Odpowiedzi REDAKCJI

E. J. z Łodzi nadesłał trzy zapytania, które niniejszym przytaczamy wraz z odpowiedziami.

Pytanie 1.

Czy kwaśny siarczyn sodu $NaHSO_3$ (3%) reaguje kwaśno, czy obojętnie?

Odpowiedź 1.

W praktyce mamy do dyspozycji pirosiarczyn sodowy $Na_2S_2O_5$, który wprowadzony do wody tworzy jony HSO_3^-

Mol $Na_2S_2O_5$ równoważy więc 2 mole $NaHSO_3$, na co przy sporządzaniu roztworów odpowiednio procentowych $NaHSO_3$ należy zwrócić uwagę. Rozpatrujemy roztwór 3-procentowy $NaHSO_3$ · $NaHSO_3$ jest solą kwasu dwuzasadowego (dwurównoważnikowego) w połowie zobojętnionego zasadą sodową. Kwas siarkawy H_2SO_3 dysocjuje:

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad (1)$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--} \quad (2)$$

posiada więc dwie stałe dysocjacji:

$$K_1 = \frac{(H^+) \cdot (HSO_3^-)}{(H_2SO_3)} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{(H^+) \cdot (SO_3^{--})}{(HSO_3^-)} \quad (4)$$

Sól $NaHSO_3$ dysocjuje na jony Na^+ i HSO_3^-. Jon HSO_3^- jest słabym kwasem i ulega dalszej dysocjacji wg równania 2, a część jonów H^+ reaguje z jonami HSO_3^- tworząc cząsteczki H_2SO_3:

$$NaHSO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_3^- \quad (5)$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--} \quad (6)$$

$$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 \quad (7)$$

Z równania 6 i 7 wynika, że stężenie jonów wodorowych powstałych na skutek dysocjacji jonów HSO_3^- jest pomniejszone o stężenie powstałego H_2SO_3:

$$(H^+) = (SO_3^{--}) - (H_2SO_3) \quad (8)$$

Z równania 3 wyliczamy stężenie H_2SO_3:

$$(H_2SO_3) = \frac{(H^+) \cdot (HSO_3^-)}{K_1}$$

Z równania 4 wyliczamy stężenie jonów SO_3^{--}:

$$(SO_3^{--}) = \frac{K_2 \cdot (HSO_3^-)}{(H^+)}$$

Otrzymane wielkości wstawiamy w równanie 8:

$$(H^+) = \frac{K_2(HSO_3^-)}{(H^+)} - \frac{(H^+) \cdot (HSO_3^-)}{K_1}$$

Obie strony równania mnożymy przez stężenie jonów wodorowych:

$$(H^+)^2 = K_2 (HSO_3^{--}) \frac{(H^+)^2 \cdot (HSO_3^-)}{K_1}$$

Sól $NaHSO_3$ wg równania 5 dysocjuje całkowicie na jony Na^+ i HSO_3^-, a tylko część jonów HSO_3^- ulega dysocjacji i hydrolizie, więc można przyjąć w przybliżeniu, że stężenie jonów HSO_3^- jest równe stężeniu molowemu soli $NaHSO_3$:

$$(HSO_3^-) = C_{NaHSO_3} = C \quad (9)$$

Wprowadzając wielkość C do równania w miejsce stężenia jonów HSO_3^- otrzymujemy:

$$(H^+)^2 = K_2 \cdot C - \frac{(H^+)^2 \cdot C}{K_1}$$

$$(H^+)^2 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{K_1 + C}$$

$$(H^+) = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{K_1 + C}} \quad (10)$$

Z wyprowadzonego wzoru 10 można wyliczyć stężenie jonów wodorowych roztworu zawierającego jakąkolwiek kwaśną sól kwasu dwuzasadowego, jeśli tylko stała K_2 jest 10^4 razy mniejsza od stałej K_1. W naszym przypadku $K_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}24 \cdot 10^{-8}$ w temperaturze około 20 °C — 25 °C

Zakładając, że 3-procentowy roztwór $NaHSO_3$ posiada gęstość 1,02 g/ml, to w 1 litrze roztworu o masie 1020 gramów znajduje się 30,6 g $NaHSO_3$, a więc koncentracja soli C = 0,294 mola/litr. Po wstawieniu tych wielkości do równania 10, otrzymujemy:

$$(H^+) = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$$

pH tego roztworu = 4,49

3-procentowy roztwór $NaHSO_3$, jak wynika z wyliczeń, ma odczyn kwaśny.

Pytanie 2

Czy za pomocą stechiometrycznie obliczonych ilości węglanu sodu Na_2CO_3 można w normalnych warunkach przeprowadzić kwaśny siarczyn sodu $NaHSO_3$ w siarczyn obojętny bez równoczesnego powstawania kwaśnego węglanu sodu $NaHCO_3$?

Odpowiedź 2

Litr roztworu zawierającego 1 mol $NaHSO_3$ na skutek hydrolizy posiada odczyn kwaśny (pH = 4,5). Litr roztworu zawierający 1 mol Na_2CO_3 na skutek hydrolizy posiada odczyn alkaliczny (pH = 12,15). Litr roztworu zawierający 1 mol $NaHCO_3$ posiada odczyn słabo alkaliczny (pH = 8,35). Litr roztworu zawierający 1 mol Na_2SO_3 też na skutek hydrolizy posiada odczyn alkaliczny (pH = 10,6). Jeśli do 1 litra roztworu zawierającego 1 mol $NaHSO_3$ wprowadzimy 1 mol Na_2CO_3, nastąpi zobojętnianie roztworu i ustali się równowaga między jonami CO_3^{--}, HCO_3^-, HSO_3^- i SO_3^{--}.

Równoważne ilości $NaHSO_3$ i Na_2CO_3 w roztworze będą ze sobą reagowały z równoczesnym postawaniem $NaHCO_3$, a raczej jonów HCO_3^-.

Pytanie 3

Czy jest możliwe, by 900 l kwaśnego roztworu o zawartości 250 g/l tiosiarczanu sodowego, 15 g/l siarczynu sodu i 30 g/l ałunu chromowo-potasowego w normalnych warunkach nie wydzielało dużych ilości dwutlenku siarki (stwierdzono tylko lekki zapach SO_2, który zawsze roztwór taki posiada), a po dodaniu do całej jego ilości 10 kg kwaśnego siarczynu sodu, 100 kg tiosiarczanu sodu i 10 kg ałunu chromowo-potasowego szybkość wydzielania SO_2 tak wzrosła, że spowodowało to w ciągu godziny poważne zatrucie sześciu robotników. Czy też wypadek ten został spowodowany późniejszym przypadkowym obniżeniem pH omawianego roztworu?

Odpowiedź 3

Opisany w pierwszej części pytania roztwór przed dodaniem 10 kg kwaśnego siarczynu sodu, 100 kg tiosiarczanu sodu i 10 kg ałunu chromowo-potasowego posiada odczyn kwaśny na skutek hydrolizy ałunu chromowo-potasowego oraz na skutek hydrolizy kwaśnego siarczynu sodowego. Powstałe jony H^+ reagują z jonami $S_2O_3^{--}$ i HSO_3^- z wydzieleniem SO_2. Wydzielanie SO_2 w opisanych warunkach jest wyraźne, co potwierdza eksperyment. Po dodaniu do roztworu wymienionych ilości kwaśnego siarczynu, tiosiarczanu i ałunu chromowo-potasowego stężenie jonów H^+ w roztworze

wzrośnie na skutek zwiększenia stężenia molowego ałunu chromowo-potasowego z 0,06 mola/litr do 0,082 mola/litr oraz stężenia kwaśnego siarczynu sodowego z 0,27 mola/litr do 0,37 mola/litr, wydzielanie SO_2 powinno być intensywniejsze.

Gwałtowne wydzielanie się SO_2 mogło być też spowodowane lokalnym zakwaszeniem roztworu przez wrzucenie 10 kg ałunu chromowo-potasowego, działającego na skutek hydrolizy silnie kwaśno, i nierozmieszanie roztworu.

W każdym przypadku przy sporządzaniu roztworu o powyższych stężeniach należy się liczyć z wydzielaniem roztworu SO_2, więc konieczne jest zabezpieczenie pracowników przed zatruciem maską lub najlepiej urządzeniem odprowadzającym wydzielany gaz.

T. Pukas