

Dane:

ANALIT: $\text{HNO}_2 \Rightarrow$ ANALIT, substancja analizowana

$$C_{\text{HNO}_2} = 0,1040 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{HNO}_2} = 25,00 \text{ cm}^3$$

\uparrow miareczkowanie roztworem NaOH (titrant)

$V_{\text{NaOH}}^{\text{PK}} = \text{BRAK DANYCH} \Rightarrow$ TITRANT, roztwór mianowany stosowany do miareczkowania

$$C_{\text{NaOH}} = 0,1413 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH}^{\text{PK}} = 4,06 \Rightarrow [\text{H}^+]^{\text{PK}} = C_{\text{H}^+}^{\text{PK}} = 8,71 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = 3,15 \Rightarrow K_a = 7,08 \cdot 10^{-4}$$

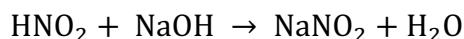
$$\text{pK}_w = 14,00$$

Szukane:

- a) $\text{pH}^{\text{PR}} = ?$
 b) $\% \text{HNO}_2^{\text{zobojętnionego do PK}} = ? [\%]$

Rozwiązanie:

1. w trakcie miareczkowania roztworu HNO_2 roztworem NaOH zachodzi reakcja zobojętniania:



2. w punkcie równoważnikowym (PR) miareczkowania:

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{PR}} = n_{\text{HNO}_2}$$

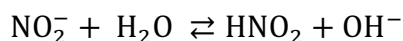
3. ponieważ:

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C_{\text{HNO}_2} \cdot V_{\text{HNO}_2},$$

możemy zapisać:

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{PR}} = C_{\text{HNO}_2} \cdot V_{\text{HNO}_2}$$

4. uwzględniając dane proszę obliczyć $V_{\text{NaOH}}^{\text{PR}}$ z równania wyprowadzonego w punkcie 3.
 5. należy pamiętać, że w PR mamy jedynie NaNO_2 , sól, która w roztworze wodnym ulega dysocjacji; bardzo proszę zwrócić uwagę, że zachodzi również reakcja hydrolizy:



dlatego odczyn roztworu w PR jest zasadowy ($\text{pH}^{\text{PR}} \neq 7,00$; a dokładniej $\text{pH}^{\text{PR}} > 7,00$).

6. można obliczyć stężenie soli (NaNO_2) w punkcie równoważnikowym miareczkowania:

$$C_{\text{NaNO}_2}^{\text{PR}} = \frac{n_{\text{NaNO}_2}}{V_{\text{całkowita, w PR}}} = \frac{n_{\text{HNO}_2}}{V_{\text{HNO}_2} + V_{\text{NaOH}}^{\text{PR}}} = \frac{C_{\text{HNO}_2} \cdot V_{\text{HNO}_2}}{V_{\text{HNO}_2} + V_{\text{NaOH}}^{\text{PR}}}$$

7. w dalszej kolejności, chcąc znaleźć pH^{PR} trzeba obliczyć stężenie jonów OH^- w punkcie równoważnikowym, które pojawiły się w roztworze jako produkt reakcji hydrolizy:

$$K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^{\text{PR}}}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{([\text{OH}^-]^{\text{PR}})^2}{C_{\text{NaNO}_2}^{\text{PR}}}$$

i zakładając, że: $C_{\text{NaNO}_2}^{\text{PR}} \gg [\text{OH}^-]^{\text{PR}}$

(UWAGA: poczynione założenia TRZEBA sprawdzić)

$$\text{otrzymujemy: } [\text{OH}^-]^{\text{PR}} = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} \cdot C_{\text{NaNO}_2}^{\text{PR}}}{K_{\text{a}}}}$$

8. następnie trzeba obliczyć $\text{pOH}^{\text{PR}} = -\log [\text{OH}^-]^{\text{PR}}$ oraz $\text{pH}^{\text{PR}} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{pOH}^{\text{PR}}$.

Teraz trzeba przystąpić do rozwiązania drugiej części zadania, czyli obliczyć jaki procent kwasu azotowego(III) został zubożniony do osiągnięcia punktu końcowego,

% HNO_2 zubożnionego do PK:

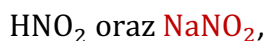
$$\% \text{HNO}_2 \text{ zubożnionego do PK} = \frac{n_{\text{HNO}_2}^{\text{zubożnionego do PK}}}{n_{\text{HNO}_2}^{\text{początkowa}}} \cdot 100 \%$$

oraz:

$$n_{\text{HNO}_2}^{\text{zubożnionego do PK}} = n_{\text{NaOH}}^{\text{PK}}$$

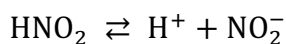
$$n_{\text{HNO}_2}^{\text{początkowa}} = C_{\text{HNO}_2} \cdot V_{\text{HNO}_2}$$

9. ponieważ substancją analizowaną jest kwas, $\text{pH}^{\text{PK}} = 4,06$ a $\text{pH}^{\text{PR}} = 7,96$ możemy zauważyć, że miareczkowanie zakończono przed osiągnięciem punktu równoważnikowego (PK jest przed PR, roztwór HNO_2 jest niedomiareczkowany), zatem w roztworze po zakończeniu miareczkowania mamy następujące substancje:



czyli słaby kwas i jego sól z mocną zasadą, a więc BUFOR.

10. oczywiście obie substancje dysocjują w roztworach wodnych:



11. równowagę w tak przygotowanym roztworze opisywać będzie stała dysocjacji kwasu azotowego(III) w roztworze, czyli:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

a dokładniej:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot ([NO_2^-] \text{ z kwasu} + [NO_2^-] \text{ z soli})}{C_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}} - [NO_2^-] \text{ z kwasu (bo tyle zdysocjowało)}}$$

12. jeżeli w roztworze nie ma innych elektrolitów zmieniających stężenie H^+ , czyli jedynym źródłem jonów H^+ jest dysocjacja HNO_2 , to:

$$[NO_2^-] \text{ z kwasu} = [H^+] \text{ z kwasu} = [H^+]$$

wtedy:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot ([H^+] + [NO_2^-] \text{ z soli})}{C_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}} - [H^+]}$$

13. ponieważ z danych wiemy, że stężenie równowagowe jonów H^+ w roztworze w punkcie końcowym miareczkowania, czyli $[H^+]$, jest bardzo małe, możemy założyć, że:

$$\begin{aligned} [NO_2^-] \text{ z soli} &\gg [H^+] \\ C_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}} &\gg [H^+] \end{aligned}$$

UWAGA: poczynione założenia TRZEBA sprawdzić

a wtedy wyrażenie na K_a upraszcza się do postaci:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-] \text{ z soli}}{C_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}}}$$

a nawet:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot C_{NaNO_2}^{PK}}{C_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}}}$$

14. co więcej równowaga dotyczy soli i kwasu obecnych w tym samym roztworze (czyli roztworze o tej samej objętości), zatem możemy zapisać:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot n_{NaNO_2}^{PK}}{n_{HNO_2 \text{ po reakcji z NaOH}}} = \frac{[H^+] \cdot n_{NaOH}^{PK}}{C_{HNO_2} \cdot V_{HNO_2} - n_{NaOH}^{PK}}$$

15. z równania wyprowadzonego w punkcie 14. trzeba obliczyć n_{NaOH}^{PK}

16. a następnie % HNO_2 zobojętnionego do PK , z równania:

$$\% HNO_2 \text{ zobojętnionego do PK} = \frac{n_{NaOH}^{PK}}{n_{HNO_2} \text{ początkowa}} \cdot 100 \%$$

Bardzo proszę pamiętać o podaniu odpowiedzi:

a) $\text{pH}^{\text{PR}} = \dots$

b) $\% \text{HNO}_2^{\text{zobojętnionego do PK}} = \dots \%$
