

## Rozwiązanie zadania eksperymentalnego finału XXVI Konkursu Chemicznego dla Uczniów Szkół Średnich

### Uwagi ogólne

Analiza prac uczestników Konkursu pozwala sformułować kilka uwag o charakterze ogólnym, dotyczących błędów popełnianych podczas wykonywania zadania praktycznego:

- 1. Nieumiejętność korzystania z literatury** – szczegółowe procedury oznaczania jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  były opisane w dostępnej w trakcie zawodów literaturze. Książki zawierają także wskazówki ogólne, dotyczące postępowań analitycznych. Prawie wszyscy uczestnicy popełniali błędy merytoryczne świadczące o tym, że nie są w stanie przeczytać ze zrozumieniem i odtworzyć w laboratorium procedury analitycznej.
- 2. Nieumiejętność sporządzenia raportu laboratoryjnego** – żaden z raportów nie zawierał dokładnego opisu przeprowadzonej procedury, pozwalającego ocenić prawidłowość pracy w laboratorium (np.: „odważono 2 g” nie jest dokładnym opisem wykonanych czynności). W protokołach brak wyników pomiarów, obliczeń etc.
- 3. Nieumiejętność prawidłowego wykonywania podstawowych czynności laboratoryjnych** – obserwacja pracy oraz lektura raportów wskazuje na liczne, elementarne błędy, np.:
  - dosypywanie i odsypywanie substancji na szalce wagi analitycznej;
  - przygotowywanie naważek niezgodnie ze zasadami, takimi jak używanie naczynek wagowych, przygotowywanie przybliżonej naważki na wadze technicznej, obliczanie masy naważki z mas pełnego naczynka i naczynka po opróżnieniu etc.;
  - nieumiejętność wykonywania roztworów mianowanych (rozpuszczenie 0,1 mola substancji w 250 ml wody nie jest tożsame z rozpuszczeniem 0,1 mola w kolbie miarowej 250 ml i uzupełnienie wodą do kreski);
  - nieumiejętność skalowania procedury (jeśli w laboratorium nie ma kolb miarowych o pojemności 50 ml, a są dostępne 100 ml, to można je bez problemów wykorzystać);
  - niezrozumienie źródeł błędów w postępowaniu analitycznym (stosowanie pipet wielomiarowych zamiast jednomiarowych, odmierzanie 20 ml roztworu pipetą 10 ml, niedopełnianie biurety do „0” pomiędzy miareczkowaniem, niedopasowanie objętości i stężeń – wynik miareczkowania rzędu 1-2 ml wskazuje na konieczność rozcieńczenia titranta lub użycia większej ilości próbki).

## Przykładowy raport analityczny

### Wybór metody

Aby wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$  muszę oznaczyć stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  lub  $\text{SO}_4^{2-}$  w nasyconym roztworze tej soli. Wybieram metodę kompleksometryczną oznaczania  $\text{Ca}^{2+}$  wg procedury opisanej w „*Chemii analitycznej*” J. Minczewskiego i Z. Marczenki. Roztwór nasycony uzyskam poprzez rozpuszczenie stałego  $\text{CaSO}_4$  w wodzie.

### Stosowane odczynniki

- diwodny wersenian disodowy (w raporcie stosuję skrót:  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ );
- siarczan(VI) wapnia półwodny
- wodorotlenek sodu 3 M (roztwór dostępny w laboratorium)
- mureksyd 1% w stałym  $\text{NaCl}$  (wskaźnik dostępny w laboratorium)
- woda destylowana

### Przygotowanie roztworu nasyconego

Z informacji podanej przez prowadzących zawody wynika, że rozpuszczalność  $\text{CaSO}_4$  zawiera się w zakresie 0,1-1 g w 100 ml.

- na wadze technicznej umieszczam suche naczynko wagowe, taruję wagę;
- do naczynka wsypuję stały  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; masa substancji wynosi 4,32 g;
- przesypuję  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  do kolby stożkowej o pojemności 300 ml, dodaję 200 ml wody destylowanej (do odmierzenia wody używam cylindra miarowego 100 ml) – stosuję nadmiar soli, aby przyspieszyć rozpuszczalnie;
- zawartość kolby pozostawiam na 30 min., mieszając energicznie co kilka minut;
- przygotowuję zestaw do sączenia: lejek mocuję w kółku przykręconym do statywu, pod nóżkę lejka podstawiam kolbę stożkową 300 ml, w lejku umieszczam sączonek z bibuły o wolnej szybkości sączenia (niewielkich porach) – dbam o to, aby sprzęt był suchy w celu uniknięcia rozcieńczenia przesączone;
- zawieszę  $\text{CaSO}_4$  przelewam porcjami na sączonek; uzyskany, klarowny przesączone używam do dalszych analiz.

### Przygotowanie mianowanego roztworu Na<sub>2</sub>EDTA

Stężenie jonów Ca<sup>2+</sup> w nasyconym roztworze zawiera się w przedziale  $7 \times 10^{-3}$  -  $7 \times 10^{-2}$  M. Przygotowuję 250 ml roztworu Na<sub>2</sub>EDTA o stężeniu 0,05 M:

*Obliczenia:*

$$M_{\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}} = 372,24 \text{ g/mol}$$

$$m = 0,05 \times 0,25 \times 372,24 = 4,6530 \text{ g Na}_2\text{EDTA}$$

- na wadze technicznej umieszczam suche naczynko wagowe, taruję wagę;
- do naczynka wsypuję stały Na<sub>2</sub>EDTA, masa naważki wynosi 4,52 g;
- taruję wagę analityczną (przy zamkniętych drzwiczkach wagi);
- umieszczam zamknięte naczynko wagowe z Na<sub>2</sub>EDTA na szalce wagi analitycznej, zamykam drzwiczki wagi. Masa naczynka z kompleksonem wynosi 12,7763;
- w szyjce kolby miarowej o pojemności 250 ml umieszczam lejek;
- przesypuję komplekson z naczynka wagowego do lejka;
- ważę zamknięte, opróżnione naczynko wagowe na tej samej wadze analitycznej – masa naczynka wynosi 8,2548 g. Masa kompleksu przesypanego do kolby:  $12,7763 - 8,2548 = 4,5215 \text{ g}$
- spłukuję Na<sub>2</sub>EDTA z lejka do kolby używając wody destylowanej i tryskawki, uważam, aby procedurę przeprowadzić ilościowo (nie rozchłapać roztworu). Uzupełniam kolbę wodą do  $\frac{3}{4}$  objętości i mieszam zawartość do rozpuszczenia substancji, a następnie uzupełniam zawartość wodą destylowaną do kreski (używam w tym celu tryskawki).

Stężenie Na<sub>2</sub>EDTA wynosi:

$$(4,5215/372,24)/0,25 = \mathbf{0,04858 \text{ M}}$$

### Wykonanie oznaczenia

- w łapie statywu umieszczam biuretę 50 ml, przemywam ją wodą destylowaną a następnie niewielką ilością roztworu Na<sub>2</sub>EDTA;
- napełniam biuretę roztworem Na<sub>2</sub>EDTA, upewniam się, czy w kranie biurety nie został pęcherzyk powietrza, doprowadzam poziom cieczy w biurecie do „0”;
- pipetę jednomiarową 10 ml przepłukuję analizowanym roztworem CaSO<sub>4</sub>. Do napełniania pipety używam pompki do pipet (Uwaga: pipeta jest kalibrowana na swobodny wyptyw, nie wydmuchuję ostatniej kropli z pipety);

- do zlewki o pojemności 100 ml wlewam 20 ml roztworu NaOH (3 M) i 40 ml wody destylowanej (do odmierzenia roztworu NaOH i wody używam cylindra miarowego o pojemności 50 ml). Uzyskany roztwór ma stężenie około 1 M.

- w kolbie stożkowej 300 ml umieszczam 10 ml badanego roztworu  $\text{CaSO}_4$ , dodaję 100 ml wody destylowanej (do odmierzenia wody używam cylindra miarowego 100 ml) i 10 ml roztworu NaOH (1 M; za pomocą cylindra miarowego 10 ml);

- do kolby miarowej dodaję szczyptę 1% mieszaniny mureksydu z NaCl, zawartość kolby intensywnie mieszam. Ilość wskaźnika dobieram tak, aby barwa mieszaniny nie była błada, ani zbyt ciemna;

- miareczkuję próbkę za pomocą przygotowanego roztworu  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  do zmiany barwy z różowej na fioletową. Zmiana barwy następuje po wprowadzeniu 3,2 ml titranta. Ponieważ jest to bardzo mała objętość, do kolejnych miareczkowań używam większej ilości próbki. Pierwszą próbkę pozostawiam jako roztwór odniesienia (tzw. świadka) do określenia punktu końcowego miareczkowania;

- pipetę jednomiarową 50 ml przepłukuję analizowanym roztworem  $\text{CaSO}_4$ . Do napełniania pipety używam pompki do pipet (Uwaga: pipeta jest kalibrowana na swobodny wypływ, nie wydmuchuję ostatniej kropli z pipety);

- w kolbie stożkowej 300 ml umieszczam 50 ml badanego roztworu  $\text{CaSO}_4$ , dodaję 50 ml wody destylowanej (do odmierzenia wody używam cylindra miarowego 100 ml) i 10 ml roztworu NaOH (1 M; za pomocą cylindra miarowego 10 ml);

- do kolby miarowej dodaję szczyptę 1% mieszaniny mureksydu z NaCl;

- miareczkuję próbkę za pomocą przygotowanego roztworu  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  do zmiany barwy z różowej na fioletową. Miareczkowanie powtarzam trzykrotnie. Uzyskuję wyniki: 15,6; 15,7; 15,7 ml (wartość średnia: **15,67 ml**).

#### Obliczenie rozpuszczalności i $K_{so}$

Stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  wynosi:

$$[\text{Ca}^{2+}] = (0,01567 \times 0,04858)/0,05 = \mathbf{0,01522 \text{ M}}$$

$$\text{co odpowiada wartości } K_{so} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = \mathbf{2,3 \times 10^{-4}}$$

#### Analiza czynników wpływających na wynik i możliwości ich wyeliminowania

1. Niepewności pomiarowe sprzętu miarowego – błędy można spróbować wyeliminować powtarzając pomiar z wykorzystaniem innego zestawu aparatury pomiarowej lub wyznaczając współmierność naczyń miarowych i wagi.
2. Kinetyka rozpuszczania  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  – jeśli sól rozpuszcza się powoli, 30 min. mieszania zawiesiny może nie wystarczyć do uzyskania roztworu nasyconego, a końcowy wynik może być zaniżony. Rozwiązaniem jest wykonanie pomiarów dla roztworów pobieranych po

różnym czasie nasycania (np.: po 5, 10, 30, 60 min.), zbudowanie modelu kinetyki nasycania i ekstrapolowanie wartości stężenia dla  $t \rightarrow \infty$ .

3. Zanieczyszczenie  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  dobrze rozpuszczalną solą wapnia – w takim wypadku uzyskana wartość może być zawyżona. Rozwiązaniem jest przygotowanie zawiesiny  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  w wodzie, zagotowanie mieszaniny, przesączenie, przemycie osadu wodą i użycie tak odmytej soli do badań.
4. Tworzenie się kompleksów jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworze – występowanie w roztworze niezdysocjowanych indywiduów zawyży wartość  $K_{\text{SO}}$ , gdyż w przyjętej procedurze założono, że  $S = K_{\text{SO}}^{0,5}$ , natomiast ustalanie się w roztworze dodatkowych równowag modyfikuje ten model, np.:  $S = K_{\text{SO}}^{0,5} + [\text{CaSO}_4]_{\text{niezdysocjowany}}$ . Rozwiązaniem jest zastosowanie metody czulej wyłącznie na jonową formę  $\text{Ca}^{2+}$  – na przykład elektrody jonoselektywnej.
5. Stężenie jonów w roztworze jest na tyle duże, że wynik powinien uwzględniać aktywność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  – aby ocenić wpływ siły jonowej można wykonać pomiary w obecności elektrolitu nieposiadającego jonów wspólnych z osadem, stabilizującego siłę jonową, lub w obliczeniach uwzględnić współczynniki aktywności obliczone, np.: wg modelu Debye'a-Huckela-Guggenheima.

## Uwagi metodyczne

1. Sprzęt i odczynniki dostępne na pracowni umożliwiły:
  - manganometryczne oznaczenie wapnia metodą szczawianową;
  - kompleksonometryczne oznaczenie wapnia wobec mureksydu;
  - kompleksonometryczne oznaczenie siarczanów(VI) metodą pośrednią (wytrącanie  $\text{BaSO}_4$ );
  - wagowe oznaczenie wapnia jako  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;
  - wagowe oznaczenie siarczanów(VI) jako  $\text{BaSO}_4$ ;
  - spektrofotometryczne oznaczenie wapnia metodą mureksydową.
2. Molowa rozpuszczalność  $\text{CaSO}_4$  wyznaczona metodą kompleksonometryczną i spektrofotometryczną (oznaczanie wapnia) wynosi  $0,016 \pm 0,001$  M, co jest zgodne z danymi literaturowymi ( $0,0147$ - $0,0182$  M; Lebedev A.L., Kosorukov V.L. *Geochemistry International*, 2017, 55: 205-210). Wyznaczona z  $[\text{Ca}]_{\text{całkowite}}$  wartość  $K_{SO}$  ( $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ ) odbiega o rząd wielkości od danych literaturowych ( $3,14 \times 10^{-5}$  wg *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95 Ed.;  $2,4 \times 10^{-5}$  wg Harris D.C. *Quantitative Chemical Analysis*). Wynika to głównie z częściowej dysocjacji  $\text{CaSO}_4$  w roztworze ( $K_D = 4,9 \times 10^{-3}$ ; Ainsworth R.G J. *Chem Soc. Faraday Trans 1*, 1973, 69: 1028-1032). W konsekwencji rozpuszczalność wyraża się wzorem:

$$K_D = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{aq} [\text{SO}_4^{2-}]_{aq}}{[\text{CaSO}_4]_{aq}} = \frac{K_{SO}}{[\text{CaSO}_4]_{aq}}$$
$$S = [\text{Ca}^{2+}]_{aq} + [\text{CaSO}_4]_{aq} = \sqrt{K_{SO}} + \frac{K_{SO}}{K_D}$$

Siła jonowa nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$  wynosi około  $0,02$  M, zatem współczynniki aktywności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\gamma \approx 0,543$ . Uwzględnienie w obliczeniach tego parametru oraz stałej dysocjacji prowadzi do wartości  $K_{SO} = 2,9 \times 10^{-5}$ .

### Punktacja – uwagi ogólne

Przyjęto następujące kryteria:

- za w pełni poprawne rozwiązanie problemu laboratoryjnego, wyczerpujące przygotowanie protokołu i omówienie źródeł ewentualnych błędów i sposobów ich wyeliminowania można było uzyskać 100 pkt.;
- za poważny błąd merytoryczny, uniemożliwiający wyznaczenie wartości  $K_{SO}$  lub prowadzący do wyniku obarczonego dużym błędem odejmowano 30 pkt.;
- za błędy rachunkowe, błędy we wzorach i równaniach chemicznych, duże błędy w metodologii pracy laboratoryjnej odejmowano 10 pkt.;
- za braki w danych, obliczeniach, opisach procedur, drobniejsze błędy w pracy laboratoryjnej odejmowano po 5 pkt.;
- za drobne błędy (niewłaściwe wykorzystanie sprzętu lub używanie sprzętu niezgodnie z przeznaczeniem) odejmowano po 1 pkt.