



ETAP II

26.01.2008

Zadanie laboratoryjne

W probówkach opisanych numerami 1-10 znajdują się wodne roztwory substancji wymienionych w tabeli 1. Stężenia roztworów wynoszą około $0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Tabela 1

Nazwa substancji	Wzór chemiczny
azotan(V) srebra	AgNO_3
chlorek wapnia	CaCl_2
kwasy octowy	CH_3COOH
octan sodu	CH_3COONa
węglan sodu	Na_2CO_3
wodorowęglan sodu	NaHCO_3
wodorofosforan(V) disodu	Na_2HPO_4
diwodorofosforan(V) potasu	KH_2PO_4

W ośmiu probówkach substancje te występują pojedynczo, a w dwóch znajdują się dwuskładnikowe mieszaniny o charakterze buforowym. Nie ma wśród nich buforów mieszanych, czyli razem z danym słabym kwasem występuje sprzężona z nim zasada.

Roztwory buforowe otrzymano przez zmieszanie równych objętości odpowiednich roztworów o takich samych stężeniach molowych, wynoszących ok. $0,2 \text{ mol/dm}^3$. W tabeli 2 podane są wartości ujemnych logarytmów stałych dysocjacji odpowiednich kwasów i zasad.

Tabela 2

Kwas lub zasada	Wartość pK
CH_3COOH	$\text{pK}_a = 4,75$
H_3PO_4	$\text{pK}_{a1} = 2,2$
	$\text{pK}_{a2} = 7,2$
	$\text{pK}_{a3} = 12,3$
CO_3^{2-}	$\text{pK}_{b1} = 3,7$
HCO_3^-	$\text{pK}_{b2} = 7,6$

Probówki opisane literami A-F zawierają roztwory wskaźników pH, których nazwy są podane w tabeli 3. Substancje te w roztworach występują pojedynczo a ich stężenie nie przekracza 0,1 %.

Tabela 3

Nazwa wskaźnika	Kierunek wzrostu pK_{aIn}
błękit tymolowy	
oranż metylowy	
zieleń bromokrezolowa	
czerwień metylowa	
fenoloftaleina	
tymoloftaleina	

Jak widać, nazwy wskaźników zostały wymienione w kolejności wzrastających wartości pK_{aIn} . Jeden ze wskaźników ma więcej niż dwie formy różniące się barwą (nie tylko kwasową i zasadową, ale również pośrednią: kwasowo-zasadową) i dla niego została tu uwzględniona wartość $pK_{a1,In}$ (ujemny logarytm pierwszej stałej dysocjacji).

Wartości pK_{aIn} dla czerwieni metylowej i zieleni bromokrezolowej są zbliżone ale wiadomo, że zabarwienie czerwieni metylowej w środowisku obojętnym jest żółte.

Na swoim stanowisku masz papierki wskaźnikowe, 10 probówek, tryskawkę z wodą destylowaną i 16 polietylenowych pipetek-zakraplaczy – po jednej do każdej probówki z analizą.

Na stanowisku zbiorczym znajdują się roztwory kwasu azotowego(V) i wodorotlenku sodu o stężeniach $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Naczynia z roztworami zaopatrzone są w polietylenowe pipetki.

Do identyfikacji substancji z probówek **1-10** możesz wykorzystać roztwory z probówek **A-F** i odwrotnie.

Polecenia:

- a.** Podaj, które z wymienionych substancji mogą tworzyć mieszaniny buforowe. 3 pkt.
- b.** Zbadaj odczyn roztworów i zaproponuj jakie substancje mogą znajdować się w roztworach o odczynie kwaśnym, obojętnym (lub prawie obojętnym) i zasadowym. 3 pkt.
- c.** Potwierdź przypuszczenia gruntownymi badaniami i zidentyfikuj substancje znajdujące się w probówkach **1-10**. Podaj uzasadnienie każdej identyfikacji poparte przynajmniej dwiema obserwacjami. 22 pkt.
- d.** Korzystając ze zidentyfikowanych roztworów, których pH jest w przybliżeniu znane oraz z dostępnych odczynników, przygotuj zestaw sześciu roztworów (**I-VI**) o zróżnicowanych wartościach pH, zawierających się w zakresie od $\sim 1,5$ do $\sim 12,5$. Uszereguj je wg. malejącej kwasowości i zbadaj zabarwienie wskaźników **A-F** w tych roztworach. Przedstaw wyniki w formie tabeli. 5 pkt.
- e.** Podaj nazwy substancji znajdujących się w poszczególnych probówkach **A-F**. Uzasadnij każdą identyfikację i podaj barwy poszczególnych form wskaźników. 12 pkt.
- f.** Podaj w formie jonowej równania reakcji przeprowadzonych w celu identyfikacji substancji, zaznaczając numery probówek, których dana reakcja dotyczy. 5 pkt.

Ad.d. W ocenie wartości pH roztworów może być przydatna informacja, że $\log 2 = 0,3$

Suma punktów za zadanie laboratoryjne wynosi 50

Uwaga! Oszczędnie gospodaruj roztworami, korzystaj z pipetek do odmierzenia porcji cieczy.

Ważne! Na 1 stronie arkusza rozwiązania przedstaw zestawienie wykrytych substancji w probówkach 1-10 oraz A-F.

Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie, pozostawiając dwucentymetrowy margines (zaginając kartkę).

Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację!

Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz!

Czas trwania zawodów: 300 min



ETAP II

26.01.2008

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego

Polecenie a.

Mieszanki buforowe mogą tworzyć następujące pary substancji:

kwas octowy CH_3COOH i octan sodu CH_3COONa (CH_3COOH i CH_3COO^-),

diwodorofosforan potasu KH_2PO_4 i wodorofosforan disodu Na_2HPO_4 (H_2PO_4^- i HPO_4^{2-}),

wodorowęglan sodu NaHCO_3 i węglan sodu Na_2CO_3 (HCO_3^- i CO_3^{2-}) $3 \times 1,0 \text{ pkt.} = 3 \text{ pkt.}$

Polecenie b.

Przykładowe zestawy analizowanych roztworów i punktacja dotycząca poleceń c. oraz e.

Probówka	Substancje w roztworze	Identyfikacja	Uzasadnienie (min. 2 obserwacje)
1	kwas octowy CH_3COOH octan sodu CH_3COONa	1,0 pkt.	$2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt.}$
2	diwodorofosforan potasu KH_2PO_4 wodorofosforan disodu Na_2HPO_4	1,0 pkt.	$2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt.}$
3	węglan sodu Na_2CO_3	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
4	wodorowęglan sodu NaHCO_3	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
5	kwas octowy CH_3COOH	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
6	octan sodu CH_3COONa	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
7	diwodorofosforan potasu KH_2PO_4	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
8	wodorofosforan disodu Na_2HPO_4	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
9	azotan(V) srebra AgNO_3	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$
10	chlorek wapnia CaCl_2	1,0 pkt.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$

Probówka	Substancje w roztworze	Identyfikacja	Uzasadnienie + barwy wszystkich form
A	oranż metylowy	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$
B	czerwień metylowa	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$
C	zielen bromokrezolowa	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$
D	błękit tymolowy	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$
E	fenoloftaleina	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$
F	tymoloftaleina	1,0 pkt.	$0,5 + 0,5 = 1,0 \text{ pkt.}$

Badając odczyn papierkiem wskaźnikowym stwierdza się, że roztwory w probówkach 3, 6 i 8 mają odczyn alkaliczny, w probówkach 1 i 7 lekko kwaśny, w probówkach 2, 4, 9 i 10 niemal obojętny a w probówce 5 wyraźnie kwaśny.

Można przypuszczać, że roztwory alkaliczne zawierają sole sodowe słabych kwasów takie jak Na_2CO_3 , CH_3COONa i Na_2HPO_4 . Ponieważ liczba roztworów o odczynie alkalicznym jest

nie większa niż 3, prawdopodobnie wśród badanych roztworów nie ma mieszanin buforowych o takim odczynie. **1,0 pkt.**

Kwaśny odczyn mają roztwory kwasu octowego, diwodorofosforanu(V) potasu oraz buforu octanowego. **1,0 pkt.**

Odczyn bliski obojętnemu wykażą roztwory azotanu srebra, chlorku wapnia, wodorowęglanu sodu oraz mieszanina buforowa składająca się z KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 . **1,0 pkt.**

Polecenie c. (punktacja w tabeli na 1 stronie)

Wykrycie AgNO_3 i CaCl_2

Sole te znajdują się wśród roztworów o odczynie niemal obojętnym. Do 1 cm³ roztworu z próbek **2, 4, 9 i 10** dodaje się po kropli roztworu NaOH. Zauważono brak reakcji w roztworach **2 i 4**, natomiast w roztworze **9** wytrąca się osad brunatny a w roztworze **10** biały. Osad brunatny jest to prawdopodobnie Ag_2O , a biały $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Obydwa osady rozpuszczają się w kwasie azotowym(V). Po zmieszananiu roztworu **9 i 10** wydziela się biały, serowaty osad, który ciemnieje na świetle i nie rozpuszcza się w HNO_3 . Cechy tego osadu jednoznacznie wskazują na AgCl . Potwierdza to wykrycie AgNO_3 i CaCl_2 .

Wniosek: W próbce **9** znajduje się AgNO_3 , a w próbce **10** CaCl_2 .

Wykrycie węglanów

Roztwór Na_2CO_3 ma odczyn alkaliczny, a NaHCO_3 niemal obojętny. Do 1 cm³ roztworu z próbek **2, 3, 4, 6 i 8** dodaje się po kilka kropli kwasu azotowego(V). Jedynie w roztworach z próbek **3 i 4** obserwuje się wydzielanie pęcherzyków bezwonnego gazu, co pozwala stwierdzić obecność węglanów. Obydwa roztwory w reakcji z AgNO_3 z próbki **9** wytrącają biały, żółknący osad, rozpuszczalny w kwasie azotowym(V) z wydzielaniem pęcherzyków gazu. Rozróżnieniem węglanów, poza odczynem, jest reakcja z chlorkiem wapnia. Węglan sodu wytrąca biały, obfity osad, podczas gdy wodorowęglan daje tylko nikłe zmętnienie. Wypadanie osadu następuje w tym przypadku jedynie po ogrzaniu, co ma miejsce dla roztworu z próbki **4**. Zaobserwowane wyniki reakcji pozwalają na jednoznaczną identyfikację substancji.

Wniosek: W próbce **3** jest Na_2CO_3 a w próbce **4** jest NaHCO_3 .

Wykrycie fosforanów

Wszystkie fosforany strącają z AgNO_3 żółtawe osady, rozpuszczalne w HNO_3 . Ma to miejsce dla roztworów z próbek **2, 7 i 8**. W jednej z tych próbek musi być mieszanina buforowa. Uwzględniając badania odczynu za pomocą papierka wskaźnikowego można przypuszczać, że Na_2HPO_4 jest w próbce **8**, KH_2PO_4 w próbce **7**, zaś mieszanina buforowa znajduje się w próbce **2**. Potwierdzeniem tych obserwacji jest reakcja z CaCl_2 (próbka **10**). Białe osady, rozpuszczalne w kwasie azotowym(V) powstają dla roztworów z próbek **2 i 8**, próbka **7** nie daje osadu. Potwierdza to obecność KH_2PO_4 w próbce **7**.

Wniosek: W próbce **7** jest KH_2PO_4

Obecność buforu w próbce **2** potwierdza brak zmian pH (zabarwienia papierka wskaźnikowego) po dodaniu do 1 cm³ tego roztworu trzech kropli kwasu azotowego(V) lub trzech kropli roztworu NaOH. W próbce **8** zmiany pH są zauważalne już po dodaniu 1 kropli NaOH do 1 cm³ badanego roztworu.

Wniosek: W próbce **8** jest Na_2HPO_4 a w próbce **2** mieszanina KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 .

Rozróżnienia fosforanów można też dokonać za pomocą substancji organicznych – wskaźników pH. Pozwoli to jednocześnie zidentyfikować te substancje. Zabarwienia wskaźników z próbek A-F w roztworach 2, 7 i 8 przedstawia tabelka.

Probówka	2	7	8
A	żółte	pomarańczowe	żółte
B	żółte	czerwone	żółte
C	niebieskie	zielone	niebieskie
D	żółte	żółte	ziel-nieb
E	bezb.	bezb.	malinowe
F	bezb.	bezb.	bezb.

Jak widać najbardziej kwaśny jest roztwór z probówki 7, odczyn zbliżony obojętnego ma roztwór z probówki 2, a najbardziej alkaliczny jest roztwór z probówki 8. Potwierdza to identyfikację diwodorofosforanu(V) potasu w probówce 7 a także wodorofosforanu disodu w probówce 8. Obecność buforu w probówce 2 potwierdza brak zmian po dodaniu do 1 cm³ tego roztworu trzech kropli kwasu azotowego wobec roztworu z probówki A, czy trzech kropli roztworu NaOH wobec roztworu z probówki F, podczas gdy zmiana zabarwienia wystąpiła dla roztworu 7 z jedną kroplą kwasu wobec wskaźnika A lub z jedną kroplą roztworu wodorotlenku sodu dla probówki 8 ze wskaźnikiem F. Potwierdza to, że w probówce 8 znajduje się wodorofosforan(V) disodu.

Należy przypuszczać, że roztwór A zawiera oranż metylowy, zaś roztwór F tymolaftaleinę.

Wniosek: W probówce 8 jest Na₂HPO₄ a w probówce 2 mieszanina KH₂PO₄ i Na₂HPO₄.

Wykrycie octanów

Roztwory 1 i 5 mają wyraźny zapach octu. Podczas działania roztworem HNO₃ na roztwór z probówki 6 również czuć zapach octu. Wilgotny papierek wskaźnikowy zbliżony do wylotu ogrzewanej probówki barwi się na czerwono. Po dodaniu roztworu AgNO₃ do probówek 1, 5 i 6 nie obserwuje się żadnej reakcji. Podobny efekt występuje po dodaniu do badanych próbek roztworu CaCl₂. Uwzględniając wyraźnie kwaśny odczyn roztworu należy stwierdzić, że w probówce 5 znajduje się kwas octowy.

Wniosek: W probówce 5 jest CH₃COOH

Roztwór octanu sodu ma odczyn lekko alkaliczny (zielony papierek wskaźnikowy), zaś mieszanina kwasu octowego z octanem sodu ma odczyn słabo kwaśny (papierek wskaźnikowy lekko pomarańczowy). Potwierdzeniem identyfikacji buforu octanowego w probówce 1 jest brak zmiany pH (zabarwienia papierka wskaźnikowego) po dodaniu do 1 cm³ tego roztworu trzech kropli kwasu azotowego lub trzech kropli roztworu NaOH. W probówce 6 zmiany pH są zauważalne już po dodaniu 1 kropli NaOH do 1 cm³ badanego roztworu.

Wniosek: W probówce 6 jest CH₃COONa a w 1 mieszanina CH₃COOH i CH₃COONa

Rozróżnienia octanów można dokonać również za pomocą roztworów z probówek A-F. Wskaźniki te, dodane do roztworów 1, 5 i 6 przyjmują zabarwienie podane w tabeli.

Probówka	1	5	6
A	pomarańczowe	czerwone	żółte
B	czerwone	czerwone	żółte
C	zielone	żółte	niebieskie
D	żółte	żółto-pomar.	ziel.-żółte
E	bezb.	bezb.	bezb.
F	bezb.	bezb.	bezb.

Potwierdzeniem identyfikacji buforu octanowego jest brak zmiany barwy wskaźnika B po dodaniu do 1 cm³ roztworu z probówki 1 trzech kropli roztworu NaOH lub brak zmiany barwy wskaźnika A po dodaniu trzech kropli kwasu. Wskaźnik D pozostanie żółty po

wprowadzeniu do roztworu **1** kilku kropli zarówno kwasu jak i zasady. W odróżnieniu, w roztworze octanu sodu wskaźnik ten zmienia zabarwienie na niebieskie po dodaniu 1 kropli NaOH.
Wniosek: W probówce **6** jest CH_3COONa a w **1** mieszanina CH_3COOH i CH_3COONa

Polecenie d.

Przykładowy zestaw roztworów uszeregowanych wg malejącej kwasowości:

- I. mocny kwas $\text{pH} \sim 1,7$ – kwas azotowy o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$, otrzymany przez 10-krotne rozcieńczenie dostępnego roztworu HNO_3 .
- II. zidentyfikowany roztwór CH_3COOH , pH ok. 2,7
- III. zidentyfikowany bufor octanowy, $\text{pH} = 4,75$ lub roztwór KH_2PO_4 (pH ok. 4.0)
- IV. zidentyfikowany roztwór buforu fosforanowego, pH ok. 7,2
- V. zidentyfikowany roztwór Na_2HPO_4 o pH ok. 9 lub roztwór CH_3COONa (pH ok. 9)
- VI. zidentyfikowany roztwór węglaanu sodu, pH ok. 11,5 lub roztwór NaOH ($\text{pH} \sim 12,3$) otrzymany przez 10-krotne rozcieńczenie dostępnego roztworu NaOH.

Probówka	Numer roztworu (przybliżona wartość pH)					
	I (1,7)	II (2,7)	III (4,8)	IV (7,2)	V (9,0)	VI (11,5)
A	czerwone	czerwone	pomarańcz.	żółto-pom.	żółto-pom.	żółto-pom.
B	czerwone	czerwone	czerwone	żółte	żółte	żółte
C	żółte	żółte	(ziel)-żół	niebieskie	niebieskie	niebieskie
D	czerwone	żółto-pom.	żółte	żółte	ziel-nieb	niebieskie
E	bezb.	bezb.	bezb.	bezb.	malinowe	malinowe
F	bezb.	bezb.	bezb.	bezb.	bezb.	niebieskie

Za wybranie sześciu roztworów o różnych wartościach pH i uszeregowanie ich wg. malejącej kwasowości **2 pkt.**

Za określenie barwy wszystkich wskaźników w zależności od pH $6 \times 0,5 \text{ pkt.} = \mathbf{3 \text{ pkt.}}$

Polecenie e. (punktacja w tabeli na 1 stronie)

Wskaźnik w probówce **D**, jako jedyny wykazuje dwa zakresy zmiany barwy, czyli to dla niego, do uszeregowania w tabeli 3 wzięta była pod uwagę wartość $\text{pK}_{\text{a1,ln}}$. Pierwsza zmiana barwy następuje już przy pH ok. 2, czyli jak wynika z tabeli 3 **w probówce D znajduje się błękit tymolowy.**

Forma kwasowa tego wskaźnika ma barwę czerwoną, kwasowo-zasadowa żółtą a forma zasadowa niebieską. (Barwy pośrednie: żółto-pomarańczowa i zielono-niebieska występują w roztworach o znaczącej zawartości dwóch form).

Przy wzroście pH kolejną zmianę barwy obserwuje się dla wskaźnika z **probówki A** pomiędzy roztworami II i III, czyli dla wartości pH pomiędzy 2,7 a 4,8. Jak wynika z tabeli 3, **wskaźnikiem tym jest oranż metylowy.**

Jego forma kwasowa ma barwę czerwoną, a zasadowa żółtopomarańczową.

Zmiana barwy pomiędzy roztworem III i IV pojawia się dla wskaźników **B** i **C**. Korzystając z tabelki 3 oraz informacji, że zabarwienie czerwieni metylowej w środowisku obojętnym jest żółte, możemy stwierdzić, że **w probówce B znajduje się czerwień metylowa a w probówce C zieleń bromokrezolowa.**

Forma zasadowa czerwieni metylowej ma barwę żółtą, a forma kwasowa czerwoną.

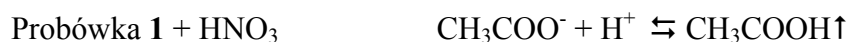
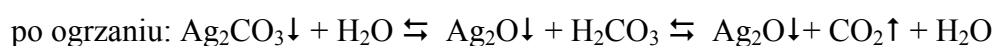
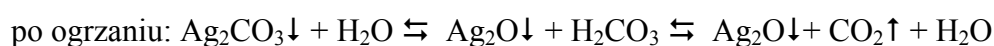
Forma zasadowa zieleni bromokrezolowej ma barwę niebieską, a forma kwasowa żółta.

W roztworach IV i V różne są barwy wskaźników zarówno z probówki **D** jak i **E**. Ponieważ probówka **D** zawiera błękit tymolowy (w tabelce 3 nie była uwzględniona jego druga stała dysocjacji), można jednoznacznie stwierdzić, że w **probówce E znajduje się fenoloftaleina**. Forma zasadowa fenoloftaleiny ma barwę malinową a forma kwasowa jest bezbarwna.

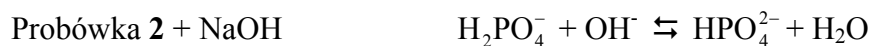
Najwyższe pH zmiany barwy ma wskaźnik w **probówce F** (zmiana barwy pomiędzy roztworami V i VI), czyli jak wynika z uszeregowania w tab.3 **jest to tymoloftaleina**. Forma zasadowa tymoloftaleiny ma barwę niebieską, a forma kwasowa jest bezbarwna.

Polecenie f.

Przykładowe reakcje identyfikacji:



po ogrzaniu: zapach octu



Za równania reakcji w sumie maksymalnie 5 pkt.

Punktacja za całe zadanie:

Polecenie <i>a.</i>	3,0 pkt.
Polecenie <i>b.</i>	3,0 pkt.
Polecenie <i>c.</i>	22,0 pkt.
Polecenie <i>d.</i>	5,0 pkt.
Polecenie <i>e.</i>	12,0 pkt.
Polecenie <i>f.</i>	5,0 pkt.
<hr/>	
RAZEM	50,0 pkt.

UWAGA DLA SPRAWDZAJĄCYCH!

Dopuszczalne jest inne, logiczne uzasadnienie identyfikacji.

Tabelki pokazane w przykładowym rozwiązaniu polecenia *c.* nie są wymagane.

Pełna punktacja za uzasadnienie identyfikacji roztworów 1-10 powinna być przyznawana po potwierdzeniu co najmniej dwiema obserwacjami. Nie przyznaje się punktów za uzasadnienie oparte na zasadzie wykluczenia.

Błędna identyfikacja wyklucza przyznanie punktów za poprawnie opisane obserwacje i reakcje.

Za równania reakcji przyznaje się maksymalną liczbę punktów za co najmniej 10 poprawnie napisanych równań charakterystycznych reakcji (każde niepowtarzające się równanie 0,5 pkt.) z jednoznacznym określeniem, których probówek dotyczy dana reakcja.