

STAŁE RÓWNOWAGI REAKCJI PROTOLITYCZNYCH

Krzywe miareczkowania słabych kwasów i
słabych zasad

Iloczyn jonowy wody

Woda wykazuje nieznaczną dysocjację elektrolityczną



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (1)$$

$K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ (wyznaczona z pomiaru przewodnictwa w tem 22°C)

$\alpha =$ (jest znikomy) $< 2\%$

$[H_2O] = \text{const} = 1000/18 = 55,55 \text{ mol/}$

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

Z równania (1) $[H^+] [OH^-] = K [H_2O]$

czyli $K_w = [H^+] [OH^-] =$

$$= 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Czyli $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ i $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ gramojonu/l

10 000 000 dm³ wody – 1g $[H^+]$

– 17g $[OH^-]$

°C	K_w	$[H^+] = [OH^-]$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	$0,36 \cdot 10^{-7}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$0,59 \cdot 10^{-7}$
22	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60	$12,6 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$



$$K_{\text{kw}} = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

ponieważ $[\text{H}_2\text{O}] = 1$

to równanie (2) przyjmuje postać

$$K_{\text{kw}} = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Stała równowagi kwasu , jej wartość charakteryzuje moc kwasu



$$K_{zas} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Iloczyn

$$\begin{aligned} K_{kw} K_{zas} &= \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \\ &= [H_3O^+][OH^-] = K_w \end{aligned}$$

Iloczyn kwasowej i zasadowej = K_w



$$K_{\text{zas}} = \frac{[\text{HB}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

np.



$$K_{\text{zas}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_{\text{kw}} = \frac{[\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}^+]}$$

$$K_{\text{zas}} K_{\text{kw}} = \frac{[\text{HB}^+] [\text{OH}^-] [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}] [\text{A}^-]} =$$
$$= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$$

$$K_{\text{zas}} K_{\text{kw}} = K_{\text{w}} \quad \Big| - \log$$

$$\text{p}K_{\text{zas}} + \text{p}K_{\text{kw}} = \text{p}K_{\text{w}} = 14$$

$$\text{p}K_{\text{zas}} + \text{p}K_{\text{kw}} = 14$$



$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_k = [\text{H}_2\text{O}] = 55,55$$

$$K_{zas} = K_w / K_{kw}$$

$$K_{zas} = 1 \cdot 10^{-14} / 55,55 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$1,8 \cdot 10^{-16} < K_{\text{kw}} < 55,55$$

$$55,55 > K_{\text{zas}} > 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Kwasy których $K_{\text{kw}} < 1,8 \cdot 10^{-16}$

i zasady $K_{\text{kw}} < 1,8 \cdot 10^{-16}$

nie ulegają dysocjacji

Reakcje protolityczne przebiegają zawsze między najmocniejszym kwasem i najmocniejszą zasadą, produktami reakcji są więc odpowiednio najslabsza zasada i najslabszy kwas

Hydroliza soli np. CH_3COONa



$$K = \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_h$$



+



z iloczynu jonowego wody

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



$$K_{kw} = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K_{kw} = \frac{K_w [\text{A}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HA}]} \quad | \quad : K_w$$

$$\frac{K_{kw}}{K_w} = \frac{[A^-]}{[OH^-][HA]}$$

Odwracamy ułamek

$$\frac{K_w}{K_{kw}} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = K_h$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{kw}} \quad ; \quad K_h = x^2 c_s = \frac{K_w}{K_{kw}}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w}{K_{kw} c_s}}$$

Dla NH_4Cl

C(mol/litr)	X(stopień hydrolizy)
1	0,002
0,1	0,007
0,01	0,02
0,001	0,07

Hydroliza soli zwiększa się z rozcieńczeniem roztworu

Stężenie jonów wodorowych pH roztworów kwasów, zasad i soli

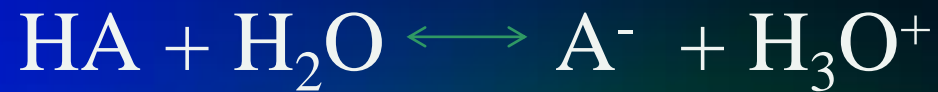
- dla mocnego kwasu

$$\text{pH} = -\log c_k \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

- dla mocnej zasady

$$\text{pOH} = -\log c_z \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

➤ dla słabego kwasu



$$K_{\text{kw}} = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

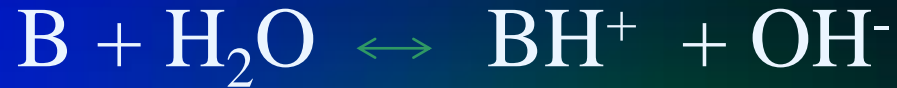
$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ i $\alpha < 2\%$ to $[\text{HA}] = c_k$

$$K_{\text{kw}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_k}$$

stąd $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{kw}} c_k}$ | $-\log$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{kw}} - \log c_k)$$

➤ dla słabej zasady



$$K_{\text{zas}} = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$[\text{HB}^+] = [\text{OH}^-] \quad \alpha < 2 \% \quad \text{to} \quad [\text{B}] = c_z$$

$$K_{\text{zas}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_z}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{zas}} c_z} \quad ; \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{zas}} - \log c_z)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{zas}} - \log c_k)$$

➤ dla soli słabego kwasu i mocnej zasady

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{kw}} + \text{p}K_{\text{kw}} + \log c_s)$$

➤ dla soli słabej zasady i mocnego kwasu

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{zas}} - \log c_s)$$

- dla buforu składającego się ze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{kw}} - \log \frac{c_{\text{k}}}{c_{\text{s}}}$$

- dla buforu składającego się ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{w}} - \text{pK}_{\text{zas}} - \log \frac{c_{\text{s}}}{c_{\text{z}}}$$

➤ dla soli słabego kwasu i słabej zasady

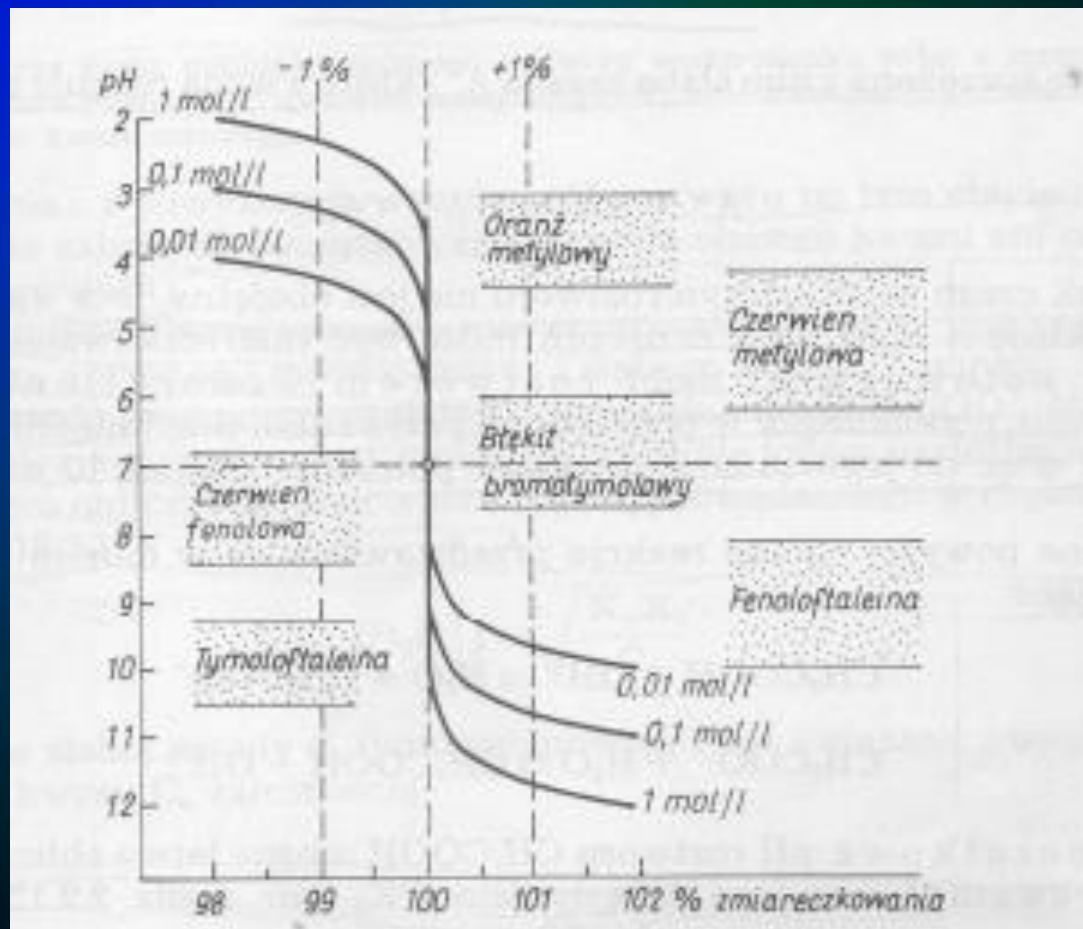
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{w}} + \text{p}K_{\text{kw}} - \text{p}K_{\text{zas}})$$

➤ dla soli kwaśnych

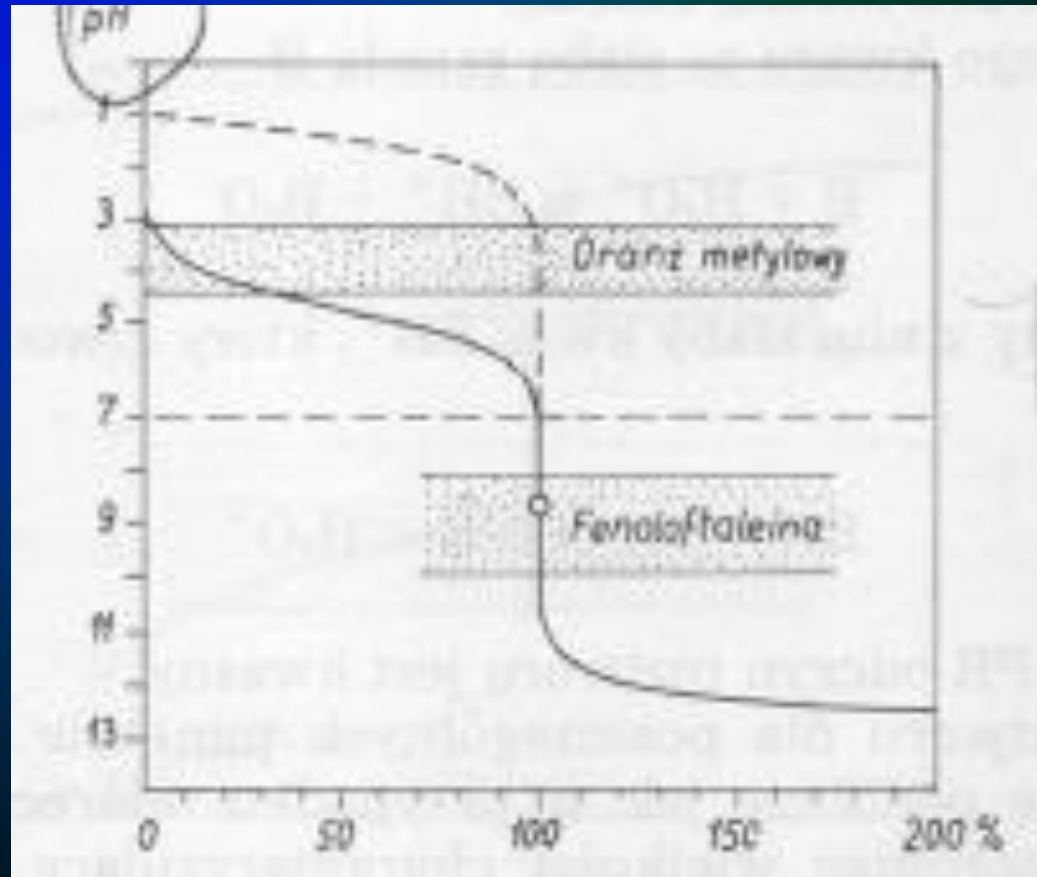
Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego

- ✓ Mocny kwas + mocna zasada
- ✓ Mocna zasada + mocny kwas
- ✓ Słaby kwas (w tym kwas wieloprotonowy)
+ mocna zasada
- ✓ Słaba zasada + mocny kwas

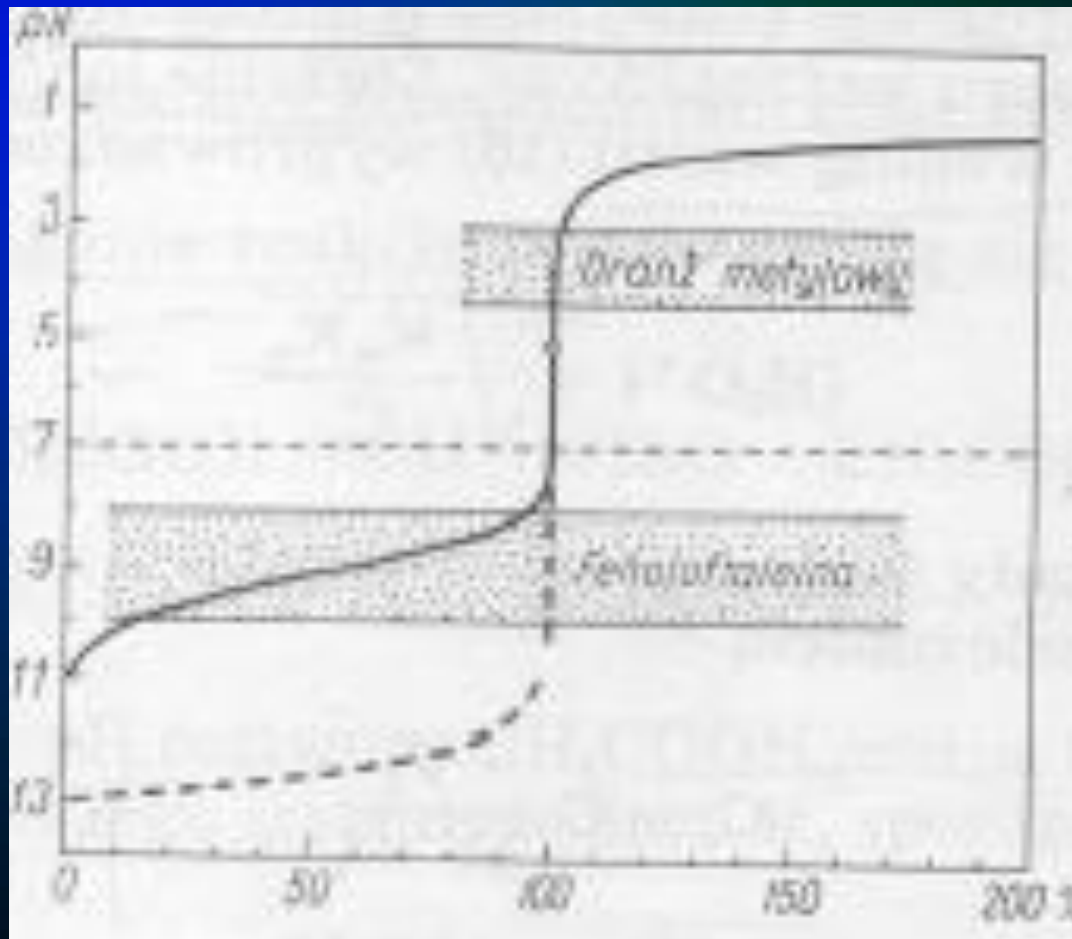
Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą



Krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą



Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem



Miareczkowanie słabego kwasu jednoprottonowego mocną zasadą

Etapy miareczkowania:

- Etap 0 - 1 punkt – pH_0
- Etap I - (0 — 100 %)
- Etap II - 1 punkt (100%)
- Etap III - ($> 100\%$)

MIARECZKOWANIE KWASÓW I ZASAD WIELOPROTONOWYCH

Miareczkowano 50 cm³ 0,2 M H₃PO₄ -
roztworem 0,1 M NaOH

$$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3} \quad pK_1 = 2,12$$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad pK_2 = 7,21$$

$$K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13} \quad pK_3 = 12,32$$

Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
0 (pH ₀)	0	H ₃ PO ₄	$pH = \frac{1}{2}(pK_{kw} - \log c_k)$	1,41

Przed reak.

$$n_k=0,01 \quad n_z=0,003$$

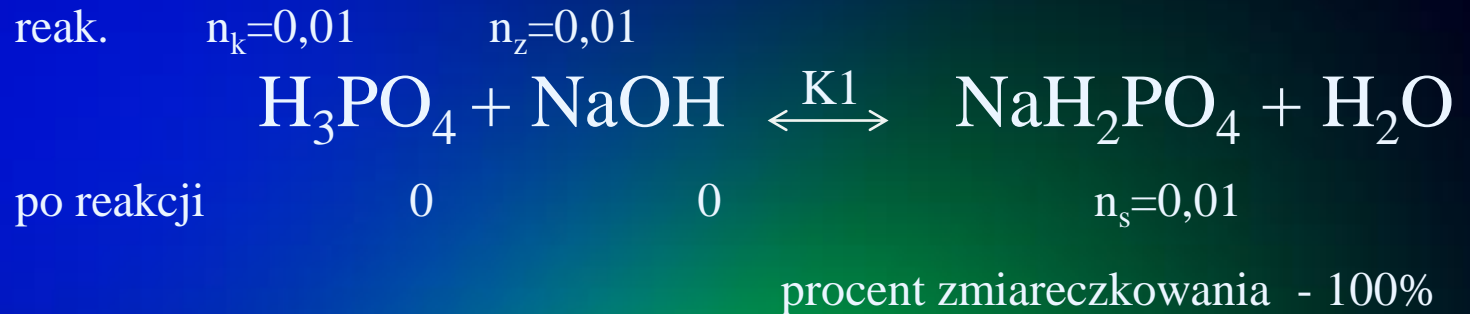


po reakcji

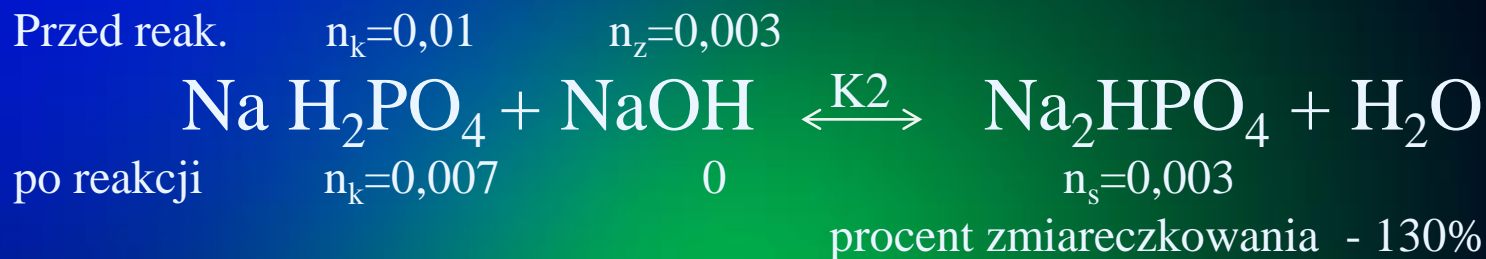
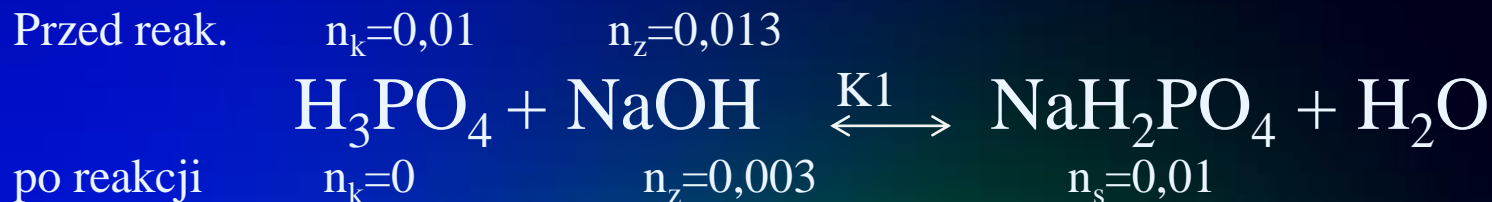
$$n_k=0,007 \quad 0 \quad n_s=0,003$$

procent zmiareczkowania - 30%, 50%, 70%, 90%

Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
I	30	H_3PO_4	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{kw}1} - \log \frac{c_k}{c_s}$	1,75
	50	NaH_2PO_4		2,12
	70			2,49
	90			3,07



Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
II (pH _{PR1})	100	NaH ₂ PO ₄	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{kw1}} + \text{pK}_{\text{kw2}})$	4,67



Etap zmiareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
III	130	Na H ₂ PO ₄	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{kw}2} - \log \frac{c_k}{c_s}$	6,84
	150	Na ₂ HPO ₄		7,21
	190			8,16

Przed reak.

$$n_k=0,01 \quad n_z=0,02$$



po reakcji

$$0 \quad n_z=0,01 \quad n_s=0,01$$

Przed reak.

$$n_k=0,01 \quad n_z=0,01$$

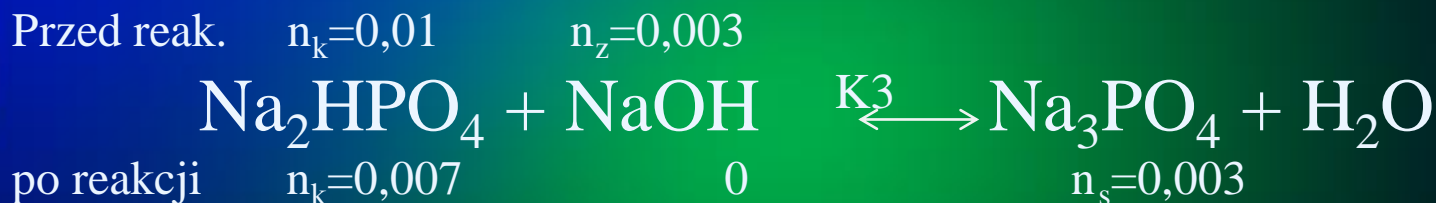
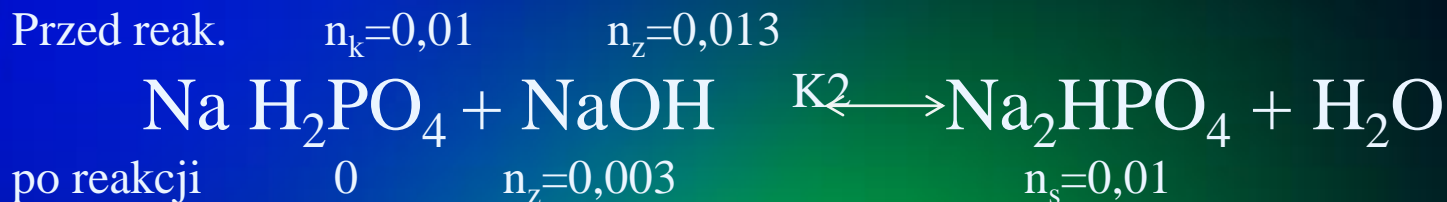
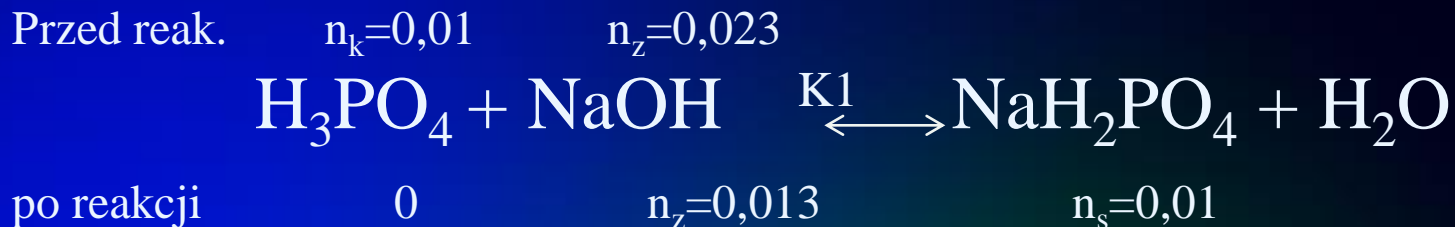


po reakcji

$$0 \quad 0 \quad n_s=0,01$$

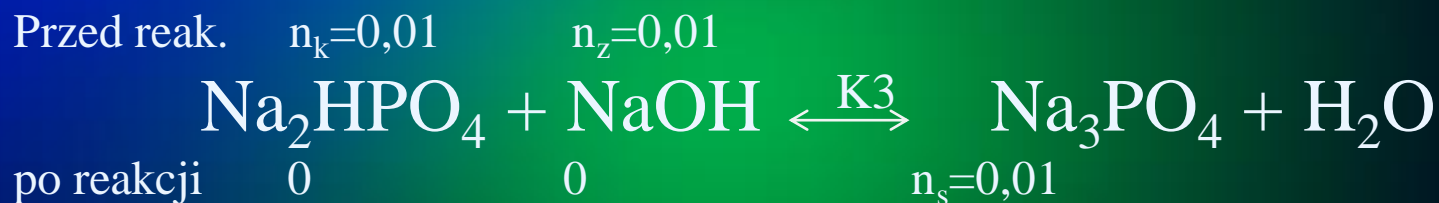
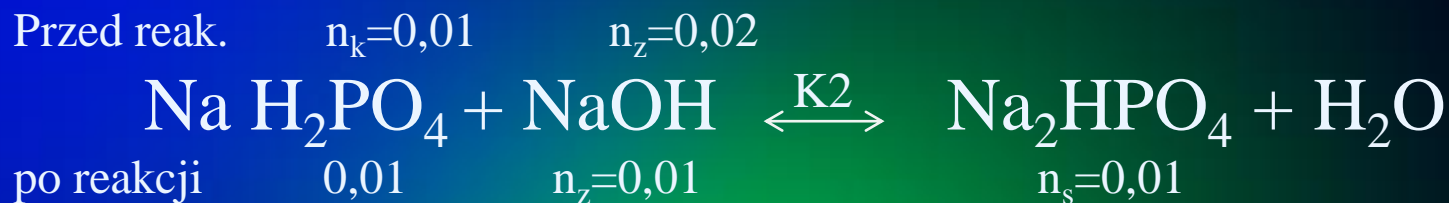
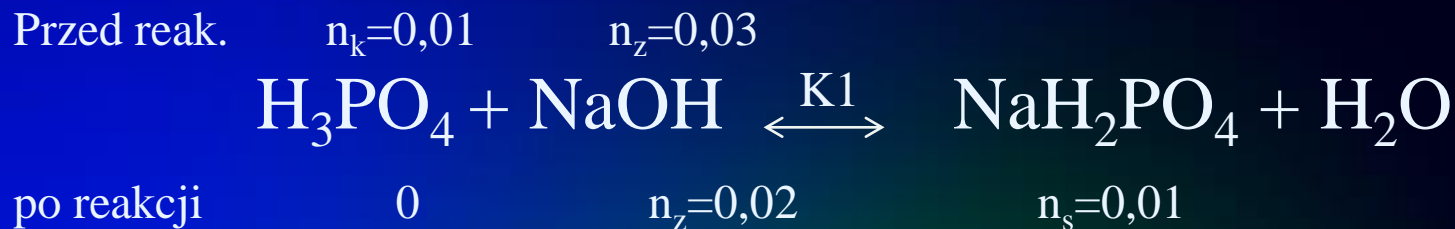
procent zmiareczkowania - 200%

Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
IV(pH _{PRII})	200	Na ₂ HPO ₄	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{kw}2} + \text{pK}_{\text{kw}3})$	9,77



procent zmiareczkowania - 230%

Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
V	230	Na_2HPO_4	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{kw}3^-} - \log \frac{c_k}{c_s}$	11,95
	250	Na_3PO_4		12,32
	290			13,27



Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
VI(pH _{PRIII})	300	Na ₃ PO ₄	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_w + \text{pK}_{\text{kw}3} + \log cs)$	12,39

Obliczanie c_s

$$c_s = \frac{n_s}{V_{kw} + V_{zas}}$$

$$n_s = 0,01; \quad V_{kw} = 0,05;$$

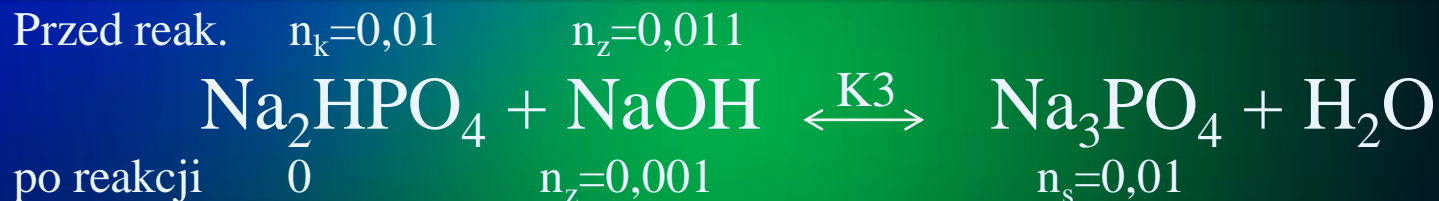
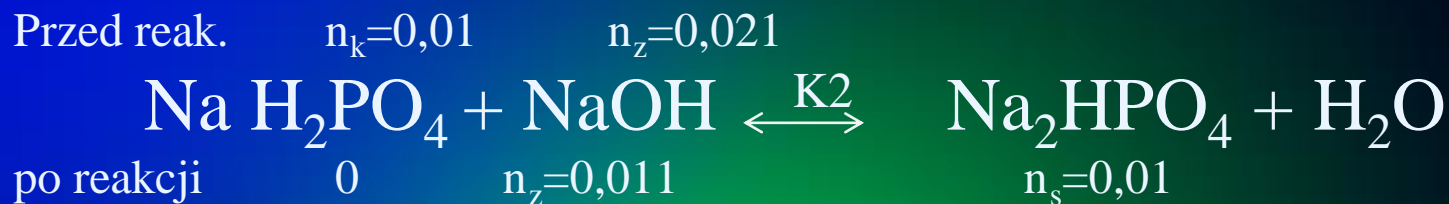
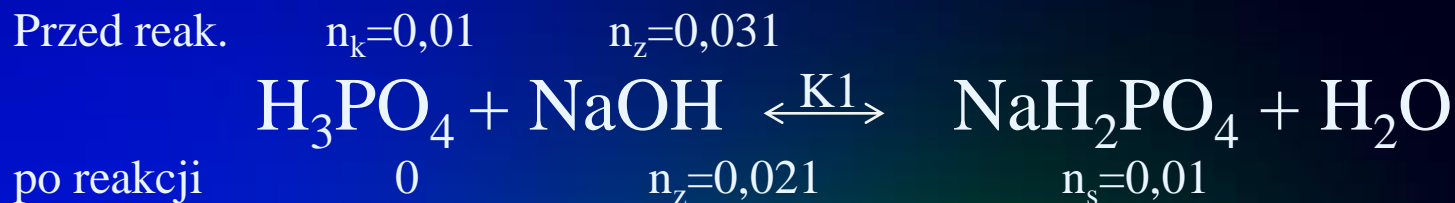
$$\text{NaOH} - \quad 0,1 \text{ mol/l} \quad - 1000 \text{ cm}^3$$

$$0,03 \quad - x$$

$$V_{zas} = 300 \text{ cm}^3$$

$$c_s = \frac{0,01}{0,05 + 0,3} = 0,02857$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 12,32 + \log 0,02857) = 12,39$$



Etap miareczkowania	Ilość NaOH [ml]	Skład roztworu	Wzór na obliczanie pH	pH
VII	310	Na_3PO_4	$\text{pOH} = -\log c_z$	11,44
	350	<u>NaOH</u> mieszanina	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	12,10

Obliczanie c_z

$$c_z = \frac{n_z}{V_{kw} + V_{zas}}$$

NaOH – 0,1 mol/l - 1000 cm³

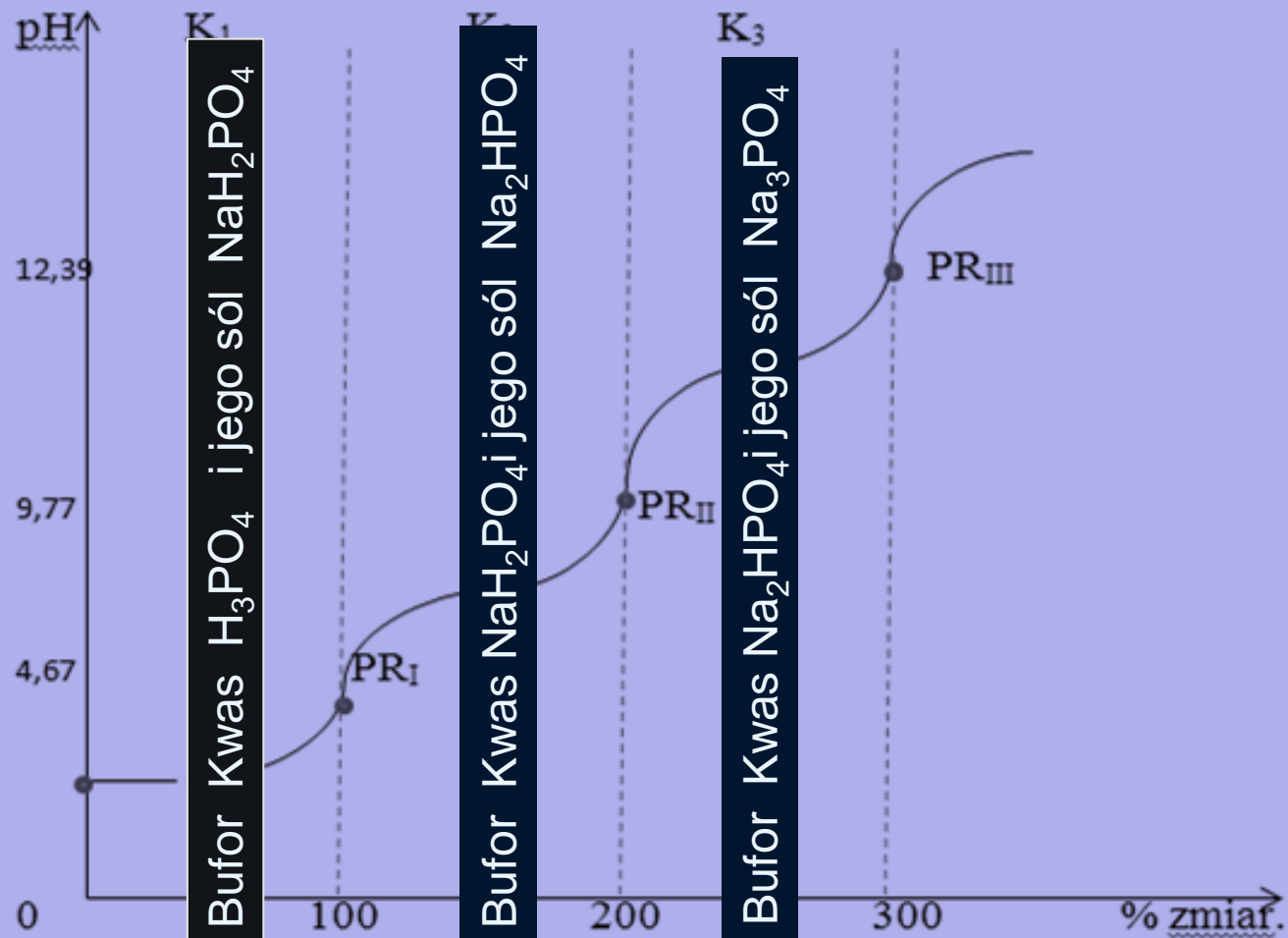
0,031 - x

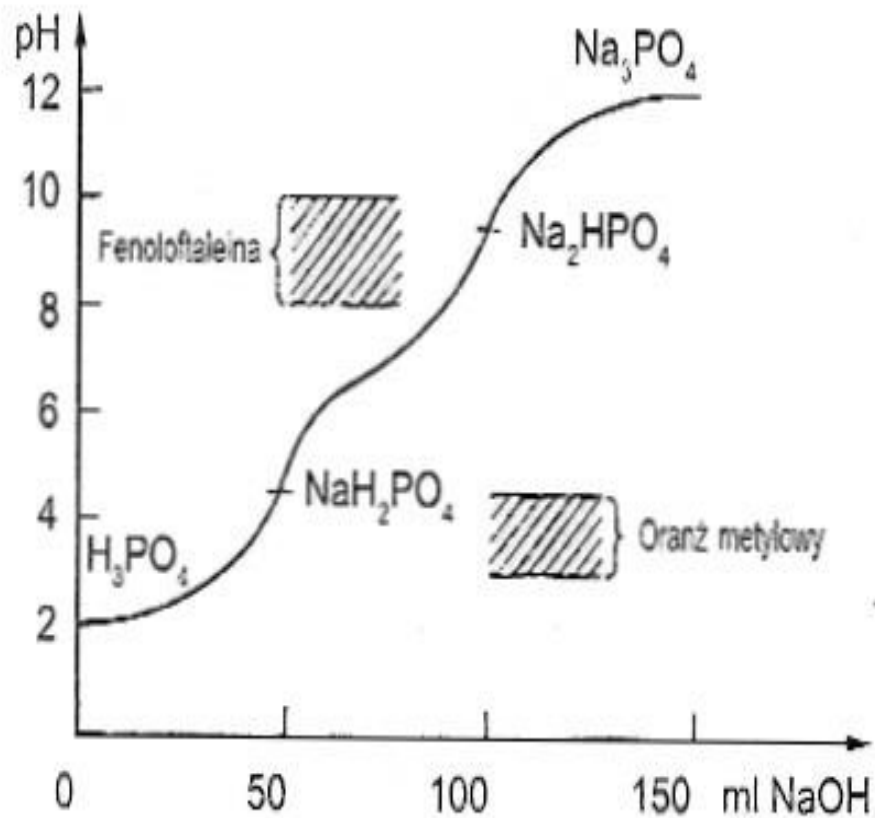
$$V_{zas} = 310 \text{ cm}^3$$

$$c_z = \frac{0,001}{0,05 + 0,31} = 2,778 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,56$$

$$\text{pH} = 11,44$$





. Krzywa miareczkowania roztworu kwasu fosforowego(V) roztworem zasady sodowej (H₃PO₄ + NaOH).