

**Dane:**

$$C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = C_Z = 0,1000 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow \text{ANALIT, substancja analizowana}$$

$$V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = V_Z = 25,00 \text{ cm}^3$$

↑ *miareczkowanie roztworem HCl (titrant)*

$$C_{\text{HCl}} = C_K = 0,1250 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow \text{TITRANT, roztwór mianowany stosowany do miareczkowania}$$

$$\text{pH}^{\text{PR}} = 5,36$$

$$\text{p}K_b = 4,33 \Rightarrow K_b = 4,6774 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_w = 13,80$$

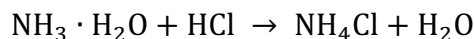
- a) FF: zmiana barwy  $\Rightarrow$  pH: 8,1-9,8
- b) OM: zmiana barwy  $\Rightarrow$  pH: 3,1-4,4

**Szukane:**

- a)  $\delta^{\text{FF}} = ? [\%]$
- b)  $\delta^{\text{OM}} = ? [\%]$

**Rozwiązanie:**

- w trakcie miareczkowania roztworu  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  roztworem HCl zachodzi reakcja zobojętniania:



W przypadku miareczkowania prowadzonego wobec fenoloftaleiny:

- przyjmijmy, że zmiana barwy zostanie zaobserwowana przy  $\text{pH}^{\text{FF}} = 9,0$ , czyli w połowie zakresu zmiany barwy dla FF; z danych wiemy, że  $\text{pH}^{\text{PR}} = 5,36$ , zatem w przypadku tego miareczkowania:

$$\text{pH}^{\text{FF}} = 9,0 = \text{pH}^{\text{PK}} > \text{pH}^{\text{PR}} = 5,36, \text{ czyli PK jest przed PR.}$$

- w roztworze są obecne:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , czyli mamy do czynienia z roztworem buforowym, dla którego równowagę opisywać będzie stała dysocjacji wodorotlenku amonu, czyli:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

a dokładniej:

$$K_b = \frac{([\text{NH}_4^+] \text{ z zas} + [\text{NH}_4^+] \text{ z soli}) \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl} - [\text{NH}_4^+] \text{ z zas (bo tyle zdysocjowało)}}$$

- jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów zmieniających stężenie  $\text{OH}^-$ , czyli jedynym źródłem jonów  $\text{OH}^-$  jest dysocjacja  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , to:

$$[\text{NH}_4^+] \text{ z zas} = [\text{OH}^-] \text{ z zas} = [\text{OH}^-]$$

wtedy:

$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] + [\text{NH}_4^+] \text{ z soli}) \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl} - [\text{OH}^-]}$$

5. jeżeli przyjmiemy, że  $\text{pH}^{\text{FF}} = 9,0$ , to wiedząc, że  $\text{pK}_w = 13,80$ , możemy obliczyć  $\text{pOH}^{\text{FF}}$  oraz  $[\text{OH}^-]^{\text{FF}}$ :

$$\text{pOH}^{\text{FF}} = \text{pK}_w - \text{pH}^{\text{FF}} \Rightarrow [\text{OH}^-]^{\text{FF}} = 10^{-\text{pOH}^{\text{FF}}}$$

6. jeżeli okaże się że stężenie równowagowe jonów  $\text{OH}^-$  w roztworze, czyli  $[\text{OH}^-]^{\text{FF}}$ , jest bardzo małe (rzędu  $10^{-5}$ ), możemy założyć, że:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] \text{ z soli} &\gg [\text{OH}^-] \\ C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl} &\gg [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

UWAGA: poczynione założenia TRZEBA sprawdzić

a wtedy wyrażenie na  $K_b$  upraszcza się do postaci:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \text{ z soli} \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl}}$$

$$\text{a nawet: } K_b = \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl}}$$

7. co więcej równowaga dotyczy soli i zasady obecnych w tym samym roztworze, zatem możemy zapisać:

$$K_b = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot [\text{OH}^-]}{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl}}$$

8. wiemy również, że:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n_K = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

oraz

$$n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{ po reakcji z HCl} = n_Z - n_K$$

dlatego:

$$K_b = \frac{n_K \cdot [\text{OH}^-]}{n_Z - n_K}$$

9. z równania otrzymanego w punkcie 8., po podstawieniu danych, proszę obliczyć:  $n_K$   
10. w dalszej kolejności posługując się wyrażeniem:

$$\delta^{\text{FF}} = \frac{n_K - n_Z}{n_Z} * 100\%$$

obliczamy  $\delta^{\text{FF}}$ .

Teraz można przystąpić do rozwiązania drugiej części zadania, czyli błędu oznaczenia prowadzonego wobec oranżu metylowego

11. przyjmijmy, że zmiana barwy zostanie zaobserwowana przy  $\text{pH}^{\text{OM}} = 4,0$ ; z danych wiemy, że  $\text{pH}^{\text{PR}} = 5,36$ , zatem w przypadku tego miareczkowania:

$$\text{pH}^{\text{OM}} = 4,0 = \text{pH}^{\text{PK}} > \text{pH}^{\text{PR}} = 5,36,$$

czyli PK jest za PR, a w roztworze po zakończeniu miareczkowania mamy nadmiar kwasu solnego.

12. następnie trzeba obliczyć  $[\text{H}^+]^{\text{OM}}$ :

$$[\text{H}^+]^{\text{OM}} = 10^{-\text{pH}^{\text{OM}}}$$

13. ponieważ, w przypadku tego miareczkowania, w roztworze po jego zakończeniu mamy nadmiar kwasu:

$$C_{\text{H}^+}^{\text{PK}} = \frac{n_{\text{H}^+}^{\text{po zakończczeniu miareczkowania}}}{V_{\text{roztworu}}^{\text{po zakończczeniu miareczkowania}}} = \frac{n_{\text{K}}^{\text{dodane do PK}} - n_{\text{Z}}}{V_{\text{Z}} + V_{\text{K}}^{\text{PK}}} = \frac{C_{\text{K}} \cdot V_{\text{K}}^{\text{PK}} - n_{\text{Z}}}{V_{\text{Z}} + V_{\text{K}}^{\text{PK}}}$$

skąd obliczamy  $V_{\text{K}}^{\text{PK}}$ .

14. oczywiście, w punkcie równoważnikowym:

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}^+}^{\text{PR}}$$

oraz:

$$C_{\text{Z}} \cdot V_{\text{Z}} = C_{\text{K}} \cdot V_{\text{K}}^{\text{PR}}$$

skąd obliczamy  $V_{\text{K}}^{\text{PR}}$ .

15. podstawiając obliczone wartości do wyrażenia:

$$\delta^{\text{OM}} = \frac{V_{\text{K}}^{\text{PK}} - V_{\text{K}}^{\text{PR}}}{V_{\text{K}}^{\text{PR}}} * 100\%$$

można obliczyć  $\delta^{\text{OM}}$ .

---

Bardzo proszę pamiętać o podaniu odpowiedzi:

- a)  $\delta^{\text{FF}} = \dots \%$   
b)  $\delta^{\text{OM}} = \dots \%$
-