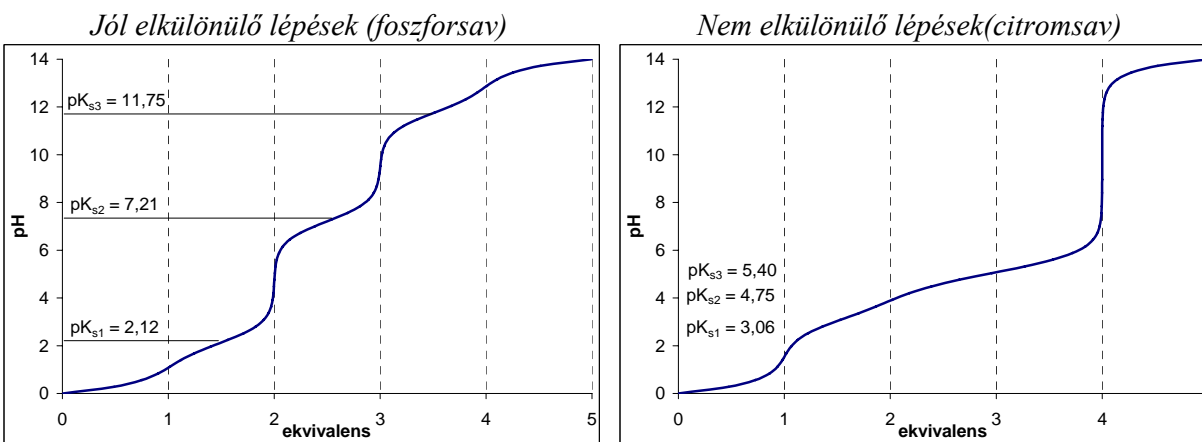


4. szeminárium

1. Többértékű savak és bázisok titrálási görbéje:



Lépcsőzetes protonálódási-deprotonálódási lépései vannak, azaz több pK_s (többértékű savak) vagy több pK_b (többértékű bázisok) értékkel jellemezhetőek.

2. Többértékű savak és bázisok eloszlásgörbéi

Eloszlásgörbéket minden esetben tudunk számolni

Háromértékű gyenge sav esetében felírhatjuk a három K_s értéknek a definícióját, és kifejezhetjük belőle a $[HA^{2-}]$, $[H_2A^-]$ és $[H_3A]$ egyensúlyi koncentrációkat:

$$\begin{aligned}
 K_{s3} &= \frac{[A^{3-}][H^+]}{[HA^{2-}]} \rightarrow [HA^{2-}] = \frac{[A^{3-}][H^+]}{K_{s3}} \\
 K_{s2} &= \frac{[HA^{2-}][H^+]}{[H_2A^-]} \rightarrow [H_2A^-] = \frac{[HA^{2-}][H^+]}{K_{s2}} = \frac{[A^{3-}][H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} \\
 K_{s1} &= \frac{[H_2A^-][H^+]}{[H_3A]} \rightarrow [H_3A] = \frac{[H_2A^-][H^+]}{K_{s1}} = \frac{[A^{3-}][H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}
 \end{aligned}$$

A sav analitikai koncentrációja megegyezik az egyes formák (háromértékű sav esetében négyféle forma, n -értékű sav esetében $(n+1)$ -féle forma) egyensúlyi koncentrációjának az összegével:

$$c = [A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A] = [A^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}} \right) = [A^{3-}] \cdot \alpha_{H^+}$$

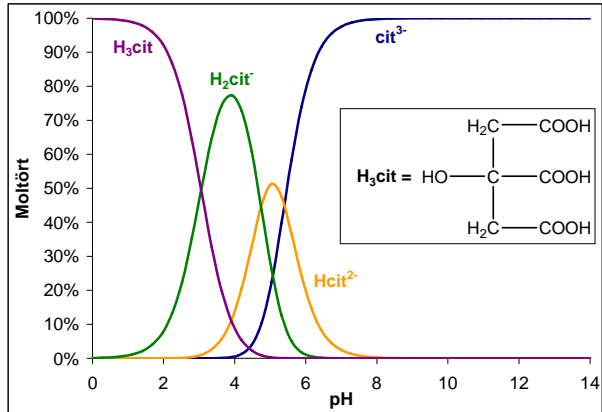
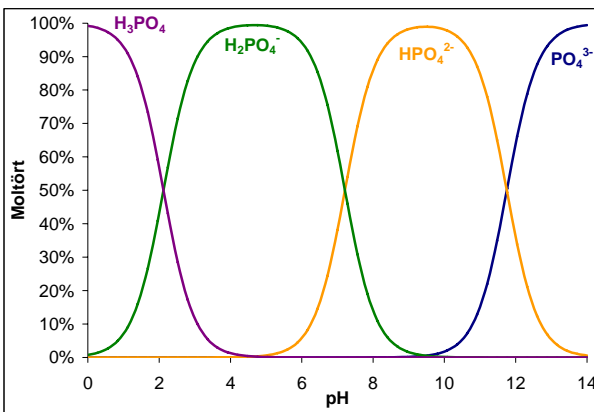
Ezek alapján az egyes formák mólóhányada a következőképpen számolható egy adott pH (azaz adott $[H^+]$ koncentráció) és ismert K_s értékek esetén:

$$\begin{aligned}
 X_{A^{3-}} &= \frac{[A^{3-}]}{c} = \frac{[A^{3-}]}{[A^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}} \right)} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}} \\
 X_{HA^{2-}} &= \frac{[HA^{2-}]}{c} = \frac{\frac{[A^{3-}][H^+]}{K_{s3}}}{[A^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}} \right)} = \frac{\frac{[H^+]}{K_{s3}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}} \\
 X_{H_2A^-} &= \frac{[H_2A^-]}{c} = \frac{\frac{[A^{3-}][H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}}}{[A^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}} \right)} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}}
 \end{aligned}$$

$$X_{H_3A} = \frac{[H_3A]}{c} = \frac{\frac{[A^{3-}][H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}}{[A^{3-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}} \right)} = \frac{\frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{s3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s2} \cdot K_{s3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}}}$$

A mólfrtek és a sav analitikai koncentrációjának az ismeretében kiszámolható bármennyik formának az egyensúlyi koncentrációja is:

$$[H_3A] = c \cdot X_{H_3A}; \quad [H_2A^-] = c \cdot X_{H_2A^-}; \quad [HA^{2-}] = c \cdot X_{HA^{2-}}; \quad [A^{3-}] = c \cdot X_{A^{3-}}$$



A szemináriumon megoldott feladatok, gyakorló feladatok

1. Mennyi annak az oldatnak a pH-ja, melyet 100 cm³ 0,400 M-os nátrium-dihidrogénfoszfát-oldat és 50,0 cm³ 0,500 M-os nátrium-hidrogénfoszfát-oldat elegyítésével készítettünk?
2. 1,00 M-os foszforsavat titrálunk NaOH-oldattal. Mennyi a pH 0% (0 ekvivalens), 70% (0,7 ekvivalens), 100% (1 ekvivalens), 140% (1,4 ekvivalens), 200% (2 ekvivalens), 250% (2,5 ekvivalens), 300% (3 ekvivalens) és 350% (3,5 ekvivalens) titráltság mellett?
3. Mennyi a pH abban az oldatban, amelyet úgy készítettünk, hogy 3,71 g nátrium-karbonátot feloldottunk 250 ml 0,100 M-os szénsavoldatban?
4. Mennyi a 0,2 M-os nátrium-oxalátoldat pH-ja?
5. Mennyi a pH abban az oldatban, amelyet úgy készítettünk, hogy 84 mg nátrium-karbonátot feloldottunk 50 ml 0,100 M-os szénsavoldatban?
6. A maleinsav 0,200 mol/dm³ koncentrációjú oldatának 50 cm³-ét titráljuk 0,500 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldattal. Mennyi a pH...
a.) egy ekvivalens
b.) két ekvivalens lúg hozzáadása után?
7. Egy H₂A gyenge sav pK-értékei: pK_{s1} = 6,50; pK_{s2} = 7,50. Mennyi az A²⁻, HA⁻ és H₂A formák egyensúlyi koncentrációja a KHA (K = kálium) 0,100 mol/dm³ analitikai koncentrációjú oldatában?

$$H_2CO_2: K_{s1} = 4,30 \cdot 10^{-7}, K_{s2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$H_3PO_4: K_{s1} = 7,59 \cdot 10^{-3}, K_{s2} = 6,17 \cdot 10^{-8}, K_{s3} = 1,78 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{A maleinsav kétértékű gyenge sav, } K_{s1} = 1,00 \cdot 10^{-2}, K_{s2} = 5,50 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Oxálsav: } K_{s1} = 6,46 \cdot 10^{-2}, K_{s2} = 6,17 \cdot 10^{-5}$$

Házi feladatok a 4. szemináriumhoz

1. (Fgy. 127/102) A nátrium-hidroxid-oldatunk karbonáttal szennyezett. Fenolftalein indikátor mellett a $10,00 \text{ cm}^3$ mérőoldatunkra $18,42 \text{ cm}^3$ $0,1193 \text{ M HCl}$ -oldat fogy, míg metilnarancs indikátor mellett a fogyás $18,63 \text{ cm}^3$. Az oldott anyagra vonatkoztatva hány mol% karbonát szennyezést tartalmazott a mérőoldatunk?
2. $10,0 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ M}$ foszforsav oldatot títálunk $0,100 \text{ M}$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal. Mennyi a titrálás során az oldat pH-ja $0,5$, $1,4$, $2,7$, és $3,5$ ekvivalens titráló oldat hozzáadásakor?
3. (Szorgalmi) $1,00 \text{ dm}^3$ $6,20$ -es pH-jú pufferoldatot akarunk előállítani. Milyen arányban kell elegyíteni az 1 M foszforsav és $1 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ -oldatot, hogy a kívánt pH-jú oldatot kapjuk?

További gyakorló feladatok a feladatgyűjteményből

Többértékű savakkal, bázisokkal kapcsolatos titrálási feladatok: 122. oldal: 76, 123. oldal: 78, 82, 83, 124. oldal: 88, 125. oldal: 91, 92, 126. oldal: 98-101.