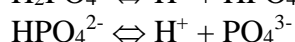
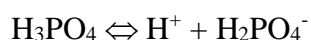
## ZADANIA PRZYKŁADOWE Z WYBRANYCH ZAGADNIĘĆ

### 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 cm<sup>3</sup> 0,5 mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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.)

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

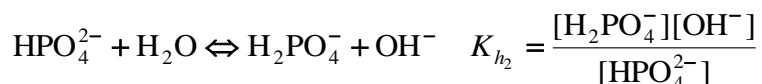
Zobojętnienie w 86% oznacza, że miareczkowanie przerwano przed I PR, przy czym 86% kwasu przeszło w fosforan  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a 14% nie przereagowało. Roztwór jest buforem  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , równowagę pomiędzy jonami opisuje stała  $K_1$ , zatem:

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

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.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  został zobojętniony do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a następnie do  $\text{HPO}_4^{2-}$ . 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  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Główną reakcją jest hydroliza jonu  $\text{PO}_4^{3-}$ , 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:

$$c_s = \frac{n_s}{V_{\text{całk}}}, \text{ przy czym } n_s = n^0_k;$$

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:

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

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)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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  $250 \text{ cm}^3$  15% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $330 \text{ cm}^3$  24% (m/m)  $\text{NH}_3$  aq o gęstości  $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$  roztworem 29% (m/m)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $450 \text{ cm}^3$  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)  $250 \text{ cm}^3$  11,6% (m/m)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho=1,12 \text{ g/cm}^3$ ;  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ ) roztworem 8% (m/m)  $\text{HClO}_4$  ( $\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$ ); B)  $120 \text{ cm}^3$  16% (m/m)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\rho=1,09 \text{ g/cm}^3$ ;  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ ) roztworem 17% (m/m) KOH ( $\rho=1,15 \text{ g/cm}^3$ ).

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

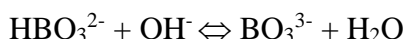
**B)  $\text{pH}_0 = 4,63$ ;  $\text{pH} = 7,63$ ;  $V_{\text{KOH}} = 33,06 \text{ cm}^3$**

## PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW O OKREŚLONYM pH

### Przykład 1.

Obliczyć ile gramów NaOH należy dodać do 0,2 litrów 3% (*m/m*) roztworu borowego  $\text{H}_3\text{BO}_3$  o gęstości  $\rho=1\text{g/cm}^3$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=9$ ,  $K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$ .

$\text{H}_3\text{BO}_3$  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  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  i  $\text{HBO}_3^{2-}$  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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  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  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i utworzonej soli  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  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  $\text{pH}$  dla kolejnych punktów równoważności.

$\text{pH}$  w I punkcie równoważności i  $\text{pH}$  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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ , dla tego roztworu  $\text{pH}$  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:

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

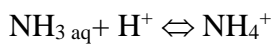
Ostatecznie:

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

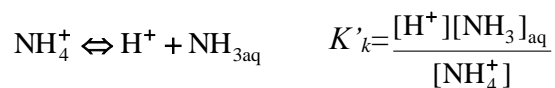
### Przykład 3.

Ile  $\text{cm}^3$  roztworu 24% ( $m/m$ )  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  o gęstości  $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$  należy dodać do  $500 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $3 \text{ mol/l}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=10$ ,  $K'_k = 2,5 \cdot 10^{-10}$ .

Dodany amoniak musi pozostać w pewnym nadmiarze po związaniu  $\text{H}^+$  w reakcji:



Równowagę opisuje stała zasadowa lub stała kwasowa (stała reakcji dysocjacji kwasu  $\text{NH}_4^+$  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:

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

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  $n_{\text{HNO}_3}$ :

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

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:

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

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

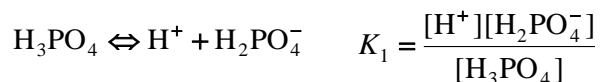
czyli objętość dodanego amoniaku musi być równa

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

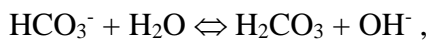
#### Przykład 4.

Obliczyć, ile należy dodać gramów  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do  $300 \text{ cm}^3$  5% ( $m/m$ )  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$ ), 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  $K_1$

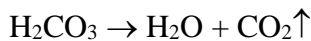


Dodany węglan, hydrolizując, będzie dostarczał jonów  $\text{OH}^-$ :



które zobojętnią część  $\text{H}^+$  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  $\text{CO}_2$ ) zostanie usunięty ze środowiska jako  $\text{CO}_2$ :



Obliczmy pH pierwszego punktu równoważności  $\text{H}_3\text{PO}_4$

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

Jak widzimy wymagana wartość  $\text{pH}=2 < \text{pH}_{\text{I PR}}$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w tej reakcji dostarcza dwu jonów  $\text{OH}^-$  możemy obliczyć potrzebną masę węglanu:

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

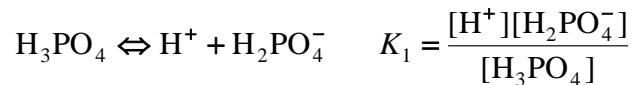
### Przykład 5.

Obliczyć, ile należy dodać gramów  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  do  $300 \text{ cm}^3$  5% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=4$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ .

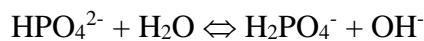
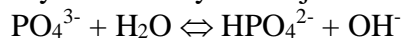
Obliczamy  $\text{pH}_{\text{IPR}}$ :

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

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:

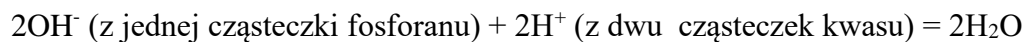


Dodawany fosforan hydrolizuje



w obecności  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nie zachodzi dalsza hydroliza  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Dostarczane z hydrolizy  $\text{OH}^-$  zobojętniają  $\text{H}^+$  z dysocjacji, przy czym:



Dlatego  $x$  dodanych moli  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  powoduje powstanie  $3x$  moli  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i ubytek  $2x$  moli  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

W pierwszym obszarze buforowym  $\text{pH}$  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  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i dodanego fosforanu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  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% ( $m/m$ )  $\text{HCl}$  o gęstości  $\rho=1,15\text{g/cm}^3$  należy dodać do  $500 \text{ cm}^3$  3 mol/l hydrazyny  $\text{N}_2\text{H}_4$ .  $K'_k=5 \cdot 10^{-9}$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=8$ . **Odp.  $V_{\text{HCl}}=157,9 \text{ cm}^3$**

### Zadanie 7.

Ile  $\text{cm}^3$  30% ( $m/m$ )  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho=1,18 \text{ g/cm}^3$  trzeba dodać do 1,5 litra 2% ( $m/m$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  o gęstości  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ , aby otrzymać roztwór  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Obliczyć  $\text{pH}$  początkowe obu roztworów i  $\text{pH}$  końcowe.  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ .

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

### Zadanie 8.

Obliczyć, ile  $\text{cm}^3$  15% ( $m/m$ ) roztworu  $\text{NaOH}$  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  $\text{cm}^3$  15% ( $m/m$ ) roztworu  $\text{NaOH}$  o gęstości  $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$  należy dodać do 12 g  $\text{As}_2\text{O}_5$  znajdującego się w  $400 \text{ cm}^3$  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  $\text{cm}^3$  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  $\text{cm}^3$  15% (*m/m*) roztworu NaOH o gęstości  $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$  należy dodać do 1,5 litra 9%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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*)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$  obliczyć, ile trzeba dodać gramów: A)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=10$ ; B)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 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)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , B)  $\text{Li}_2\text{O}$ , C)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , D)  $\text{K}_2\text{O}$  do 300  $\text{cm}^3$  5% (*m/m*)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ ); B)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$ ); C)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; D)  $\text{NaHCO}_3$  ( $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ ), 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  $\text{cm}^3$  4% (*m/m*)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; D) HCl, należy dodać do 500  $\text{cm}^3$  3% (*m/m*) roztworu ( $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ ): A)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C)  $\text{Li}_2\text{O}$ ; D)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , aby otrzymać bufor o  $\text{pH}$ : A) 6,8; B) 9,7; C) 4,6; D) 10,5. Wartości stałych  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 6 \cdot 10^{-13}$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$  -  $K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$ ;  $\text{NH}_3$  -  $K_k = 4 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $K_k = 1,6 \cdot 10^{-5}$ . **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  $\text{cm}^3$  2 mol/l  $\text{HCOOH}$ , aby otrzymać bufor o  $\text{pH}=4,4$ .  $K_k = 1,59 \cdot 10^{-4}$ . **Odp.  $V_{\text{KOH}} = 79,93 \text{ cm}^3$**

### Zadanie 18.

Obliczyć molowy skład buforu kwasu octowego ( $K_k=1,8 \cdot 10^{-5}$ ) i octanu sodu dla  $\text{pH}=4,5$ . Ile gramów każdego z tych składników należy użyć, aby otrzymać 4 litry roztworu buforu o sumarycznym stężeniu 5% ( $m/v$ ).

Odp. 1,758 mola  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :1 mola  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 87,478 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$   
i 112,522 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (107,2  $\text{cm}^3$  lodowatego kwasu octowego o gęstości  $\rho=1,05$ )

### Zadanie 19.

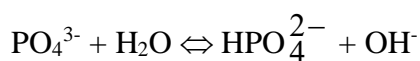
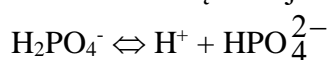
Obliczyć, ile mililitrów 80% ( $m/m$ ) kwasu octowego  $\rho=1,07 \text{ g/cm}^3$  należy dodać do 500  $\text{cm}^3$   $\text{NaOH}$  o stężeniu 3 mol/l, aby otrzymać roztwór o  $\text{pH}=5$ .  $K_k=1,8 \cdot 10^{-5}$ .    Odp.  $V=162,9 \text{ cm}^3$

## OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

### Przykład 1.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 0,5% ( $m/m$ )  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  i 1,5% ( $m/m$ )  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  $K_1=7 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2=8 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3=5 \cdot 10^{-13}$ .

W roztworze zachodzą reakcje:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4$ .



Reakcje będą zachodziły do wyczerpania się  $\text{H}^+$  albo  $\text{OH}^-$ , czyli pełnej dysocjacji  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  albo pełnej hydrolizy  $\text{PO}_4^{3-}$ , w zależności od tego którego z tych jonów jest więcej. Po ustaleniu się równowagi końcowej w roztworze pozostaną więc jony: albo  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (równowaga opisana stałą  $K_2$ ), albo  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  (równowaga opisana stałą  $K_3$ ).

Obliczymy stosunek liczby moli przed zmieszczeniem roztworów:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}} = \frac{V \cdot \rho \cdot \% (m/m)_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \cdot 100} = \frac{\% (m/m)_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \cdot M_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{\% (m/m)_{\text{Na}_3\text{PO}_4} \cdot M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}} = \frac{1,5 \cdot 164}{0,5 \cdot 120} = 4,1$$

$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} > n_{\text{PO}_4^{3-}}$ , więc po wymieszczeniu roztworów ustali się równowaga pomiędzy  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ponieważ zanik jednego jonu  $\text{PO}_4^{3-}$  wiąże się z powstaniem 2 jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$  (jeden z hydrolizy, jeden z dysocjacji) i dysocjacją jednego jonu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , więc stosunek liczby moli po reakcji będzie wynosił:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{4,1 - 1}{2} = \frac{3,1}{2} = 1,55$$

Równowaga pomiędzy tymi jonami opisana jest przez drugi stopień dysocjacji i stałą  $K_2$ , więc:

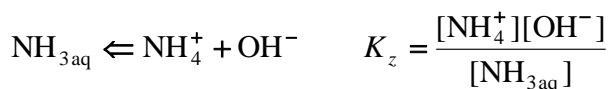
$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{c_k}{c_s} = \text{p}K_2 - \lg \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = 7,097 - \lg 1,55 = 6,91$$

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

### Przykład 2.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 4% (m/m)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i 5% (m/m)  $\text{NH}_3$  aq, gęstości roztworów są równe jedności,  $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Po zmieszaniu roztworów ustala się równowaga:



Liczba moli jonów  $\text{NH}_4^+$  i liczby moli cząsteczek  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  po zmieszaniu jest taki sam jak i przed zmieszaniami. 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:

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

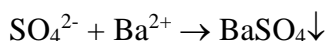
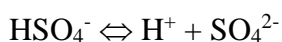
$$\frac{n_z}{n_s} = \frac{\% (m/m)_z \cdot M_s}{\% (m/m)_s \cdot M_z} = \frac{5 \cdot 53,5}{17 \cdot 4} = 3,934$$

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

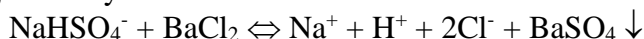
### Przykład 3.

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)  $\text{BaCl}_2$ .  $\text{p}K_{\text{HSO}_4^-} = 2$ .

W roztworze zachodzą reakcje:



Reakcja sumaryczna:



Sposób liczenia pH zależy od tego, jakie będą ilości kwasów HCl i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> po reakcji. Obliczmy 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<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Ponadto  $c_{\text{HCl}} \gg c_{\text{HSO}_4^-}$ , pH liczymy więc pomijając obecność HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

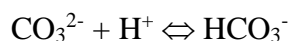
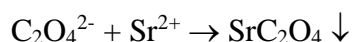
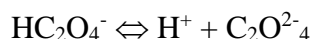
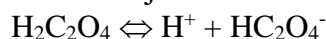
$$\text{pH} = -\lg 0,2254 = 0,65$$

#### Przykład 4.

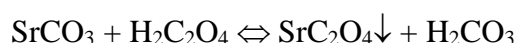
Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 400 mg SrCO<sub>3</sub> z 80 cm<sup>3</sup> 0,6% (m/m) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :  $pK_1 = 1,22$ ,  $pK_2 = 4,3$ ; H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :  $pK_1 = 6,4$ ,  $pK_2 = 10,2$ .

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



Sumarycznie:



Obliczmy stosunki ilościowe pomiędzy substratami:

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

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

Po reakcji ilości kwasów wynoszą:

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

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

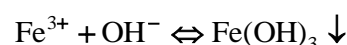
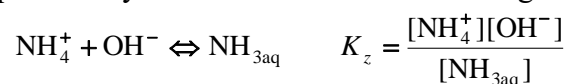
Porównanie wartości stężeń i wartości stałych dysocjacji obu kwasów wskazuje na to, że dysocjację  $\text{H}_2\text{CO}_3$  w obecności  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  można zaniedbać. O wartości pH decyduje więc kwas szczawiowy.

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

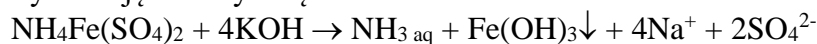
### Przykład 5.

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

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  $\Delta n_{\text{OH}^-}$ .

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

Jony  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$  dodano 10 g  $\text{Na}_2\text{O}$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ . **Odp. pH=6,87**

### Zadanie 7.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości roztworów 0,3% (m/m)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  i 0,6% (m/m)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  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  $\text{Li}_2\text{O}$  do 3 litrów 14,5% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $6 \text{ cm}^3$  19% (m/m)  $\text{NaOH}$  o gęstości  $\rho = 1,21 \text{ g/cm}^3$  do  $400 \text{ cm}^3$  0,3% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 3 \cdot 10^{-13}$ .

**Odp. pH = 13,17**

### Zadanie 10.

Obliczyć pH roztworu otrzymanego po przereagowaniu 0,5 g  $\text{SrCO}_3$  ze  $100 \text{ cm}^3$  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)  $\text{NaHSO}_4$  z 0,6% (m/m)  $\text{BaCl}_2$ .  $pK_{\text{HSO}_4^-} = 2$ . **Odp. pH = 1,54**

### Zadanie 12.

Obliczyć pH, jeżeli do 0,5 litra 12% (m/m) roztworu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$  dodano 10 g  $\text{Na}_2\text{O}$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ . **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  $800 \text{ cm}^3$  0,8% (*m/m*) NaOH 10 g  $P_2O_5$ .  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

**Odp. pH = 6,42**

**Zadanie 15.**

Obliczyć pH  $200 \text{ cm}^3$  6% (*m/m*) roztworu  $K_2CO_3$  o gęstości  $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$ , który zaabsorbował 1 g  $CO_2$ . 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  $500 \text{ cm}^3$   $40 \text{ cm}^3$  16% (*m/m*)  $K_2CO_3$  o gęstości  $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$ . Gęstość otrzymanego roztworu  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ .  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ .

**Odp. pH = 11,63**

**Zadanie 17.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez uzupełnienie wodą do  $500 \text{ cm}^3$   $100 \text{ cm}^3$  12% (*m/m*)  $Na_3PO_4$  o gęstości  $\rho=1,21 \text{ g/cm}^3$ . Gęstość otrzymanego roztworu  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ .  $pK_1 = 2,1$ ;  $pK_2 = 7,2$ ;  $pK_3 = 12,1$ .

**Odp. pH = 12,65**

**Zadanie 18.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do  $500 \text{ cm}^3$  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  $500 \text{ cm}^3$  wody 15 g bezwodnego  $K_3PO_4$ .  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ .

**Odp. pH = 12,85**

**Zadanie 20.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 1,45% (*m/m*)  $Na_2HPO_4$  i 1% (*m/m*)  $H_3PO_4$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

**Odp. pH = 4,63**

**Zadanie 21.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 2% (*m/m*)  $K_2CO_3$  i 1% (*m/m*)  $NaHCO_3$ .  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ .

**Odp. pH = 10,31**

**Zadanie 22.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 4% (*m/m*)  $NH_4Cl$  i 5% (*m/m*)  $NH_3 \text{ aq.}$  ( $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ ).  $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Odp. pH = 9,85**



**Zadanie 23.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 0,5% (m/m)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  i 1,5% (m/m)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 8 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

**Odp. pH = 6,91**

**Zadanie 24.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie 1 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  do 250  $\text{cm}^3$  0,3% (m/m) :  
A)  $\text{HClO}_4$ ; B)  $\text{LiOH}$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

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

**Zadanie 25.**

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez rozpuszczenie 2 g  $\text{K}_3\text{PO}_4$  w 300  $\text{cm}^3$  0,2% (m/m)  $\text{HCl}$ .  $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

**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)  $\text{NaOH}$ .  $K_1 = 9 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-11}$ .

**Odp. A) pH = 8,62**

**Zadanie 27.**

Obliczyć pH roztworu, który otrzymano przez zmieszanie 2 litrów 0,18% (m/m)  $\text{LiOH}$  z 5 litrami 0,093%  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .  $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ .

**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  $\text{cm}^3$  0,9% (m/m)  $\text{NaCl}$ .  $K_1 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 3,3 \cdot 10^{-5}$ .

**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  $\text{NaOH}$ .  $pK_1 = 2,07$ ;  $pK_2 = 2,75$ ;  $pK_3 = 6,25$ ;  $pK_4 = 10,34$ ; B) 35  $\text{cm}^3$  87% (m/m) kwasu ortofosforowego ( $\rho = 1,7 \text{ g/cm}^3$ ) i 100 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .  $pK_1 = 1,96$ ;  $pK_2 = 7,12$ ;  $pK_3 = 12,32$ ; C) dwutlenku węgla w takiej ilości, że utworzył się roztwór 0,2% (m/m)  $\text{CO}_2$ .  $pK_1 = 6,5$ ;  $pK_2 = 10,4$ .

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

**Zadanie 30.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do 250  $\text{cm}^3$  16% (m/m)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o gęstości  $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$  50  $\text{cm}^3$  14% (m/m)  $\text{HCl}$  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  $\text{cm}^3$  11% (m/m)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o gęstości  $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$  50  $\text{cm}^3$  22% (m/m)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o gęstości  $\rho=1,15 \text{ g/cm}^3$  0,5 litra 9% (m/m)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  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  $450 \text{ cm}^3$  3% (m/m)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  o gęstości  $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$   $50 \text{ cm}^3$  12% (m/m)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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  $200 \text{ cm}^3$  0,4 mol/l roztworu:  
A)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  –  $6 \text{ cm}^3$  36% (m/m)  $\text{KOH}$  o gęstości  $\rho=1,4 \text{ g/cm}^3$ ; B)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  –  $5 \text{ cm}^3$  85% (m/m)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $300 \text{ cm}^3$  2% (m/m)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  o gęstości  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$   $12,8 \text{ cm}^3$  29% (m/m)  $\text{KOH}$  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  $400 \text{ cm}^3$  15% (m/m)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o gęstości  $\rho=1,14 \text{ g/cm}^3$ ,  $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ,  $1600 \text{ cm}^3$  4% (m/m)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o gęstości  $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ .

**Odp. pH = 2,11**

**Zadanie 37.**

Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez dodanie do  $200 \text{ cm}^3$  3% (m/m)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o gęstości  $\rho=1,3$ ,  $300 \text{ ml}$  12% (m/m)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  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**