



ETAP III

28.03.2008

Zadania laboratoryjne

ZADANIE LABORATORYJNE I

Badanie zanieczyszczeń ścieków

A. Oznaczanie kwasowości

Oznaczanie kwasowości jest jednym z podstawowych badań w analizie ścieków poprodukcyjnych. Określa się w tym badaniu zawartość jonów H^+ (w mmol) na 1 dm^3 badanych ścieków, poprzez miareczkowanie próbki mianowanym roztworem NaOH. Jeśli roztwory są intensywnie barwne, to wizualna detekcja punktu końcowego miareczkowania jest utrudniona, a uzyskane wyniki trzeba traktować jako orientacyjne.

W takiej sytuacji zalecaną metodą wyznaczania punktu końcowego miareczkowania jest pomiar konduktometryczny. W tej metodzie krzywa miareczkowania składa się z dwóch prostych, przecinających się w PK miareczkowania. Proste te można wyznaczyć na podstawie wyników pomiaru przewodnictwa dwóch roztworów o stopniu zmiareczkowania 0,2 i 0,7 oraz dwóch roztworów, do których dodano 1,2 oraz 1,7 ilości titranta potrzebnej do zobojętnienia badanego roztworu.

W kolbie miarowej o poj. 200 cm^3 , opisanej literą **K** i numerem startowym zawodnika, znajduje się próbka ścieków. Przygotowano ją przez pobranie $100,00\text{ cm}^3$ surowych ścieków i przesączenie przez sączek średniej gęstości. Sączek kilkakrotnie przemyto wodą, którą dołączono do kolby **K**.

B. Oznaczanie ChZT

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT (mgO/dm^3), jest umownym wskaźnikiem obciążenia ścieków związkami organicznymi. Jego wyznaczenie polega na utlenieniu w ściśle określonych warunkach (utleniacz, kwasowość, czas ogrzewania, temperatura) związków organicznych i niektórych nieorganicznych zawartych w próbce ścieków a następnie przeliczeniu ilości zużytego utleniacza na masę tlenu.

W kolbie miarowej o poj. 100 cm^3 , opisanej literą **C** i numerem startowym zawodnika, znajduje się próbka ścieków po utlenieniu. Próbkę przygotowano w sposób następujący: w kolbie okrągłodennej ogrzewano przez 10 minut pod chłodnicą zwrotną $50,00\text{ cm}^3$ surowych ścieków z dodatkiem $10,00\text{ cm}^3$ roztworu dichromianu(VI) potasu o stężeniu $0,0600\text{ mol}/\text{dm}^3$ i 20 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI). Po ostudzeniu zawartość kolby okrągłodennej przeniesiono ilościowo do kolby miarowej.

Masz do dyspozycji następujące roztwory:

Odczynnik:

NaOH
siarczan(VI) żelaza(II) i amonu
kwas siarkowy(VI)
fenoloftaleina, roztwór w etanolu
tymoloftaleina, roztwór w etanolu
ferroina, roztwór wodny

Stężenie:

$0,0020\text{ mol}/\text{dm}^3$, roztwór mianowany
 $0,0200\text{ mol}/\text{dm}^3$, roztwór mianowany
 $2\text{ mol}/\text{dm}^3$
0,1%
0,2%
 $0,025\text{ mol}/\text{dm}^3$

Sprzęt znajdujący się na stanowisku każdego zawodnika:

kolba miarowa na 100 cm ³	3 kolby stożkowe
pipeta jednomiarowa na 25 cm ³	mały lejek
cylinder miarowy na 25 cm ³	tryskawka z wodą destylowaną
biureta	arkusz papieru milimetrowego
4 plastikowe pojemniki opisane numerem startowym i kolejno: 20%, 70%, 120%, 170%.	

Konduktometry dostępne są na wyznaczonych stanowiskach.

Przepisy wykonawcze:

Oznaczanie kwasowości z wizualną detekcją punktu końcowego

Zawartość kolbki **K** (badane ścieki) rozcieńcz wodą do kreski i pobierz do kolby stożkowej próbkę 25,00 cm³ tego roztworu. Dodaj 5-6 kropli odpowiedniego wskaźnika i miareczkuj mianowanym roztworem NaOH wobec świadka (roztworu porównawczego). Miareczkowanie zakończ po uzyskaniu zmiany zabarwienia w porównaniu z roztworem niezmiareczkowanym. Odczytana objętość titranta służy do obliczenia orientacyjnej kwasowości (w mmol/dm³) badanych ścieków.

Oznaczanie kwasowości konduktometrycznie

Do kolbki miarowej o poj. 100 cm³ pobierz 25,00 cm³ badanego roztworu. Dodaj z biurety taką objętość mianowanego roztworu NaOH, by nastąpiło zobojętnienie ok. 20% zawartego w próbce kwasu (korzystając z wyników oznaczenia kwasowości wobec wskaźnika). Zawartość kolbki rozcieńcz wodą do kreski, wymieszaj i przelej do plastikowego pojemnika na próbki opisanego numerem startowym i 20%. W podobny sposób napełnij pozostałe pojemniki, z tym, że objętość dodanego titranta powinna być taka, by osiągnąć w przybliżeniu procent zmiareczkowania podany na pojemniku.

Zmierz na wyznaczonym stanowisku przewodność przygotowanych w pojemniczkach roztworów. Sporządź wykres miareczkowania konduktometrycznego i na podstawie uzyskanych pomiarów oblicz parametry prostych przed i po PR miareczkowaniu. Odczytaj objętość titranta potrzebną na zmiareczkowanie zawartego w roztworze kwasu oraz rachunkowo znajdź współrzędną V punktu przecięcia wyznaczonych prostych. Wyznaczona objętość titranta umożliwi obliczenie dokładnej kwasowości badanych ścieków.

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu

Zawartość kolbki **C** rozcieńcz wodą do kreski i do kolby stożkowej pobierz 25,00 cm³ mieszaniny po utlenianiu ścieków. Dodaj 25 cm³ kwasu siarkowego(VI), kroplę roztworu ferroiny i miareczkuj mianowanym roztworem żelaza(II) do zmiany barwy ze szmaragdowo-zielonej na czerwoną. Odczytaj objętość titranta. Stanowi ona podstawę do obliczenia zawartości chromu(VI) w mieszaninie po utlenianiu ścieków oraz wyznaczenia ChZT (mg O/dm³) wziętych do badania ścieków.

Polecenia:

- a1.** (4,0 pkt.) Posługując się podanymi przepisami wykonawczymi sformułuj plan toku analizy oznaczenia kwasowości ścieków. Wybierz wskaźnik do miareczkowania, uzasadnij swój wybór. Napisz równania zachodzących reakcji.
- a2.** (0 – 2,0 pkt.) Oblicz przybliżoną kwasowość ścieków (w mmol/dm³)
- a3.** (4,0 pkt.) Narysuj krzywą miareczkowania konduktometrycznego, znajdź równania dwóch prostych (przed PK i po PK), wyznacz z ich przecięcia V_{PK}

- a4.** (0 – 6,0 pkt.) Oblicz dokładną kwasowość badanych ścieków (w mmol H⁺/dm³)
- a5.** (3,0 pkt.) Wyjaśnij, co jest główną przyczyną błędu w wizualnym wyznaczeniu PK. W tym celu narysuj przebieg krzywej miareczkowania dla stężeń kwasu i zasady odpowiadających c_{NaOH} w zadaniu, oraz dla stężeń 50 razy większych. Zwróć uwagę na wartość pH zmiany barwy wskaźnika.
- b1.** (4,0 pkt.) . Na podstawie treści zadania oraz odpowiedniego przepisu wykonawczego przedstaw plan pracy, jaką musiałbyś wykonać, gdybyś otrzymał próbkę surowych ścieków w celu oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu. Napisz, w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania. Zaproponuj sposób przeliczenia wyników miareczkowania (V_{Fe}, c_{Fe}) na liczbę moli dichromianu(VI) potasu, zużytego do utlenienia związków organicznych.
- b2.** (3,0 pkt.) Napisz równania reakcji metanolu oraz etanolu z dichromianem(VI) potasu, zakładając maksymalne utlenienie związków organicznych
- b3.** (0 – 6,0 pkt.) Oblicz zawartość (w mg) chromu(VI) w mieszaninie po utlenianiu ścieków.
- b4.** (4,0 pkt.) Oblicz ChZT badanych ścieków

Wyniki oznaczeń wpisz do tabeli zbiorczej znajdującej się na stanowisku

ZADANIE LABORATORYJNE 2

Właściwości substancji a stopień utlenienia

W probówkach opisanych cyframi 1 - 4 znajdują się wodne roztwory soli nieorganicznych, z czego dwa roztwory zawierają po jednej soli a pozostałe dwa, mieszaniny dwóch soli. W tabeli 1 podane są wzory substancji, spośród których wybrano sześć do sporządzenia tych roztworów. Wiadomo też, że ich stężenia nie przekraczają 5%.

Tabela 1

KI	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
KIO	Na ₂ SO ₃
KIO ₃	K ₂ S ₂ O ₅
KIO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃

W analizie pomocne będą następujące informacje, dotyczące badanych roztworów:

- * Każda substancja występuje w nich tylko jeden raz.
- * Związki siarki nie występują razem ze związkami jodu.
- * Liczba związków siarki jest równa liczbie związków jodu.

Przydatne mogą być też dodatkowe informacje o analizowanych substancjach:

- Jodan(V), w odróżnieniu od jodanu(VII) nie reaguje z jonami jodkowymi w roztworze o pH powyżej 6.
- Jodan(VII) w sposób charakterystyczny reaguje z prostymi związkami wielowodorotlenowymi.
- Związki siarki(IV) dają charakterystyczną reakcję z aldehydem mrówkowym (niemal obojętne roztwory po zmieszaniu wydzielają jony OH⁻).

Probówki opisane literami **A - D** zawierają wodne roztwory substancji wymienionych w tabeli 2. Ich stężenia nie przekraczają 10%.

Tabela 2

mannitol	metanal (aldehyd mrówkowy)
skrobia	propan-2-ol (alkohol izopropylowy)

Do dyspozycji masz roztwory i wskaźniki z zadania 1.

Na stanowisku zbiorczym znajdują się:

roztwór NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 paski bibuły
roztwór czerwieni metylowej papierki wskaźnikowe

Polecenia:

- a. (2,0 pkt.)* Podaj systematyczne nazwy związków siarki przedstawionych w tabeli 1.
- b. (4,0 pkt.)* Określ, jaki będzie odczyn roztworów substancji nieorganicznych. Uzasadnij skład możliwych mieszanin, uwzględniając odczyn roztworu i właściwości redoks substancji.
- c. (5,0 pkt.)* Przedstaw plan analizy
- d. (10 pkt.)* Zidentyfikuj substancje, z których sporządzono roztwory, podaj uzasadnienie uzupełniając je równaniami zachodzących reakcji (dla związków nieorganicznych).
- e. (3 pkt)* Zaproponuj, w jaki sposób korzystając z roztworów używanych w zadaniu 1, można wykryć reduktory

UWAGA!

DYSPONUJ ROZTWORAMI OSZCZĘDNIIE, PORCJE ROZTWORU WPROWADZAJ PO KROPLI, OBSERWUJĄC ZACHODZĄCE ZMIANY. WYNIKI IDENTYFIKACJI WPISZ DO PRZYGOTOWANEJ TABELKI.

Punktacja:

zadanie 1 - 36 pkt.

zadanie 2 - 24 pkt.

RAZEM 60 pkt.

Ważne! W tabelkę zbiorczą wyników wpisz nazwy substancji wykrytych w probówkach 1-4 oraz A-D.

Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie, pozostawiając dwucentymetrowy margines (zaginając kartkę) wyraźnie zaznaczając podpunkty odpowiedzi.

Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację i nie będą uwzględniane w odwołaniach!

Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz!

Czas trwania zawodów: 300 min



ETAP III

28.03.2008

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

A.

a1. Plan analizy

1. Oznaczanie kwasowości w obecności wskaźnika

1.1. Miareczkowanie próbki ścieków za pomocą roztworu NaOH o stężeniu c_{NaOH} – według podanego przepisu, wobec tymoloftaleiny.

1.2. Obliczenie orientacyjnej kwasowości na podstawie objętości zużytego titranta (V_{NaOH})

2. Konduktometryczne oznaczanie kwasowości

2.1. Przygotowanie, według podanego przepisu, czterech roztworów, w których taka sama ilość ścieków ($25,00 \text{ cm}^3$) jest zmieszana z różnymi objętościami roztworu NaOH:

$$V_1 = 0,2 \cdot V_{\text{NaOH}}, V_2 = 0,70 \cdot V_{\text{NaOH}}, V_3 = 1,20 \cdot V_{\text{NaOH}} \text{ i } V_4 = 1,70 \cdot V_{\text{NaOH}}$$

2.2. Pomiar przewodności roztworów za pomocą konduktometru – wyniki: S_1, S_2, S_3, S_4

2.3. Sporządzenie na papierze milimetrowym wykresu zależności S od V i odczytanie w punkcie przecięcia prostych, objętości V_{PK} , (lub obliczenie V_{PK} z parametrów prostych).

2.4. Obliczenie dokładnej kwasowości ścieków na podstawie V_{PK} . *za plan analizy* **2,0 pkt**

Ponieważ ścieki mają czerwone zabarwienie, jako wskaźnika należy użyć tymoloftaleiny, która zabarwia się na niebiesko w pH powyżej 9,5. Umożliwi to zauważenie PK miareczkowania, gdyż roztwór zmienia zabarwienie z czerwonej na fioletową po zużyciu V_{NaOH} titranta. **1,0 pkt**

Podczas miareczkowania zachodzą reakcje opisane równaniami:

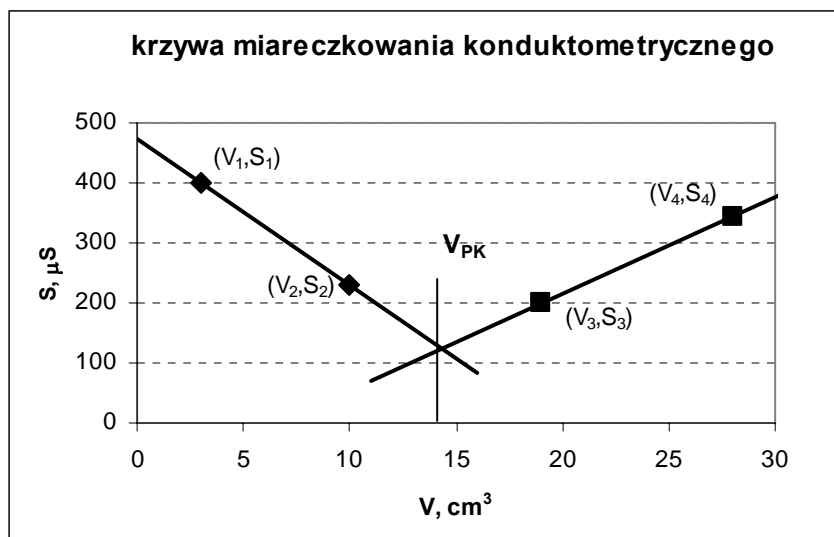


a2. Obliczając kwasowość ścieków trzeba uwzględnić współmierność kolby i pipety ($200/25 = 8$) oraz objętość pobranych do analizy surowych ścieków ($100 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ dm}^3$):

$$K[\text{mmol/dm}^3] = V_{\text{NaOH}}[\text{cm}^3] \cdot c_{\text{NaOH}}[\text{mmol/cm}^3] \cdot 8 / 0,1 \text{ dm}^3 \quad \mathbf{0-2,0 \text{ pkt}}$$

a3. Sporządzenie wykresu krzywej miareczkowania konduktometrycznego.

Wykres przedstawia zmierzone wartości przewodności roztworów: S_1, S_2, S_3 i S_4 [μS] w funkcji objętości roztworu NaOH: V_1, V_2, V_3 i V_4 [cm^3].



Obliczenie parametrów prostych (a - współczynnik kierunkowy, b - wyraz wolny):

Przed punktem końcowym: $S = a_1 \cdot V + b_1$, po punkcie końcowym: $S = a_2 \cdot V + b_2$

$$a_1 = (S_2 - S_1) / (V_2 - V_1) \quad b_1 = (S_1 \cdot V_2 - S_2 \cdot V_1) / (V_2 - V_1)$$

$$a_2 = (S_4 - S_3) / (V_4 - V_3) \quad b_2 = (S_3 \cdot V_4 - S_4 \cdot V_3) / (V_4 - V_3)$$

$$V_{PK} = (b_2 - b_1) / (a_1 - a_2)$$

4,0 pkt

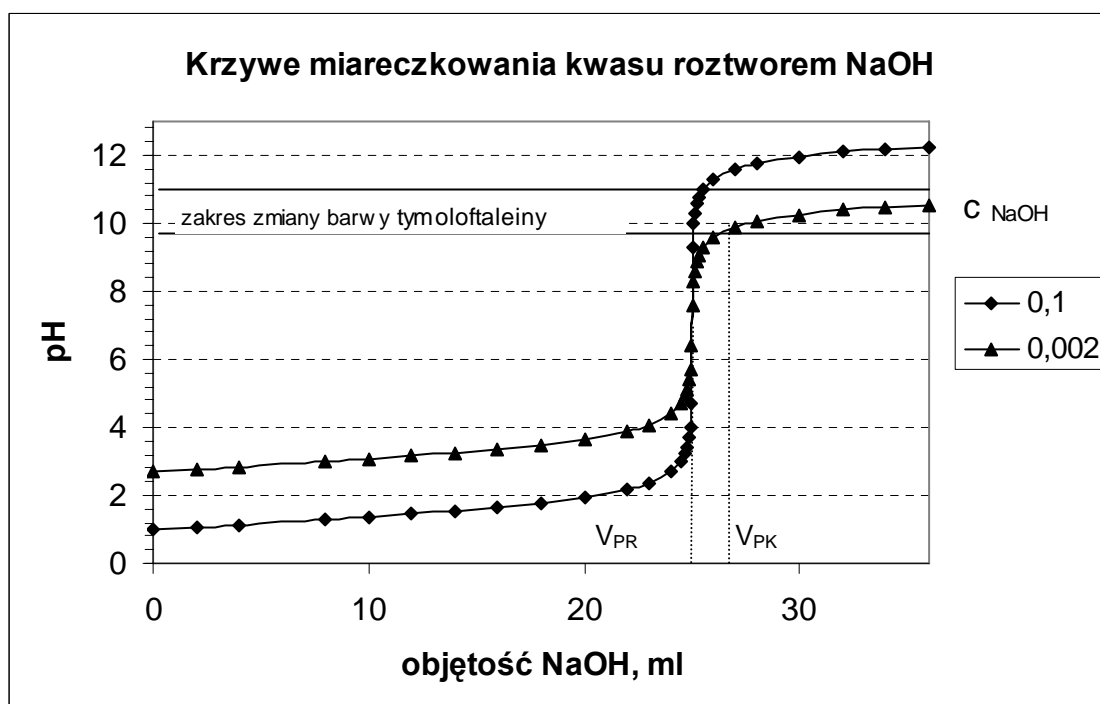
(Odczytanie wartości V_{PK} z wykresu, bez obliczenia parametrów prostych powoduje utratę 2 pkt.)

a4. Dokładną kwasowość ścieków można obliczyć ze wzoru:

$$K[\text{mmol/dm}^3] = V_{PK}[\text{cm}^3] \cdot c_{\text{NaOH}}[\text{mmol/cm}^3] \cdot 8 / 0,1 [\text{dm}^3]$$

0-6,0 pkt

a5. Przy oznaczaniu kwasowości stosuje się titrant o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$, podobne jest też stężenie kwasu w ściekach. Krzywa miareczkowania, w odróżnieniu od układu, w którym titrant i roztwór miareczkowany mają stężenia $0,1 \text{ mol/dm}^3$, ma zdecydowanie mniejszy skok i zaczyna się wyplaszczać już przy pH ok. 10, co widać na przedstawionym rysunku.



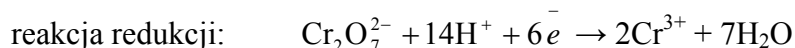
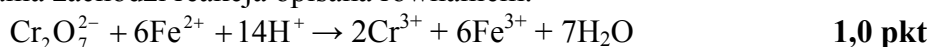
Wyznaczona przy użyciu tymoloftaleiny objętość titranta w punkcie końcowym miareczkowania różni się od objętości titranta w punkcie równoważnikowym. **3,0 pkt**

B.

b1. Oznaczanie ChZT

1. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną próbki ścieków o znanej objętości z roztworem dichromianu(VI) potasu, o ściśle określonym stężeniu i objętości oraz z dodatkiem kwasu siarkowego(VI)
2. Ostudzenie roztworu i przeniesienie go do kolby miarowej
3. Pobranie porcji roztworu pipetą jednomiarową i miareczkowanie mianowanym roztworem soli żelaza(II) wobec ferroiny, do zmiany barwy ze szmaragdowo-zielonej na czerwoną.
4. Obliczenie liczby moli dichromianu(VI) zużytego na utlenienie związków organicznych
5. Obliczenie wskaźnika ChZT *za plan pracy* **2,0 pkt**

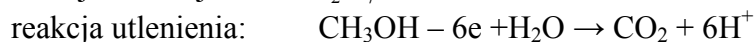
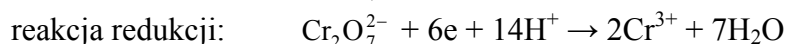
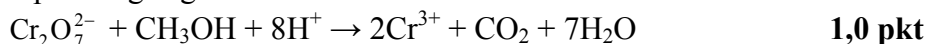
Podczas miareczkowania zachodzi reakcja opisana równaniem:



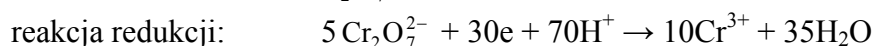
Liczba moli dichromianu(VI) potasu, zużyta do utlenienia związków organicznych, stanowi różnicę pomiędzy liczbą moli pobraną do utleniania a liczbą moli oznaczoną w mieszaninie poreakcyjnej. Uwzględniając współmierność kolby i pipety ($100/25 = 4$) można zapisać:

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ pocz}} - \frac{1}{6} V_{\text{Fe}}[\text{cm}^3] \cdot c_{\text{Fe}}[\text{mmol/cm}^3] \cdot 4 \quad \mathbf{1,0 \text{ pkt}}$$

b2. Utlenianie metanolu przebiega zgodnie z równaniem:



Reakcję utleniania etanolu opisuje równanie:



b3. Masę chromu(VI), pozostałą w mieszaninie poreakcyjnej po utlenieniu substancji organicznych, po uwzględnieniu współmierności kolby i pipety ($100/25 = 4$) oblicza się z następującego wzoru:

$$\text{Cr}[\text{mg}] = \frac{1}{3} V_{\text{Fe}}[\text{cm}^3] \cdot c_{\text{Fe}}[\text{mmol/cm}^3] \cdot 4 \cdot 52,0[\text{mg/mmol}] \quad \mathbf{0-6,0 \text{ pkt}}$$

b4. Liczbę moli dichromianu(VI) potasu, $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, zużyłą do utlenienia związków organicznych oblicza się następująco:

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{mmol}] = 10[\text{cm}^3] \cdot 0,06[\text{mmol/cm}^3] - \frac{2}{3} V_{\text{Fe}}[\text{cm}^3] \cdot c_{\text{Fe}}[\text{mmol/cm}^3]$$

Przy obliczaniu ChZT należy zauważyć, że tlen utleniając związki organiczne redukuje się do anionu tlenkowego O^{2-} , przyjmując 2 elektrony. Tak więc liczba moli tlenu musi być trzykrotnie większa niż moli dichromianu(VI) potasu, by nastąpiła wymiana takiej samej

liczby elektronów. Uwzględniając objętość ścieków (50 cm^3) wziętą do utleniania wzór przyjmie postać:

$$\text{ChZT}[\text{mg O/dm}^3] = 3 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{mmol}] \cdot 16[\text{mg/mmol}] \cdot 1000/50$$

$$\text{ChZT} = 960 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{mg O/dm}^3]$$

4,0 pkt

Przykład obliczeń:

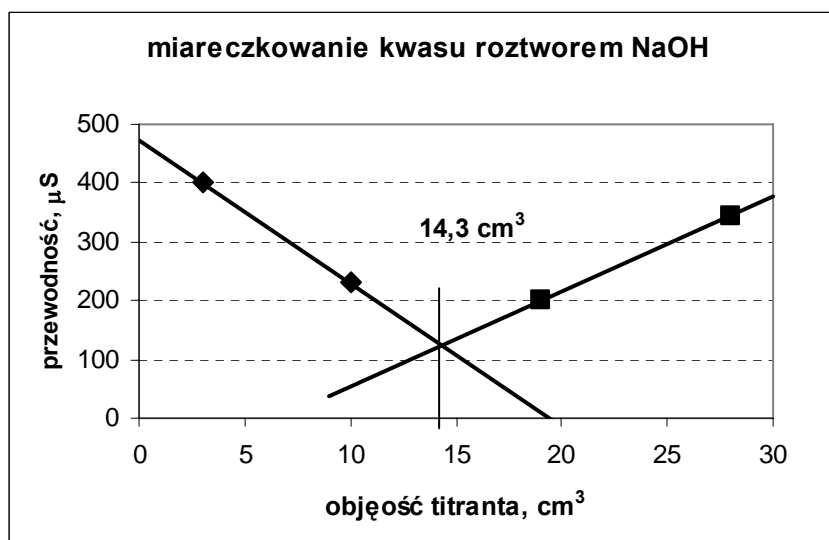
A. W oznaczeniu kwasowości wobec tymoloftaleiny uzyskano $V_{\text{NaOH}} = 16,65 \text{ cm}^3$.
Przybliżona kwasowość ścieków:

$$K = 16,65[\text{cm}^3] \cdot 0,002[\text{mmol/cm}^3] \cdot 8 / 0,1 [\text{dm}^3] = 2,66 [\text{mmol/dm}^3]$$

Wyniki uzyskane w miareczkowaniu konduktometrycznym zestawiono w tabeli:

Roztwór	Objętość NaOH, cm^3	Przewodność roztworu, μS
20%	3,0	400
70%	10,0	230
120%	19,0	200
170%	28,0	345

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres krzywej miareczkowania:



Wyznaczenie parametrów prostych:

$$a_1 = (230-400)/(10-3) = -24,2857, \quad b_1 = (400 \cdot 10 - 230 \cdot 3)/(10-3) = 472,8571$$

$$a_2 = (345-200)/(28-19) = 16,1111, \quad b_2 = (200 \cdot 28 - 345 \cdot 19)/(28-19) = -106,1110$$

$$\text{Obliczenie } V_{\text{PK}} = (-106,1110 - 472,8571)/(-24,2857 - 16,1111) = 14,33 [\text{cm}^3]$$

Dokładna kwasowość ścieków wynosi:

$$K = 14,33[\text{cm}^3] \cdot 0,002[\text{mmol/cm}^3] \cdot 8 / 0,1 [\text{dm}^3] = 2,29 [\text{mmol/dm}^3]$$

B. Przy wyznaczaniu ChZT zużyto w kolejnych miareczkowaniach 14,7; 14,6 i 14,55 cm^3 roztworu soli żelaza(II). Po odrzuceniu pierwszego wyniku średnia objętość wynosi 14,575 cm^3 soli żelaza(II). Podstawiając dane do wzoru otrzymujemy:

$$\text{Cr}[\text{mg}] = \frac{1}{3} \cdot 14,575[\text{cm}^3] \cdot 0,0200[\text{mmol/cm}^3] \cdot 4 \cdot 52,0[\text{mg/mmol}] = 20,21 [\text{mg}]$$

$$\text{ChZT} = 960 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 960 \cdot (10[\text{cm}^3] \cdot 0,06[\text{mmol}/\text{cm}^3] - \frac{2}{3} 14,575[\text{cm}^3] \cdot 0,0200[\text{mmol}/\text{cm}^3])$$

$$\text{ChZT} = 389,4 \text{ mg O}/\text{dm}^3$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Przykładowy zestaw substancji

Nr probówki	Wzór lub nazwa substancji	Identyfikacja	Uzasadnienie
1	KI + KIO ₃ ,	1,0 pkt	1,0 pkt
2	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₃	1,0 pkt	1,0 pkt
3	KIO ₄	0,5 pkt	0,5 pkt
4	K ₂ S ₂ O ₅	0,5 pkt	0,5 pkt
A	mannitol	0,5 pkt	0,5 pkt
B	skrobia	0,5 pkt	0,5 pkt
C	metanal (aldehyd mrówkowy)	0,5 pkt	0,5 pkt
D	propan-2-ol (alkohol izopropylowy)	0,5 pkt	0,5 pkt

a. Przykładowe nazwy związków siarki:

2,0 pkt

Wzór substancji	Przykładowa poprawna nazwa
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	peroksodisiarczan(VI) diamonu
Na ₂ SO ₃ ,	siarczan(IV) sodu
K ₂ S ₂ O ₅	disiarczan(IV) dipotasu
Na ₂ S ₂ O ₃	tiosiarczan(VI) sodu

b. Odczyn roztworów:

wyraźnie kwaśny - (NH₄)₂S₂O₈,

słabo kwaśny - Na₂S₂O₅ (w reakcji z wodą powstaje wodorosiarczan(IV) sodu),

słabo alkaliczny - Na₂SO₃,

wyraźnie alkaliczny - KIO.

obojętny – roztwory pozostałych substancji.

1,0 pkt

Właściwości redoks:

Reduktorami są KI, KIO oraz związki siarki z wyjątkiem (NH₄)₂S₂O₈.

Utleniacze to KIO, KIO₃ i KIO₄ oraz (NH₄)₂S₂O₈

1,0 pkt

W roztworze kwaśnym nie mogą obok siebie występować utleniacze i reduktory oraz sole słabego kwasu siarkowego(IV) tj. Na₂SO₃ i K₂S₂O₅, a także tiosiarczany.

W środowisku obojętnym, mogą istnieć obok siebie dwa różne utleniacze oraz dwa reduktory lub utleniacz z reduktorem, z wyjątkiem KI i KIO₄ oraz KI i KIO. Te substancje mogą istnieć w roztworze tylko w środowisku alkalicznym. Także KIO istnieje tylko w środowisku alkalicznym, w obojętnym i kwaśnym jon IO⁻ ulega dysproporcjonacji na jod i jony jodanowe(V).

2,0 pkt

c. Plan analizy

Wnioskowanie z treści zadania: Skoro w dwóch probówkach znajdują się mieszaniny, związki siarki nie występują razem ze związkami jodu, oraz liczba związków siarki i jodu jest taka sama, to oznacza, że jedna z mieszanin zawiera związki siarki a druga związki jodu.

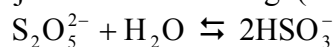
1. Sprawdzenie odczynu badanych roztworów za pomocą papierka wskaźnikowego lub (dokładniej) za pomocą roztworu czerwieni metylowej. Pozwoli to określić występowanie lub brak pewnych substancji wśród analizowanych. Można będzie także wykluczyć niektóre mieszaniny. **0,5 pkt**
2. Działanie kwasem siarkowym(VI) - pozwoli wykryć obecność tiosiarczanów (zmętnienie roztworu), obecność siarczanów(IV) (wydzielanie SO₂ o charakterystycznym zapachu), a także mieszaniny jodku potasu z utleniaczami lub KIO (brunatnienie roztworu od wydzielanego jodu). **1,0 pkt**
3. Działanie roztworem NaOH - pozwoli wykryć jony amonowe w perokso disiarczanie(VI) amonu. Wydzielający się po ogrzaniu amoniak powoduje zmianę barwy uniwersalnego papierka wskaźnikowego na niebieską. **0,5 pkt**
4. Próby charakterystyczne:
 - 4.1. Wykrycie jonów I⁻ i utleniaczy pozwoli otrzymać jod, dzięki czemu będzie można jednoznacznie wykryć skrobię (roztwór zabarwi się na granatowo) **0,5 pkt**
 - 4.2. Granatowe zabarwienie jodu ze skrobią znika w obecności związków siarki o charakterze reduktorów. Pozwala to wykryć Na₂SO₃, K₂S₂O₅ i Na₂S₂O₃. **0,5 pkt**
 - 4.3. Jod reaguje w środowisku alkalicznym z aldehydem mrówkowym (utlenianie do HCOOH) oraz propan-2-olem (reakcja jodoformowa). Pozwoli to jednoznacznie wykryć ten alkohol. **0,5 pkt**
 - 4.4. Siarczan(IV) disodu i wodorosiarczan(IV) sodu w reakcji z aldehydem mrówkowym wydzielają jony wodorotlenkowe, co może być wykryte za pomocą tymoloftaleiny. Po zmieszaniu niemal bezbarwnych roztworów (wobec tymoloftaleiny) powstaje granatowe zabarwienie, co jednoznacznie pozwala zidentyfikować aldehyd mrówkowy i siarczany(IV). **0,5 pkt**
 - 4.5. Jodan(VII) potasu reaguje z cukrami i alkoholami wielowodorotlenowymi utleniając je do kwasów z rozerwaniem łańcucha. Roztwór ulega zakwaszeniu, co można wykryć za pomocą czerwieni metylowej (żółte zabarwienie zmienia się na czerwone). Podobny efekt wystąpi w reakcji jodanu(VII) z metanalem. **0,5 pkt**
 - 4.6. Jodan(VII) potasu jest redukowany do jodanu(V) potasu przez wodorosiarczan(IV) z wydzielaniem jodu. Inne reduktory nie dają takiej reakcji. Pozwala to jednoznacznie wykryć jodan(VII) potasu i disiarczan(IV) potasu. **0,5 pkt**

d. Identyfikacja i uzasadnienie:

punktacja w tabelce

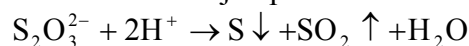
Postępowanie według przedstawionego planu analizy prowadzi do następujących wniosków:

1. Odczyn badanych roztworów jest prawie obojętny w probówkach 1-3 i jedynie lekko kwaśny w probówce 4 (czerwone zabarwienie czerwieni metylowej). Prawdopodobnie nie ma więc wśród rozpuszczonych substancji (NH₄)₂S₂O₈ (odczyn kwaśny) a także KIO (odczyn alkaliczny). Należy też założyć, że nie występuje mieszanina KI i KIO₄. Ponadto można przypuszczać, że w probówce 4 znajduje się roztwór wodorosiarczanu(IV) potasu, gdyż zachodzi reakcja jonu disiarczanowego(IV) z wodą:

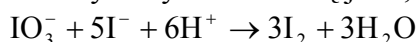


2. Działając kwasem siarkowym(VI) na roztwory 1- 4 nie obserwuje się zmian w probówce 3, co może sugerować występowanie pojedynczo KI, oraz KIO₃ lub (i) KIO₄.

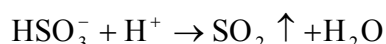
W probówce 2 wraz z upływem czasu powstaje wyraźne zmętnienie, charakterystyczne dla wydzielającej się siarki. Zachodzi reakcja opisana równaniem:



Można przypuszczać, że w probówce 2 znajduje się tiosiarczan(VI) disodu, nie wykluczając obecności siarczanu(IV) disodu. W probówce 1 po dodaniu kwasu roztwór staje się żółtobrunatny, co świadczy o wydzielaniu się jodu, zgodnie z równaniem:



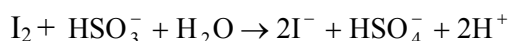
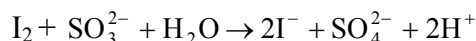
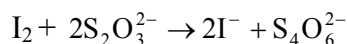
Można przypuszczać, że w probówce 1 znajduje się mieszanina KI i KIO₃. W probówce 4 nie obserwuje się zauważalnych zmian, jednak po dodaniu kwasu siarkowego(VI) pojawia się zapach palonej siarki. Potwierdza to, że do sporządzenia roztworu 4 użyto K₂S₂O₅. Zachodzi reakcja:



- Po dodaniu NaOH do roztworów 1-4 i ogrzaniu, nie obserwowano wydzielenia amoniaku, co wyklucza obecność (NH₄)₂S₂O₈ wśród badanych substancji.
- Roztwór z próbówki 1, z wydzielonym jodem, dodaje się po kropli do roztworów z probówek A-D.

4.1. Jedynie z roztworem z próbówki B powstaje granatowe zabarwienie, co świadczy o obecności skrobi.

4.2. Używając roztworu jodu ze skrobią potwierdza się obecność reduktorów w probówkach 2 i 4. Granatowe zabarwienie kompleksu jodu ze skrobią znika w wyniku reakcji, opisanych równaniami:



4.3. Do 1 cm³ roztworów z probówek A, C i D dodano kilka kropli roztworu NaOH a następnie roztwór jodu też z kilkoma kroplami NaOH. W obecności roztworu z próbówki D wydzielił się żółtawy osad o zapachu jodoformu. Pozwala to jednoznacznie stwierdzić, że w probówce D był roztwór propan-2-olu. Z próbówki C po zakwaszeniu kwasem siarkowym(VI) i ogrzaniu czuć zapach kwasu mrówkowego, co może sugerować, że znajdował się tam aldehyd mrówkowy.

4.4. Należy wykryć siarczan(IV) sodu. Może znajdować się on w probówkach 2 lub 4. Negatywny wynik próby z roztworem 2 potwierdziłby obecność siarczanu(IV) i wodorosiarczanu(IV) w probówce 4. Do 1 cm³ roztworów z probówek 2 i 4 dodano po 1 kropli roztworu tymoloftaleiny i tyle kropli NaOH, by roztwór stał się lekko zabarwiony na niebiesko. Roztwór 4 wymagał dodania kilku kropli roztworu NaOH, co potwierdza jego bardziej kwaśny charakter. Następnie dodano kilka kropli roztworu z próbówki C. W obu probówkach roztwór przybrał barwę granatową, co świadczy że Na₂SO₃ znajdował się w probówce 2 (gdzie wcześniej wykryto tiosiarczan sodu). Potwierdza to obecność metanal w probówce C.

4.5. Do 1 cm³ roztworu z próbówki 3 dodano kroplę czerwieni metylowej, podobnie postąpiono z roztworem z próbówki A. Obydwa roztwory są żółte, a po ich zmieszaniu powstaje czerwone zabarwienie, świadczące o zakwaszeniu roztworu. Potwierdza to jednoznacznie obecność KIO₄ w probówce 3 i mannitolu w probówce A. Podobną reakcję mógłby dać metanal, ale ten został wykryty w probówce C.

4.6. Do 1 cm³ roztworu z próbki 3 dodano ostrożnie 2 krople roztworu z próbki 4. Powstające żółtobrunatne zabarwienie świadczy o wydzielaniu jodu. Potwierdza to obecność KIO₄ w próbce 3 i wodorosiarczynu(IV) sodu w próbce 4. Pozostałe związki siarki takiej reakcji nie dają, nie daje jej także jodan(V) potasu.

e. Do wykrywania reduktorów można wykorzystać utlenioną postać ferroiny. Do kropli tego wskaźnika w kwasie siarkowym(VI) dodawać ostrożnie roztwór K₂Cr₂O₇ (rozcieńczona próbka z kolby C) do zaniku czerwonej barwy (roztwór staje się niebieski). Wprowadzenie do takiego roztworu kilku kropli reduktora powoduje powstawanie czerwonej barwy. Można też utlenioną ferroinę nanieść na pasek bibuły i sporządzić papierek wskaźnikowy np. do wykrywania wydzielającego się SO₂. **3,0 pkt**

Sumaryczne punktacja:

zadanie 1 - 36 pkt.

zadanie 2 - 24 pkt.

RAZEM 60 pkt.