



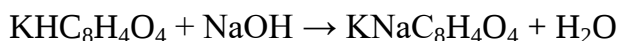
ETAP III

25.03.2022

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Podczas nastawiania miana roztworu NaOH na wodoroftalan potasu zachodzi reakcja według równania:



Należy zauważyć, że stechiometria, według której reagują substraty tej reakcji, wynosi 1:1.

Odważka analityczna 8,0000 g wodoroftalanu potasu została rozpuszczona w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³. Do każdego miareczkowania pobierano o pipetą jednomiarową 25 cm³ roztworu, co stanowi 0,125 całej objętości.

Masa wodoroftalanu potasu (m_w) pobierana do pojedynczego miareczkowania wynosi więc:
 $m_w = 0,125 \cdot 8 \text{ g} = 1,0000 \text{ g}$.

Miano roztworu NaOH obliczamy ze wzoru:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_w}{M_w \cdot V_{\text{NaOH}}}$$

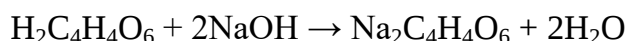
Po podstawieniu masy molowej wodoroftalanu potasu ($M_w = 204,22 \text{ g/mol}$) oraz przykładowej, średniej objętości zużytego do miareczkowania roztworu NaOH wynoszącej 25,10 cm³, obliczamy miano roztworu NaOH:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot 1}{204,22 \cdot 25,10} = 0,1951 \text{ mol/dm}^3$$

- b. Wszyscy uczestnicy otrzymali próbki kwasu winowego.

Identyfikacji kwasu winowego (w odróżnieniu od kwasu szczawiowego) można dokonać np. na podstawie reakcji z roztworem soli żelaza, gdzie tworzy się żółty kompleks. Można także wykorzystać roztwór soli z próbki 1 zawierającą jony miedzi(II). Po dodaniu identyfikowanego kwasu, a następnie NaOH, nie strąca się osad wodorotlenku miedzi. O braku kwasu szczawiowego świadczy brak osadu z chlorkiem wapnia.

Podczas miareczkowania kwasu winowego roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny zachodzi reakcja opisana równaniem:



Należy zauważyć, że stechiometria, według której reagują substraty tej reakcji, wynosi 1:2. Tak więc liczba milimoli kwasu winowego jest dwukrotnie mniejsza, niż liczba milimoli NaOH zużytego podczas miareczkowania. Przykładowa, średnia objętość mianowanego roztworu NaOH, zużytego w miareczkowaniu, wynosi: $V_{\text{NaOH}} = 24,80 \text{ cm}^3$. Na tej podstawie można obliczyć liczbę milimoli kwasu winowego (n_{kw}) w próbce pobranej do miareczkowania:

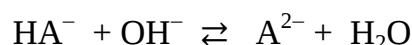
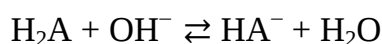
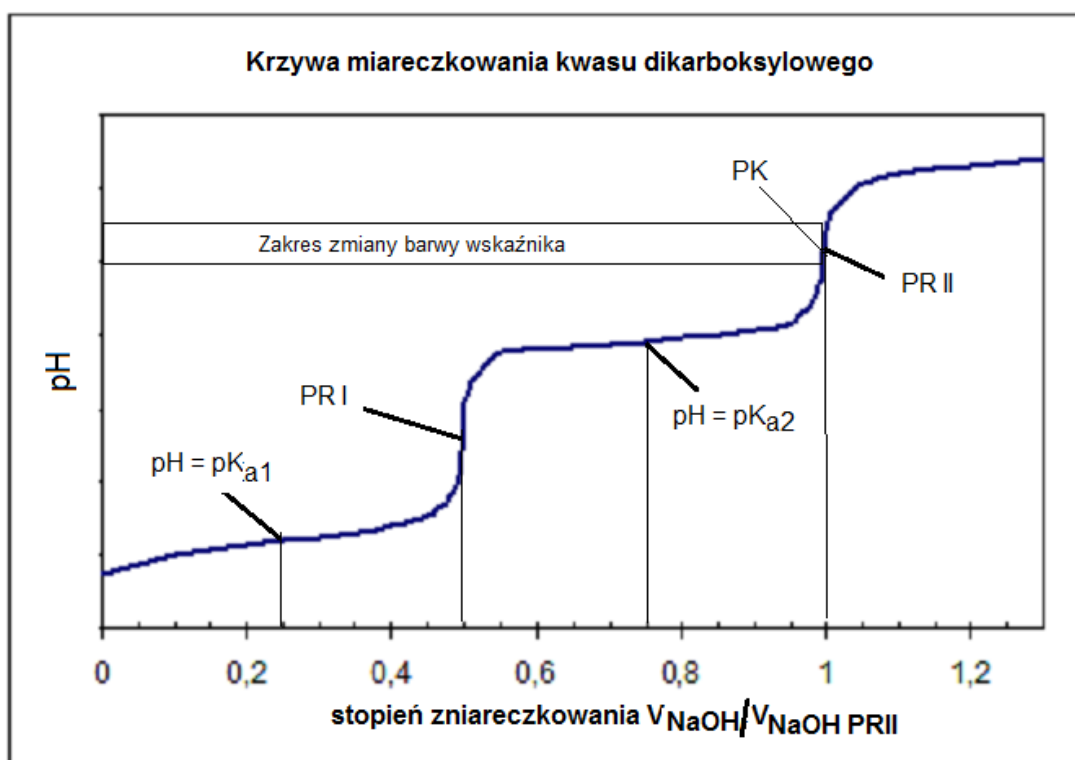
$$n_{\text{kw}} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}} = 0,5 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} = 0,5 \cdot 24,80 \text{ cm}^3 \cdot 0,1951 \text{ mmol/cm}^3 = 2,42 \text{ mmol}$$

W kolbie P jest 8 razy więcej kwasu winowego, a więc 19,35 mmol.

Na podstawie masy molowej kwasu winowego ($M_{\text{kw}} = 150,1 \text{ g/mol}$) oraz oznaczonej liczby milimoli można obliczyć masę tego kwasu:

$$m_{\text{kw}} = M_{\text{kw}} \cdot n_{\text{kw}} = 150,1 \text{ mg/mmol} \cdot 19,35 \text{ mmol} = 2904,4 \text{ mg}$$

- c. Należy naszkicować krzywą miareczkowania dwuprotonowego kwasu H_2A roztworem wodorotlenku sodu z dwoma skokami:



Można zauważyć, że przed pierwszym skokiem miareczkowania, w układzie jest roztwór buforowy składający się z kwasu H_2A i soli NaHA . Pomędzy pierwszym a drugim skokiem mamy bufor składający się z kwasu HA^- i soli Na_2A .

Na podstawie wzoru na K_a można wywnioskować że:

$$\text{pK}_{a1} = -\log K_{a1} = \log(c_{\text{H}_2\text{A}}/c_{\text{HA}^-}) - \log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{pK}_{a2} = -\log K_{a2} = \log(c_{\text{HA}^-}/c_{\text{A}^{2-}}) - \log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

w sytuacji gdy $c_{H_2A} = c_{HA^-}$ oraz $c_{HA^-} = c_{A^{2-}}$ zachodzi równość: $pK_a = pH$, dotyczy to zarówno pK_{a1} jak i pK_{a2} .

- d.** Na podstawie wyniku miareczkowania z pkt. **b.)** należy przygotować roztwory kwasu winowego z dodatkiem objętości mianowanego roztworu NaOH odpowiadające $\frac{1}{4}$ oraz $\frac{3}{4}$ objętości punktu końcowego. Należy zmierzyć pH tych roztworów, które będzie odpowiadało odpowiednio pK_{a1} i pK_{a2} .

Wartości stałych dysocjacji kwasu winowego: $pK_{a1} = 2,89$, $pK_{a2} = 4,40$. Z uwagi na możliwe niedokładności w przygotowaniu roztworów, jako poprawne uznawane będą wyniki odbiegające od tych wartości o $\pm 0,5$.

- e.** Wyznaczenie pK_{a2} jest analogiczne jak dla kwasu winowego. Należy przygotować roztwór wodoroftalanu potasu, w połowie zmiareczkowany i zmierzyć jego pH. Gdyby wyjść od dwuprotonowego kwasu ftalowego, to w wyniku odmiareczkowania jednego protonu za pomocą KOH powstaje wodoroftalan potasu - roztwór elektrolitu amfiprotycznego. Zachodzą reakcje:



Stężenie jonów wodorowych będzie równe stężeniu jonów A^{2-} (reakcja 2) pomniejszone o stężenie jonów wodorowych biorących udział w reakcji 1, które jest równe stężeniu powstających cząsteczek H_2A . tak więc

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A]$$

a po podstawieniu wyrażeń na stałe równowagi i przekształceniu otrzymuje się:

$$[H^+]^2 = K_{a1}K_{a2}[HA^-]/(K_{a1}+[HA^-])$$

Zakładając że $[HA^-]$ jest równe początkowemu stężeniu wodorosoli c_s , oraz że stężenie to jest dużo większe od pierwszej stałej dysocjacji K_{a1} otrzymuje się:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Pomiar pH roztworu wodoroftalanu potasu oraz znaleziona wartość pK_{a2} pozwala na wyznaczenie pK_{a1} kwasu ftalowego, przy czym znajomość stężenia soli nie jest konieczna. Wartości stałych dysocjacji kwasu ftalowego: $pK_{a1} = 2,89$, $pK_{a2} = 5,51$. Z uwagi na możliwe niedokładności w przygotowaniu roztworów, jako poprawne uznawane będą wyniki odbiegające od tych wartości o $\pm 0,5$.

- f.** Podstawowym warunkiem pomiaru w technikach elektrochemicznych, w tym w potencjometrii, jest zamknięty obwód elektryczny. Kontakt elektrolityczny w postaci porowatego spieku łączy elektrolit wewnętrzny chlorosrebrowej elektrody odniesienia z próbką, zapobiegając jednocześnie mieszaniu się tych dwu roztworów. Jeżeli kontakt

elektrolityczny (spiek) nie będzie zanurzony w próbce, obwód elektryczny nie będzie zamknięty, co uniemożliwi prawidłowy pomiar pH.

Punktacja:

a. Za poprawnie zapisane równanie reakcji. Za obliczenie masy molowej wodoroftalanu potasu. Za poprawnie obliczenie miana roztworu NaOH	1 m. 1 m. 5 m.
b. Za poprawną identyfikację kwasu. Za podanie poprawnego równania reakcji. Za obliczenie liczby milimoli kwasu winowego. Za obliczenie masy molowej kwasu winowego. Za obliczenie masy kwasu winowego.	3 m. 1 m. 5 m. 1 m. 1 m.
c. Za naszkicowanie krzywej miareczkowania. Za wyprowadzenie wzorów.	2 m. 3 m.
d. Za obliczenie każdej ze stałych dysocjacji kwasu winowego.	4 m.
e. Za wyprowadzenie wzoru na pK_{a2} 1m. Za wyprowadzenie wzoru na pK_{a1} . Za obliczenie każdej stałej dysocjacji kwasu ftalowego.	1 m. 3 m. 2×2 m.
f. Za pełną odpowiedź, uwzględniająca warunek zamkniętego obwodu elektrycznego	2 m.
RAZEM	37 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Przykładowe rozmieszczenie substancji:

Nr probówki	Wzór soli		Nr probówki	Wzór soli
1	$(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$		A	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
2	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		B	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
3	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{ONO})_6]$		C	$\text{Na}_2[\text{MgY}]$
4	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$		D	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Rozwiązanie punktów *a.*, *b.*, *d.* i *e.* przedstawiono w arkuszu odpowiedzi.

Rozwiązanie podpunktu *c.* jest obszerniejsze niż w arkuszu odpowiedzi i przedstawia sposób rozumowania, który prowadzi do identyfikacji soli kompleksowych.

Identyfikacja soli kompleksowych.

Prob. 1. Niebieskozielony proszek rozpuszcza się w minimalnej ilości wody z barwą zieloną, następnie wraz z dodawaniem wody przechodzi w niebiesko-zieloną, by w większej ilości wody przyjąć barwę niebieską, charakterystyczną dla akwakompleksów miedzi(II) - **roztwór 1**. Po dodaniu NaOH (zad. 1) strąca się niebieski osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ciecz znad osadu z roztworem z prob. **A** tworzy czerwonobrazowy osad jodku amidooksodirtęci(II). Z roztworem z prob. **D** tworzy czerwono-brunatny osad $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Wniosek: probówka **1** - $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$

Prob. 2. Pomarańczowe kryształy rozpuszczają się w wodzie tworząc żółty **roztwór 2**. Po dodaniu roztworu siarczanu(IV) sodu roztwór zmienia zabarwienie na zielonkawo-żółty, z kolei dodanie roztworu uzyskanego z prob **4**, strąca granatowy osad błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Zakwaszenie roztworu z prob. **A** i dodanie **roztworu 2** powoduje powstanie żółto-brunatnego roztworu, który zmienia barwę na granatową po dodaniu kleiku skrobiowego.

Wniosek: 2 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Prob. 3. Pomarańczowy proszek rozpuszcza się w wodzie tworząc pomarańczowy **roztwór 3**. Z jonami K^+ z probówek **2** lub **D** daje żółty osad $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$. Z jonami NH_4^+ z probówek **1** i **4** (ciecz znad osadów wodorotlenków odpowiednio miedzi i żelaza) wytrąca się żółty osad $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$. Dodanie do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie szczypty substancji z probówki **3** roztworu NaOH (zad. 1) powoduje po pewnym czasie wytrącenie brunatnego osadu $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Wniosek: 3 - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{ONO})_6]$

Prob. 4. Zielone kryształy rozpuszczają się w wodzie tworząc zielony **roztwór 4**. Po dodaniu roztworu NaOH (zad. 1) wytrąca się brunatny osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ciecz z nad osadu daje z roztworem wapnia biały krystaliczny osad CaC_2O_4 . Z roztworem z próbówki **A** tworzy czerwono-brązowy osad jodku amidooksodirtęci(II).

Wniosek: 4 - $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Prob. A. Zakwaszenie roztworem kwasu chlorowodorowego odbarwia roztwór. Dodanie z kolei **roztworu 1** powoduje powstanie pomarańczowego osadu mieszaniny CuI i HgI_2 oraz wydzielenie jodu (niebieskie zabarwienie z kleikiem skrobiowym).

Z jonami NH_4^+ z próbówek **1** i **4** (ciecz z nad osadów wodorotlenków odpowiednio miedzi i żelaza) wytrąca się brunatny osad jodku amidooksodirtęci(II).

Wniosek: A - $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Prob. B. Po dodaniu roztworu Na_2SO_3 powstaje różowo-pomarańczowe zabarwienie. Dodanie z kolei roztworu ZnCl_2 powoduje bardziej intensywne różowe zabarwienie. Wprowadzenie następnie roztworu z próbówki **D** powoduje wytrącenie czerwonego osadu.

Wniosek: B - $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Prob. C. Po zmieszaniu porcji roztworu chlorku wapnia z taką samą porcją roztworu NaOH i dodanie szczypty kalcesu, roztwór przyjmuje barwę fioletowo-czerwoną od kompleksu Ca-In. Z kolei, po wprowadzeniu kilku kropli roztworu z próbówki **C**, roztwór przyjmuje barwę niebieską od niezwiązanego z jonem metalu metalowskaźnika HIn (jony wapnia wypierają jony magnezu z MgY^{2-} tworząc CaY^{2-}). Wprowadzenie roztworu ZnCl_2 przywraca barwę fioletową, gdyż jony cynku wypierają jony wapnia z kompleksu CaY^{2-} , powstaje ZnY^{2-} i Ca-In.

Wniosek: C - $\text{Na}_2[\text{MgY}]$

Prob. D. Z roztworem, zawierającym jony cynku, powstaje biały osad $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, a z **roztworem 4**, granatowy osad błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Po dodaniu roztworu powstałego po rozpuszczeniu substancji z próbówki **1**, powstaje czerwono-brunatny osad $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Wniosek: D - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

<i>Ad a. Uzupełnienie tabeli</i>			REC 1	REC 2
			4 m	
Nazwa soli	Wzór	Nazwa soli	Wzór	
heksacyjanożelazian(III) potasu	$K_3[Fe(CN)_6]$	sól sodowa wersenianu magnezu etylenodiaminotetraoctanomagnezia n sodu	$Na_2[MgY]$	
heksacyjanożelazian(II) potasu	$K_4[Fe(CN)_6]$	heksanitrito-O-kobaltan(III) sodu	$Na_3[Co(ONO)_6]$	
tetrachloromiedzian(II) amonu	$(NH_4)_2[CuCl_4]$	tetrajodortęcian(II) potasu	$K_2[HgI_4]$	
pentacyjanonitrozylżelazian(III) sodu	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	triszczawianożelazian(III) amonu	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$	

<i>Ad b. Prawdopodobne rozmieszczenie soli kompleksowych (barwa, odczyn)</i>			REC 1	REC 1
			2 m	

Sole stałe: **1** - niebieskozielonkawy proszek (prawdopodobnie tetrachloromiedzian(II) amonu);

2 - pomarańczowe kryształy (prawdopodobnie heksacyjanianożelazian(III) potasu);

3 - pomarańczowy proszek (prawdopodobnie heksanitrito-O-kobaltan(III) sodu);

4 - zielone kryształy (prawdopodobnie diszczawianożelazian(III) amonu).

Roztwory soli kompleksowych: **A** - barwa lekko żółta, odczyn mocno zasadowy - (prawdopodobnie tetrajodortęcian(II) potasu); **B** - lekko pomarańczowo-czerwony, odczyn obojętny (prawdopodobnie pentacyjanonitrozylżelazian(III) sodu); **C** - bezbarwny, obojętny (prawdopodobnie sól sodowa edetomagnezu); **D** - lekko żółty, obojętny (prawdopodobnie heksacyjanianożelazian(II) potasu).

<i>Ad c) Identyfikacja stałych soli kompleksowych, uzasadnienie identyfikacji</i>			REC 1	REC 2
			12 m	

Nr	Wykryto	Uzasadnienie
1	$(NH_4)_2[CuCl_4]$	nieb.- ziel. proszek, roztwór - ilość wody: mała - zielony, duża - niebieski, r1 r1 + NaOH (zad 1) → niebieski ↓ $Cu(OH)_2$; bezb ciecz nad osadem (cno 1) cno 1 + prob. A → czerwono-brązowy osad jodku amidooksodirtęci(II)
2	$K_3[Fe(CN)_6]$	pomarańczowe kryształy, roztwór żółty, r2 r2 + Na_2SO_3 → roztwór blado żółty $K_4[Fe(CN)_6]$ r2 + Na_2SO_3 + r4 (Fe^{3+}) → granatowy ↓ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
3	$Na_3[Co(ONO)_6]$	pomarańczowy proszek, roztwór pomarańczowy, r3 r3 + K^+ (r2 lub prob D) → żółty osad $K_2Na[Co(ONO)_6]$ r3 + NH_4^+ (ciecz znad osadu r1 +NaOH) → żółty osad $(NH_4)_2Na[Co(ONO)_6]$

Ad c. Identyfikacja stałych soli kompleksowych, uzasadnienie identyfikacji			REC 1	REC 2
Nr	Wykryto	Uzasadnienie		
4	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	zielone kryształy, roztwór zielony r4 $\text{r4} + \text{NaOH}$ (zad 1) $\rightarrow$ brunatny osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bezb ciecz nad osadem (cno 4) $\text{cno4} + \text{CaCl}_2 \rightarrow$ biały, krystaliczny osad CaC_2O_4 , rozp w HCl		
Ad c. Identyfikacja soli kompleksowych w roztworach, uzasadnienie identyfikacji			REC 1	REC 1
			12 m	
Nr	Oznaczono	Uzasadnienie		
A	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	roztwór barwy brudnożółtawej, mocno alkaliczny $+ \text{HCl} \rightarrow$ odbarwienie; $+ \text{r1} \rightarrow$ brunatny osad $\text{CuI} + \text{HgI}_2$, żółta cno A $\text{cno A} + \text{skrobia} \rightarrow$ granatowe zabarwienie; $+ \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$ odbarwienie		
B	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	roztwór barwy pomarańczowo-różowej, odczyn obojętny $+ \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$ różowe zabarwienie, $+ \text{ZnCl}_2$ bardziej intensywne zabarwienie $+ \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{prob D} \rightarrow$ czerwony osad		
C	$\text{Na}_2[\text{MgY}]$	roztwór bezbarwny, odczyn obojętny $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH} + \text{kalces} \rightarrow$ fioletowe zab. $\text{CaIn} + \text{prob C} \rightarrow$ nieb. zabarw $\text{HIn} +$ $+ \text{ZnCl}_2 \rightarrow$ fioletowe zabarwienie (osad)		
D	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	roztwór o barwie jasnożółtej, odczyn obojętny $+ \text{r1} \rightarrow$ brunatno-czerwony osad $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $+ \text{ZnCl}_2 \rightarrow$ biały osad $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
Ad d. Atomy ligandowe w jonach azotanowych(III) i tiocyjanianowych oraz związana z tym izomeria			REC 1	REC 1
			2 m	
W przypadku azotanów(III) atomem ligandowym może być atom tlenu (grupa $:\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$, o nazwie ligandu nitrito-O) lub atom azotu (grupa $:\text{NO}_2^-$, o nazwie ligandu nitrito-N). Dla jonu tiocyjanianowego atomem ligandowym może być atom siarki (tiocyjanian) lub atom azotu (izotiocyanian). W takich przypadkach mamy tzw. izomerię wiązania.				
Ad e. Atomy ligandowe w EDTA, rodzaj kompleksów EDTA z jonami metali,			REC 1	REC 1
			3 m	
Atomy ligandowe w cząsteczce EDTA to dwa atomy azotu i cztery atomy tlenu. W kompleksie z jonem metalu zajmują naroża ośmiościanu foremego, tworząc pięciocłonowe łańcuchy, dzięki czemu kompleksy te noszą nazwę kompleksów chelatowych (kleszczowych), charakteryzują się znaczną trwałością (większą niż kompleksy proste).				