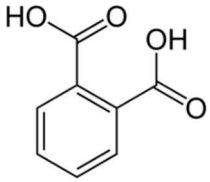
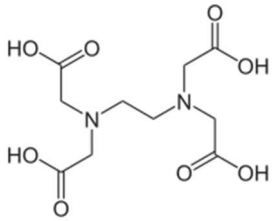
4. Równowagi w układach kwasów wieloprotonowych

Do najpopularniejszych kwasów wieloprotonowych należą:
H_3PO_4, H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, kwas ftalowy, EDTA.



kwas ftalowy



EDTA

Rozważmy równowagi, które są obserwowane w roztworach kwasu H_3PO_4 i jego soli:

$H_3PO_4 + H_2O \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- + H_3O^+$ $\quad pK_{a1} = 2{,}15$

$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $\quad pK_{a2} = 7{,}21$

$HPO_4^{2-} + H_2O \overset{K_{a3}}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} + H_3O^+$ $\quad pK_{a3} = 12{,}34$

Kolejne stałe można zapisać jako:

$$K_{\square 1} = \frac{[H_2PO_4^-]\,[H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \qquad K_{\square 2} = \frac{[HPO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \qquad K_{\square 1} = \frac{[HPO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[PO_4^{3-}]}$$

Możliwe jest zapisanie równowag przebiegających w przeciwnym kierunku:

$PO_4^{3-} + H_2O \overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + OH^-$ $\quad pK_{b1} = 14 - pK_{a3} = 14 - 12{,}34 = 1{,}66$

$HPO_4^{2-} + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- + OH^-$ $\quad pK_{b2} = 7{,}21 - pK_{a2} = 14 - 7{,}21 = 6{,}79$

$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{b3}}{\rightleftharpoons} H_3PO_4 + OH^-$ $\quad pK_{b3} = 12{,}34 - pK_{a1} = 14 - 2{,}15 = 11{,}85$

Kolejne stałe można zapisać jako:

$$K_{b1} = \frac{[HPO_4^{2-}]\,[OH^-]}{[PO_4^{3-}]} \qquad K_{b2} = \frac{[H_2PO_4^-]\,[OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} \qquad K_{b3} = \frac{[H_3PO_4]\,[OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$$

Rozpatrzmy różne przypadki. Jakie będzie pH następujących układów?:

a) H_3PO_4 jest to kwas, więc może ulegać reakcji określonej przez równowagę K_{a1}.

$H_3PO_4 + H_2O \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- + H_3O^+$ $\quad pK_{a1} = 2{,}15$

b) NaH_2PO_4 to jest sól, którą należy rozpatrywać po jej dysocjacji na jony: Na^+ ; $H_2PO_4^-$.
Z równań hydrolizy możemy zauważyć, że jon $H_2PO_4^-$ może ulegać dwóm typom reakcji:

$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $\quad pK_{a2} = 7{,}21$ albo

$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{b3}}{\rightleftharpoons} H_3PO_4 + OH^-$ $\quad pK_{b3} = 12{,}34 - pK_{a1} = 14 - 2{,}15 = 11{,}85$

Stąd, żeby dowiedzieć się, która z tych reakcji jest dominująca należy zastanowić się nad wartościami poszczególnych stałych $pK_{a2} = 7{,}21$ i $pK_{b3} = 11{,}85$. Na pierwszy rzut oka ciężko jest to stwierdzić. Zobaczmy jak wyglądają wartości tych stałych:
$K_{a2} = 10^{-7{,}21}$ vs. $K_{b3} = 10^{-11{,}85}$ Pytanie, która z tych wartości jest większa?
Teraz już z łatwością możemy odpowiedzieć, że stała K_{a2} ma większą wartość. Stąd reakcja, która statystycznie będzie przeważała, to reakcja:

$H_2PO_4^- + H_2O \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + H_3O^+$

Z tego względu w układach z tą solą można się spodziewać pH kwaśnego.

c) Na_2HPO_4 to jest sól, więc postępujemy podobnie, jak w poprzednim przypadku. Rozpatrujemy dysocjację na jony: $Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + HPO_4^{2-}$ Następnie rozważamy reakcje hydrolizy jonu HPO_4^{2-}.

$HPO_4^{2-} + H_2O \overset{K_{a3}}{\rightleftarrows} PO_4^{3-} + H_3O^+$ $pK_{a3} = 12,34$

$HPO_4^{2-} + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftarrows} H_2PO_4^- + OH^-$ $pK_{b2} = 6,79$

Gdy porównamy stałe, to zauważymy, że $K_{a3} = 10^{-12,34}$ jest mniejsza niż $K_{b2} = 10^{-6,79}$. Zatem reakcją główną będzie reakcja:

$HPO_4^{2-} + H_2O \overset{K_{b2}}{\rightleftarrows} H_2PO_4^- + OH^-$ stąd można spodziewać się pH zasadowego.

d) Na_3PO_4 to sól, gdzie po dysocjacji jedynym jonem, który może ulegać hydrolizie jest PO_4^{3-}. pH w takim przypadku będzie zasadowe, bo istnieje tylko jedna możliwa reakcja hydrolizy – ta w której powstają jony OH^-.

Zadanie 4.1

Jakie będzie pH roztworu po zmieszaniu 200 ml 0,1M kwasu ftalowego oraz 100 ml 0,2M NaOH? $pK_{a1} = 2,94$; $pK_{a2} = 5,43$

Odp. pH = 3,3

Zadanie 4.2

Jaka ilość 0,1M KOH jest potrzebna na całkowite zobojętnienie 0,5 dm^3 0,05M kwasu węglowego? Jakie będzie pH końcowe roztworu? $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$

Podpowiedź: Zobojętnienie jest gdy $n_{H3O+} = n_{OH-}$

Odp. 0,5dm^3 ; pH = 11,34

Zadanie 4.3

Do 250 cm^3 roztworu 0,1M H_3PO_4 dodano 150 cm^3 roztworu 0,1M NaOH. Oblicz, jakie będzie pH roztworu końcowego. pK_{a1}=2,15

Odp. pH = 2,32

Zadanie 4.4

Oblicz jakie będzie pH roztworu soli $NaHCO_3$ o stężeniu 0,1M. $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$

Odp. pH = 9,67

Zadanie 4.5

Zmieszano równe objętości 0,1M H_3PO_4 oraz 0,1M roztworu soli Na_2HPO_4. Oblicz jakie będzie końcowe pH tego roztworu? Zapisz stosowne równania reakcji. $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,34$

Podpowiedź: Weź pod uwagę objętość końcową roztworu.

Odp. $H_3PO_4 + Na_2HPO_4 \rightarrow 2NaH_2PO_4$; pH = 4,11