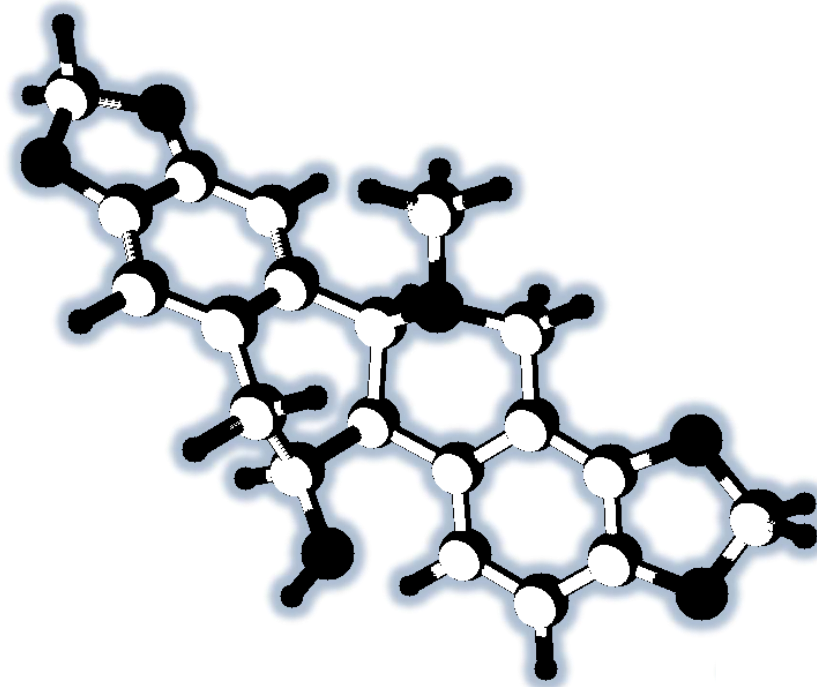


# CHEMIA ANALITYCZNA



pH ROZTWORÓW I ROZTWORY BUFOROWE

## Etap 0. i 1.

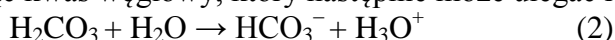
### ZADANIE 1.

#### Równowagi jonowe - zakwaszanie wody deszczowej

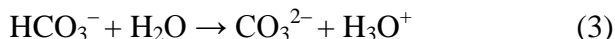
Wody naturalne, w tym i woda deszczowa, ulegają zakwaszeniu dzięki obecności w atmosferze pewnej ilości dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ). Gaz ten rozpuszcza się w wodzie:



tworząc kwas węglowy, który następnie może ulegać reakcji dysocjacji:



i dalej:



Stałe równowagi zapisanych wyżej reakcji wynoszą:

$$K_H = 0,04 \quad \text{dla reakcji 1 (gdy ciśnienie } \text{CO}_2 \text{ wyrażone jest w atm)}$$

$$K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{dla reakcji 2}$$

$$K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11} \quad \text{dla reakcji 3}$$

Oblicz pH wody deszczowej, pozostającej w równowadze z obecnym w powietrzu dwutlenkiem węgla w ilości  $3,6 \cdot 10^{-2} \%$  obj. (przy ciśnieniu atmosferycznym 1 atm).

### ZADANIE 2.

#### Jednoczesna dysocjacja kwasowa i zasadowa

Oblicz pH roztworów o stężeniu  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ :

(a) mrówczanu amonu.

(b) wodorowęglanu sodu.

Stałe  $K_a$  wynoszą:

$$\text{dla HCOOH} \quad 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{dla NH}_4^+ \quad 6,3 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{dla H}_2\text{CO}_3 \quad 4 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{dla HCO}_3^- \quad 5 \cdot 10^{-11}$$

### ZADANIE 3.

#### Kwas dwuprotonowy

Oblicz pH roztworu kwasu siarkowodorowego o stężeniu  $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Podaj wartości stężeń  $\text{H}_2\text{S}$  oraz jonów  $\text{HS}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ . Czy wytrąci się osad  $\text{MnS}$  po dodaniu 2 milimoli  $\text{MnSO}_4$  do  $100 \text{ cm}^3$  tego roztworu?

$$\text{Dla kwasu siarkowodorowego:} \quad K_{a1} = 8 \cdot 10^{-8} \quad K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{Iloczyn rozpuszczalności MnS:} \quad K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

### ZADANIE 4.

#### Zmiany pH roztworów wodnych

Oblicz pH roztworów powstałych w wyniku opisanych niżej czynności:

a) przygotowano  $50 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  roztworu chlorku amonu,

b) tak otrzymany roztwór rozcieńczono 2-krotnie,

c) do tego roztworu dodano  $10 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$ ,

d) dodano jeszcze jedną porcję  $10 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$ .

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9,2$$

**ZADANIE 5.****Równowagi kwasowo-zasadowe**

Zasada Brønsteda wprowadzona do roztworu o ustalonym pH może ulec protonowaniu w zależności od wartości  $pK_a$  sprzężonego kwasu. Przy założeniu, że zasada Brønsteda jest anionem,  $A^{2-}$ , kwasu dwuprotonowego, spełnione są zależności:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (2)$$

gdzie  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$  są kolejnymi stałymi dysocjacji kwasu  $H_2A$ . Przyjmując, że sumaryczne stężenie wszystkich form:  $A^{2-}$ ,  $HA^-$  i  $H_2A$  wynosi  $c$  i wykorzystując równania 1, 2, można zapisać:

$$c = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = [A^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (4)$$

Równanie 3 wskazuje, że każdy z trzech składników sumy w mianowniku równania 4 wyraża względny udział poszczególnych form w całkowitym stężeniu  $c$ , tzn.

$$[A^{2-}] : [HA^-] : [H_2A] = 1 : \frac{[H^+]}{K_{a2}} : \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

Dlatego, analogicznie można zapisać:

$$\frac{[HA^-]}{c} = \frac{\frac{[H^+]}{K_{a2}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (5)$$

$$\frac{[H_2A]}{c} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (6)$$

Powyższe zależności zostaną wykorzystane do opisu składu roztworu zawierającego węglany przy różnych ustalonych wartościach pH.

**Polecenie:**

Oblicz procentowe udziały  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  i  $H_2CO_3$  w całkowitym stężeniu węglanów dla:

pH = 13

pH = 10,3

pH = 8,4

pH = 6,4

pH = 1

Stałe dysocjacji kwasu węglowego:

 $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$  $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$

**ZADANIE 6.****Reakcje kwasowo-zasadowe**

Przygotowano 100 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>. Do roztworu tego dodano w trzech kolejnych porcjach po 10 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Polecenie:

Oblicz pH roztworu NH<sub>4</sub>Cl przed dodaniem NaOH oraz po wprowadzeniu kolejnych porcji roztworu tej zasady. Zapisz w formie jonowej odpowiednie równania reakcji.

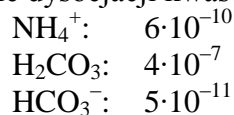
Stała dysocjacji kwasowej NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

**ZADANIE 7.****Odczyn roztworów**

Oblicz wartość pH (z dokładnością do jednej cyfry po przecinku) oraz określ odczyn następujących roztworów:

- 0,10 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- 0,10 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;
- $1 \cdot 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup> HCl;
- 0,01 mol/dm<sup>3</sup> KCl;
- mieszanina 0,10 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 0,05 mol/dm<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub>;
- mieszanina 0,10 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i 0,02 mol/dm<sup>3</sup> NaOH;
- nasycony roztwór Mg(OH)<sub>2</sub>.

Stałe dysocjacji kwasowej,  $K_a$ :



Iloczyn rozpuszczalności Mg(OH)<sub>2</sub>:  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$   
Iloczyn jonowy wody:  $10^{-14}$

**ZADANIE 8.****Reakcje z udziałem kwasów i zasad, obliczanie wartości pH**

W pięciu naczyniach zmieszano po dwa roztwory, każdy o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Oblicz wartości pH w otrzymanych mieszaninach (a – e), a tam gdzie zaszły reakcje, zapisz ich równania w formie jonowej:

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup> + NaOH o stężeniu 0,3 mol/dm<sup>3</sup>.
- CH<sub>3</sub>COOH o stężeniu 0,4 mol/dm<sup>3</sup> + NaOH o stężeniu 0,4 mol/dm<sup>3</sup>.
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup> + HCl o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>.
- metyloamina o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> + Ba(OH)<sub>2</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.
- KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,04 mol/dm<sup>3</sup> zawierający H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup> + KI o stężeniu 0,4 mol/dm<sup>3</sup> (zakładamy że H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest mocnym kwasem dwuprotonowym).

Wartości stałych dysocjacji kwasowej,  $K_a$ :

CH <sub>3</sub> COOH	$1,6 \cdot 10^{-5}$	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-7}$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$5 \cdot 10^{-11}$	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$4 \cdot 10^{-11}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{-3}$	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6 \cdot 10^{-8}$	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$5 \cdot 10^{-13}$		

**ZADANIE 9.****Kwasy wokół nas**

- a) Do ogrzewania pewnego budynku zużyto w ciągu jednego sezonu grzewczego jedną tonę węgla zawierającego 5% pirytu ( $\text{FeS}_2$ ). Zakładając, że gdyby powstały w czasie spalania  $\text{SO}_2$  całkowicie przekształcił się w  $\text{SO}_3$ , oblicz, ile litrowych butelek stężonego kwasu siarkowego(VI) (98% o gęstości  $1,836 \text{ g/cm}^3$ ) można otrzymać wykorzystując powstały  $\text{SO}_3$ .
- b) Sok grejpfrutowy zawiera 1% wagowy kwasu cytrynowego, a napój typu Cola 0,07% kwasu fosforowego(V). Oszacuj, który roztwór ma wyższe pH. Dla obu płynów przyjmij gęstość  $1 \text{ g/cm}^3$ . Uwzględnij tylko pierwszy etap dysocjacji.
- c) Roztwór kwasu siarkowego(VI) w akumulatorze samochodowym ma stężenie 40%, a jego gęstość wynosi  $1,303 \text{ g/cm}^3$ . Jakie jony:  $\text{SO}_4^{2-}$  czy  $\text{HSO}_4^-$  dominują w takim roztworze?

Stałe dysocjacji kwasowej,  $K_a$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $6 \cdot 10^{-3}$ ; kwas cytrynowy:  $8 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{HSO}_4^-$ : 0,01.

**ZADANIE 10.****Wpływ siarki na środowisko naturalne**

Jednym z ważniejszych minerałów zawierających siarkę jest piryt,  $\text{FeS}_2$ . W wyniku utleniania  $\text{FeS}_2$  za pomocą tlenu w obecności wody powstają rozpuszczalne formy żelaza i siarki (jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ), co przyczynia się do migracji tych pierwiastków w środowisku.

1. Zapisz jonowo zbilansowane równanie wymienionej wyżej reakcji utleniania  $\text{FeS}_2$ . Jaki jest wpływ tej reakcji na odczyn środowiska wodnego, w którym przebiega (zakwaszanie, alkalizowanie)?
2. Reakcja utleniania żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) przebiega dalej, z wytworzeniem trudno rozpuszczalnego  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Zapisz jonowo zbilansowane równanie tej reakcji.

Piryt stanowi też jeden z dodatkowych składników węgla kamiennego. Podczas spalania takiego węgla piryt utlenia się do gazowego  $\text{SO}_2$ .

3. Zapisz równanie przebiegającej reakcji.

Obecność gazowego  $\text{SO}_2$  w atmosferze przyczynia się do zakwaszenia wód naturalnych.

4. Jaka zawartość  $\text{SO}_2$  w atmosferze (w % obj.) przy ciśnieniu atmosferycznym 1013 hPa jest wystarczająca, aby wartość pH wody zakwaszonej wyłącznie w wyniku obecności  $\text{SO}_2$  wynosiła 4 (pominąć wpływ  $\text{CO}_2$ )?

Stała dysocjacji  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$

Stała równowagi (K) reakcji:  $\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{niezdysocjowany})}$  wynosi  $2 \cdot 10^{-5}$   
(gdy ciśnienie  $\text{SO}_2$  jest wyrażone w Pa, a stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_3$  w  $\text{mol/dm}^3$ ).

**ZADANIE 11.****Zmiana pH roztworów**

Jak zmieni się stężenie jonów wodorotlenowych przy przejściu od roztworu **A** do roztworu **B**: (a) wzrośnie, (b) zmniejszy się, (c) nie zmieni się w istotny sposób? Podawanie uzasadnienia nie jest wymagane. W obliczeniach nie należy uwzględniać współczynników aktywności

1. Do 70 cm<sup>3</sup> 10% roztworu kwasu siarkowego (roztwór **A**) dodano wody do objętości 200 cm<sup>3</sup> (powstał roztwór **B**).
2. Do 40 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Powstał roztwór **A**. Roztwór ten rozcieńczono dwukrotnie i otrzymano roztwór **B**.
3. Do 40 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano tym razem 50 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Powstał roztwór **A**. Dodano następnie 160 cm<sup>3</sup> wody otrzymując roztwór **B**.
4. Do 100 cm<sup>3</sup> czystej wody (roztwór **A**) wprowadzono 10 mg Fe(OH)<sub>3</sub> (otrzymano roztwór **B**); iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)<sub>3</sub> wynosi 2,5·10<sup>-39</sup>.
5. 100 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (roztwór **A**) poddano elektrolizie z użyciem elektrod platynowych, przepuszczając prąd 10 mA w ciągu 3 minut. Po elektrolizie i wymieszaniu powstał roztwór **B**.

**ZADANIE 12.****Roztwory buforowe w analizie**

Systematyczny tok analizy jakościowej kationów polega na wydzielaniu określonych grup tych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych osadów, a następnie identyfikacji poszczególnych kationów w ramach grupy. Przy takim sposobie postępowania pierwszy etap analizy mieszaniny kationów: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i K<sup>+</sup> polegałby na wydzieleniu trudno rozpuszczalnych węglanów BaCO<sub>3</sub> i SrCO<sub>3</sub>. Wartość pH roztworu powinna być wysoka, jednak możliwość jej zwiększenia jest ograniczona. Dlatego takie rozdzielanie przeprowadza się w obecności roztworów buforowych zapewniających optymalną wartość pH roztworu.

1. Dlaczego wartość pH przy wytrącaniu BaCO<sub>3</sub> i SrCO<sub>3</sub> powinna być możliwie wysoka? Jakie zjawisko powoduje, że wartość ta nie może być zbyt duża?
2. Jaki procent początkowej zawartości jonów Mg<sup>2+</sup> (przy początkowym stężeniu tych jonów w mieszaninie równym 0,1 mol/dm<sup>3</sup>) pozostanie w roztworze przy pH wynoszącym:
  - a) 8?
  - b) 9?
  - c) 9,5?
3. Spośród trzech wymienionych wyżej wartości pH wybierz tę, która będzie najlepsza dla wydzielenia BaCO<sub>3</sub> i SrCO<sub>3</sub> z mieszaniny kationów wymienionych w treści zadania. Jakich ilości (w gramach) stałego NH<sub>4</sub>Cl i stałego NaOH należy użyć, aby przygotować 200 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego o takiej wartości pH, przy założeniu, że stężenie formy kwasowej buforu wyniesie 1 mol/dm<sup>3</sup>?

Iloczyn rozpuszczalności Mg(OH)<sub>2</sub>                       $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$

Stała dysocjacji kwasowej NH<sub>4</sub><sup>+</sup>                       $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Masy molowe: H: 1      N: 14      O: 16      Na: 23      Cl: 35,5 g/mol

**ZADANIE 13.****Kwaśny deszcz**

Woda deszczowa wykazuje lekko kwaśny odczyn pochodzący od rozpuszczonego ditlenku węgla. Jednak w wyniku działalności człowieka i związanej z tym nadmiernej emisji do atmosfery tlenków o charakterze kwasowym, przede wszystkim  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ , kwasowość deszczu może się wyraźnie zwiększyć. Powstające w ten sposób kwaśne opady mają niekorzystny wpływ na ekosystemy (zwłaszcza roślinność), a także przyczyniają się do niszczenia elewacji budynków i szybszej korozji metalowych elementów konstrukcyjnych.

W pewnej fabryce spalono 2 tony paliwa węglowego zawierającego 5% mas. pirytu ( $\text{FeS}_2$ ). Wkrótce potem w okolicy, na obszar o powierzchni  $5,0 \text{ km}^2$ , spadł deszcz w ilości  $10 \text{ mm/m}^2$ .

Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji spalania pirytu.
- Oblicz masę  $\text{SO}_2$  uwolnionego do atmosfery w wyniku spalania wymienionej ilości paliwa węglowego.
- Zakładając, że cały wytworzony  $\text{SO}_2$  rozpuścił się w wodzie, która spadła w postaci deszczu, oblicz stężenie molowe kwasu siarkowego(IV).
- Oblicz pH i stopień dysocjacji kwasu siarkowego(IV) w tych warunkach (pomijamy ewentualny wpływ  $\text{CO}_2$ ).
- Oblicz, jak zmieniłaby się wartość pH, gdyby cały  $\text{SO}_2$  obecny w powietrzu uległ katalitycznemu utlenieniu do  $\text{SO}_3$ .
- Tlen atmosferyczny może też utleniać  $\text{H}_2\text{SO}_3$  lub  $\text{HSO}_3^-$  w roztworze. Zapisz w formie jonowej zbilansowane równania połówkowe oraz równanie sumaryczne tej reakcji utleniania-redukcji. Uwzględnij dominującą formę siarki(IV) w roztworze, określoną w punkcie d). Oceń, czy obniżenie pH przesunie stan równowagi tej reakcji w stronę produktu (produktów) czy substratu (substratów). Odpowiedź uzasadnij.
- Opisz krótko budowę / symetrię cząsteczek  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ .

Stała dysocjacji  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $K_{a1} = 0,013$ , udział drugiego etapu dysocjacji można pominąć.

Masy molowe: O: 16,00; S: 32,07; Fe: 55,85 g/mol

**ZADANIE 14.****Właściwości pewnej soli**

Anion badanej soli, ( $\text{A}^{2-}$ ) jest anionem słabego kwasu dwuprotonowego. Stałe dysocjacji kwasowej wynoszą:  $K_{a1} = 8 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ .

Polecenia:

- Wymień dwie formy spośród  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{HA}^-$  i  $\text{H}_2\text{A}$ , które dominują w roztworze o  $\text{pH} = 7$ . Jaki jest stosunek stężeń tych form?
- Czy jest możliwe takie dobranie pH roztworu, aby udział każdej z trzech wymienionych wyżej form w sumarycznym stężeniu  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{HA}^-$  i  $\text{H}_2\text{A}$  był jednakowy? Odpowiedź uzasadnij.

**ZADANIE 15.****Dysocjacja kwasu siarkowego(VI)**

Kwas siarkowy(VI) jest nietypowym kwasem dwuprotonowym, ponieważ w roztworze wodnym dysocjacja tego kwasu w pierwszym etapie jest całkowita ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ , stała dysocjacji  $K_{a1} \gg 1$ ), natomiast w drugim etapie częściowa ( $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ , stała dysocjacji  $K_{a2} = 0,012$ ). Wymienione procesy wpływają też na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych siarczanów(VI), np.  $\text{BaSO}_4$  (iloczyn rozpuszczalności,  $K_{s0} = 10^{-10}$ ).

Polecenia:

- Wyprowadź odpowiedni wzór, a następnie oblicz stężenia jonów  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  oraz  $\text{SO}_4^{2-}$  w dwóch roztworach kwasu siarkowego(VI): o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  oraz  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Wyznacz też stopień dysocjacji (%) dla drugiego etapu. Dla obu roztworów wyznacz stosunek stężeń jonów  $\text{HSO}_4^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Oblicz rozpuszczalność molową  $\text{BaSO}_4$  w wodzie oraz w (I) roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .
- Bez potrzeby przeprowadzania szczegółowych obliczeń wykaż, jak na rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  wpłynie umieszczenie tej soli w: (II) roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , (III) roztworze  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ .
- Na podstawie wyników z punktów b) i c) uszereguj roztwory (I), (II), (III) oraz wodę według rosnącej wartości rozpuszczalności molowej  $\text{BaSO}_4$ .

**ZADANIE 16.****Wietrzenie skał wapiennych i twardość węglanowa**

Węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), wchodzący w skład skał wapiennych, jest substancją trudno rozpuszczalną w wodzie. W pewnym stopniu rozpuszcza się w wodzie zawierającej tlenek węgla(IV) (dwutlenek węgla), czego skutkiem jest tzw. twardość węglanowa wody.

Wspomniany proces rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  jest przykładem wietrzenia chemicznego, czyli zjawiska niszczenia skał (minerałów) pod wpływem wody lub czynników atmosferycznych.

Tlenek węgla(IV) ulega w wodzie hydratacji a powstały produkt, który możemy opisać wzorem  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , częściowo dysocjuje na jony.

Twardość węglanowa wody może być ilościowo wyrażona w  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$  (tabela).

Woda	$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$
Bardzo miękka	0–85
Miękka	85–170
Średnio twarda	170–340
Twarda	340–510
Bardzo twarda	>510

Podczas gotowania wody twardej w naczyniu pojawia się osad nazywany kamieniem kotłowym.

Jednym ze sposobów usuwania (obniżania) twardości wody jest wytrącanie jonów wapnia i magnezu za pomocą tzw. sody, czyli węglanu disodu.



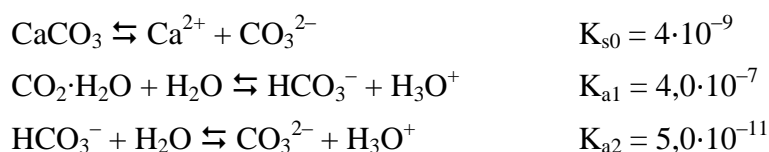
Polecenia:

- a) Zapisz jonowo równanie reakcji rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  w wodzie zawierającej  $\text{CO}_2$ .
- b) Oblicz, ile gramów  $\text{CaCO}_3$  rozpuści się w  $1 \text{ dm}^3$  wody pozbawionej  $\text{CO}_2$ , zakładając dla uproszczenia, że jony węglanowe nie ulegają reakcjom protolitycznym. Oblicz stosunek stężeń jonów wapnia w nasyconym roztworze  $\text{CaCO}_3$  i w średnio twardej wodzie, gdzie na pełne zobojętnienie jonów  $\text{HCO}_3^-$  w  $1 \text{ dm}^3$  potrzeba  $4 \text{ mmol HCl}$ .
- c) Wartość pH wody zawierającej rozpuszczony dwutlenek węgla wynosiła  $5,6$ . Oblicz, jaka była masa  $\text{CO}_2$ , który rozpuścił się  $1 \text{ dm}^3$  tej wody, powodując jej zakwaszenie do takiej wartości pH. Porównanie podanych niżej wartości  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$  pozwala na uproszczenie tych obliczeń. Można też pominąć wpływ dysocjacji wody.
- d) Zapisz jonowo równanie reakcji powstawania kamienia kotłowego. Określ jak, w wyniku podgrzania wody, zmieniają się stężenia reagentów uczestniczących w równowadze wytrącania / rozpuszczania kamienia kotłowego (w porównaniu z wodą zimną). Zaproponuj „domowy” chemiczny sposób usunięcia tego kamienia za pomocą substancji dostępnych w życiu codziennym i zapisz jonowo równanie odpowiedniej reakcji.
- e) Pewien zakład przemysłowy dysponował wodą o twardości odpowiadającej zawartości  $136 \text{ mg jonów Ca}^{2+} / \text{dm}^3$ , a do celów produkcyjnych potrzebna była woda bardzo miękka. Oblicz minimalną masę sody, jak musi być dodana na tonę wody, aby uzyskała ona żądane właściwości (zakładamy że gęstość wody wynosi  $1 \text{ g/cm}^3$ ).

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

Ca:  $40 \text{ g/mol}$ ; Na:  $23 \text{ g/mol}$ ; C:  $12 \text{ g/mol}$ ; O:  $16 \text{ g/mol}$ ; H:  $1 \text{ g/mol}$

Stałe równowagi dla reakcji:



## Etap 2.

### ZADANIE 17.

#### Otrzymywanie i własności roztworów buforowych

Roztwory buforowe umożliwiające pracę przy stałym określonym pH są bardzo przydatne w pracy laboratoryjnej. Można je otrzymywać wykorzystując różne sposoby.

1. Przeprowadzając odpowiednie obliczenia zaproponuj dwa sposoby otrzymania 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego o pH = 10 i stężeniu formy kwasowej wynoszącym 0,5 mol/dm<sup>3</sup>, mając do dyspozycji następujące substancje w postaci stałej: NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaOH oraz wodę. Ilości dodanych substancji (poza wodą) podaj w gramach.

Wielkością określającą zdolności buforujące jest pojemność buforowa, mówiąca ile moli mocnej zasady lub mocnego kwasu należy dodać, aby zmienić pH buforu o jednostkę.

2. Oblicz, ile moli NaOH należy dodać do jednego z zaproponowanych przez Ciebie buforów, aby podwyższyć pH tego buforu z 10 do 11. Ile moli HCl należy dodać, aby obniżyć pH tego samego buforu z 10 do 9? Dlaczego tak obliczone liczby moli są różne? Jakie powinny być zawartości składników buforu, aby takie same ilości kwasu i zasady powodowały zmianę pH o jednostkę (w przypadku kwasu obniżenie, a w przypadku zasady wzrost pH)?

Dla kwasu węglowego:  $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ ; dla jonu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $K_a = 1,58 \cdot 10^{-10}$

Masy molowe [g/mol]: H – 1, C – 12, N – 14, O – 16, Na – 23, Cl – 35,5

### ZADANIE 18.

#### Bufor prawdziwy czy pozorny?

Roztwory buforowe, zawierające sprzężoną parę kwas-zasada o porównywalnych stężeniach formy kwasowej i zasadowej charakteryzują się tym, że ich wartość pH: (a) zmienia się w niewielkim stopniu po dodaniu mocnego kwasu lub zasady oraz (b) praktycznie nie zależy od rozcieńczenia. Roztwory takie można przygotować mieszając ze sobą roztwór słabego kwasu z roztworem słabej zasady (sprzężonej). Jednak roztwór zawierający kwas i sprzężoną zasadę o porównywalnych stężeniach można też uzyskać rozpuszczając kwas średniej mocy, dla którego stopień dysocjacji jest bliski 0,5. Twoim zadaniem będzie porównanie właściwości typowego buforu oraz roztworu kwasu średniej mocy.

1. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie 500 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup> z 500 cm<sup>3</sup> roztworu octanu sodu o tym samym stężeniu.  $K_a$  kwasu octowego =  $1,6 \cdot 10^{-5}$ .
2. Oblicz pH i stopień dysocjacji kwasu dla roztworu kwasu dichlorooctowego o stężeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup>.  $K_a$  kwasu dichlorooctowego = 0,05.
3. Jak na wartość pH wpłynie dwukrotne rozcieńczenie roztworu otrzymanego w punkcie 1. oraz roztworu z punktu 2.?
4. Do roztworu otrzymanego w punkcie 1. oraz do 1 dm<sup>3</sup> roztworu z punktu 2. dodano po 0,40 g stałego NaOH. Jaka wartość pH otrzymano dla tych roztworów?
5. Jakie wnioski (na podstawie punktów 3. i 4.) można wyciągnąć na temat buforujących właściwości kwasu dichlorooctowego?
6. Dlaczego kwas dichlorooctowy jest kwasem mocniejszym niż kwas octowy?

## Etap 3.

### ZADANIE 19.

#### Bioczujniki enzymatyczne

Przedmiotem zainteresowania współczesnej chemii analitycznej są w coraz większym stopniu techniki oznaczania substancji o znaczeniu biologicznym. Wśród nich wyróżniają się metody wykorzystujące enzymy specyficzne dla analizowanego związku – w wyniku reakcji enzymatycznej wytwarza się produkt, którego zawartość (zależna od stężenia substratu reakcji enzymatycznej) może być łatwo mierzona.

Rozpatrzmy model reakcji enzymatycznej, w której powstają m.in. jony  $\text{OH}^-$ . Reakcję tę można opisać uproszczonym schematem:  $\text{S} \xrightarrow{\text{enzym}} \text{P} + \text{OH}^-$ , gdzie S – analizowany substrat, P – produkt (ogólnie S i P mogą być jonami lub obojętnymi cząsteczkami).

Reakcja przebiega w środowisku buforu, którego obecność jest niezbędna, dla zapewnienia właściwego działania enzymu. Analiza polega na śledzeniu wzrostu pH spowodowanego przebiegiem reakcji enzymatycznej z udziałem substratu, S.

Pomiary przeprowadzono w roztworze o objętości  $1 \text{ cm}^3$  zawierającym bufor fosforanowy (utworzony przez  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  w równych stężeniach) i enzym, do układu tego wprowadzano substrat, S o stężeniu w zakresie od 0,001 do 0,005 mol/dm<sup>3</sup>. Przy założeniu, że stężenie substratu i enzymu w czasie reakcji jest stałe, spełniona jest zależność  $\eta = k[\text{S}]t$ , gdzie  $\eta$  jest liczbą moli jonów  $\text{OH}^-$  wytwarzanych w jednostce objętości,  $t$  jest czasem, jaki upłynął od momentu wprowadzenia substratu, a  $k$  jest pewną stałą charakterystyczną dla określonego stężenia enzymu.

#### Polecenia:

- W zastosowanych warunkach eksperymentalnych  $k = 0,004 \text{ min}^{-1}$ . Określ, jakie stężenie buforu fosforanowego należy wybrać, aby dla wymienionego w treści zakresu stężeń substratu i po czasie 10 minut uzyskać największe zmiany pH (ale nieprzekraczające jednej jednostki). Odpowiedź uzasadnij. Masz do dyspozycji bufony o następujących stężeniach, zarówno formy kwasowej jak i zasadowej:  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ ;  $0,0005 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ .
- Dla wybranego buforu oblicz początkową wartość pH (przed dodaniem substratu) oraz wartość pH zarejestrowaną po upływie 10 minut dla dwóch oddzielnych dodatków substratu o stężeniu w badanym roztworze:  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ .
- Wskaż kierunek zmian i oblicz wartość zmiany potencjału elektrody pehametrycznej ( $\Delta E$ ) wywołane opisanymi wyżej (w punkcie b)) dodatkami substratu do buforu (czyli o stężeniach substratu w roztworze badanym:  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ ). Potencjał elektrody,  $E$  (wyrażony w mV), jest opisany równaniem:  $E = \text{const} - 59\text{pH}$ .
- Oblicz stężenie substratu S w próbce, dla której zarejestrowana zmiana potencjału wyniosła 10 mV. Przyjmując, że najmniejsza mierzalna zmiana potencjału to 1 mV, oblicz minimalne stężenie substratu S, możliwe do oznaczenia tą metodą.
- Zaproponuj dwa sposoby zmniejszenia minimalnego stężenia, możliwego do oznaczenia stosowaną metodą.

Wartości stałych dysocjacji  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wynoszą:  $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$ .

**ZADANIE 20.****Otrzymywanie i własności roztworów buforowych**

Roztwory buforowe pełnią istotną rolę przy utrzymywaniu stałego pH, zarówno w organizmach żywych jak i w procesach technologicznych. Jest to szczególnie istotne, gdy pH jest bliskie wartości odpowiadającej obojętnym roztworom wodnym. W takiej sytuacji przy braku buforu nawet dodatek minimalnej ilości kwasu, zasady lub niektórych soli może bardzo znacznie zmienić wartość pH.

Polecenia:

1. W jaki sposób przygotować 1 dm<sup>3</sup> buforu o pH = 7,20, o stężeniu formy zasadowej równym 0,10 mol/dm<sup>3</sup>, mając do dyspozycji kwas ortofosforowy(V) o stężeniu 0,50 mol/dm<sup>3</sup> oraz stały NaOH i wodę destylowaną?
2. Ile cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do tak otrzymanego roztworu buforowego, aby obniżyć pH z 7,20 do 6,89?
3. Ile cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej, aby obniżyć jej pH również do 6,89? Porównaj obie ilości dodanego HCl (z punktu 2. i 3.).
4. Ile cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej, aby obniżyć jej pH również do 6,89?

Stałe dysocjacji kwasu ortofosforowego(V):  $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Stała dysocjacji NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Iloczyn jonowy wody:  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

Masy molowe [g/mol]: Na – 23, O – 16, H – 1