

XXVII Konkurs Chemiczny dla Uczniów Szkół Średnich

Etap finałowy – rozwiązania

Przykładowe rozwiązanie zadania eksperymentalnego

1. Plan pracy:

- ustalenie miana NaOH w oparciu o miareczkowanie wzorcowego roztworu kwasu szczawiowego wobec fenoloftaleiny;
- ustalenie stężenia badanego kwasu HA poprzez miareczkowanie za pomocą NaOH wobec fenoloftaleiny;
- przygotowanie roztworów buforowych HA + ANa i pomiar ich pH , obliczenie wartości pK_a .

W obu miareczkowaniach punkt równoważnikowy (PR) przypada w zakresie 8-9 (hydroliza anionowa soli), zatem fenoloftaleina (wskaźnik o zakresie zmiany barwy 8-10 jednostki pH) jest odpowiednim wyborem.

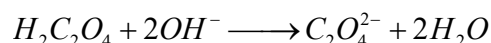
2. Opis przeprowadzonej procedury

a. Nastawianie miana NaOH

- w statywie umieszczam biuretę, przepłukuję ją wodą destylowaną a następnie titrantem, nalewam roztworu powyżej kreski „0”, usuwam pęcherzyki powietrza z końca biurety przez otwarcie kranu, doprowadzam poziom cieczy do poziomu „0”;
- pipetę jednomiarową o pojemności 10 ml przepłukuję wodą destylowaną, a następnie wzorcowym roztworem kwasu szczawiowego;
- 3 kolby stożkowe (poj. 300 ml) przepłukuję wodą destylowaną;
- do każdej z kolb wlewam 10 ml roztworu kwasu szczawiowego. Pipeta jest kalibrowana na swobodny wypływ, nie wydmuchuję ostatniej kropli z pipety. Do pipetowania używam pompki do pipet;
- do każdej z kolb dodaję 50 ml wody destylowanej (używam cylindra miarowego 100 ml);
- do każdej z kolb dodaję 3 krople alkoholowego roztworu fenoloftaleiny;
- miareczkuję zawartość kolb, intensywnie mieszając, do zmiany barwy na jasnoróżową. Za punkt końcowy (PK) przyjmuję moment pojawienia się barwy utrzymującej się minimum 30 s. W wypadku rozchlapania zawartości kolby lub titranta na wewnętrzne ścianki kolby, sptłukuję krople wodą destylowaną. Każde miareczkowanie zaczynam od uzupełnienia titranta w biurecie i ustalenia poziomu „0”;

- uzyskane wartości: 10,8; 10,8; 10,85 ml. Wartość średnia 10,817 ml;

- równanie zachodzącej reakcji:



- stężenie kwasu:

$$M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126,07 \text{ g/mol}$$

stężenie kwasu szczawowego (podane na butelce) wynosi 6,3128 g w dm³

$$c_M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0,05007 \text{ M}$$

w 10 ml roztworu H₂C₂O₄·2H₂O znajduje się 5,007·10⁻⁴ mola, zatem w 10,817 ml NaOH znajduje się 1,0014·10⁻³ mola zasady. Stężenie molowe NaOH:

$$c_M(NaOH) = 1,0014 \cdot 10^{-3} / 0,010817 = 0,09258 \text{ M}$$

b. Oznaczanie stężenia badanego kwasu (HA)

- pipetę jednomiarową o pojemności 10 ml przepłukuję wodą destylowaną, a następnie badanym roztworem kwasu HA;

- 3 kolby stożkowe (poj. 300 ml) przepłukuję wodą destylowaną;

- do każdej z kolb wlewam 10 ml roztworu kwasu HA. Pipeta jest kalibrowana na swobodny wypływ, nie wydmuchuję ostatniej kropli z pipety. Do pipetowania używam pompki do pipet;

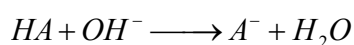
- do każdej z kolb dodaję 50 ml wody destylowanej (używam cylindra miarowego 100 ml);

- do każdej z kolb dodaję 3 krople alkoholowego roztworu fenoloftaleiny;

- miareczkuję zawartość kolb intensywnie mieszając do zmiany barwy na jasnorożową. Za punkt końcowy (PK) przyjmuję moment pojawienia się barwy utrzymującej się minimum 30 s. W wypadku rozchlapania zawartości kolby lub titranta na wewnętrzne ścianki kolby, spłukuję krople wodą destylowaną. Każde miareczkowanie zaczynam od uzupełnienia titranta w biurecie i ustalenia poziomu „0”;

- uzyskane wartości: 12,7; 12,8; 12,85 ml. Wartość średnia 12,783 ml;

- równanie zachodzącej reakcji:



- stężenie kwasu:

$0,012783 \cdot 0,09258 = 0,00118345014$ mol NaOH, zatem stężenie kwasu HA wynosi:

$0,00118345014/0,01 = 0,11835$ M

c. Oznaczanie pH roztworu buforowego

- pipetę jednomiarową o pojemności 20 ml przepłukuję wodą destylowaną, a następnie badanym roztworem kwasu HA;
- zlewkę o pojemności 150 ml przepłukuję wodą destylowaną;
- do zlewki wlewam 20 ml roztworu kwasu HA. Pipeta jest kalibrowana na swobodny wypływ, nie wydmuchuję ostatniej kropli z pipety. Do pipetowania używam pompki do pipet;
- z biurety (uzupełnionej do poziomu „0”) wlewam $12,783/2$ ml $\approx 6,4$ ml roztworu NaOH;
- do zlewki dodaję 50 ml wody destylowanej (używam cylindra miarowego 100 ml);
- zlewkę umieszczam na mieszadle magnetycznym i wrzucam przepłukany wodą destylowaną dipol magnetyczny;
- elektrodę pH -metryczną wyciągam z roztworu w którym jest przechowywana, opłukuję wodą destylowaną, ususzam kawałkiem bibuły i umieszczam w zlewce z badanym buforem (elektrodę mocuję w łapie statywu);
- czekam do momentu ustabilizowania się odczytów pH -metru, mieszając jednocześnie roztwór;
- przygotowanie roztworu i pomiar powtarzam trzykrotnie;
- uzyskane wyniki: 3,47; 3,46; 3,49; wartość średnia 3,47;
- zgodnie z równaniem Hendersona-Hasselbacha, pH roztworu buforowego zawierającego kwas HA i jego sól ANa wynosi:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

W przygotowanym roztworze $[A^-] = [HA]$, zatem $pK_a = pH$.

pK_a badanego kwasu wynosi 3,47.

3. Analiza przyczyn potencjalnych błędów

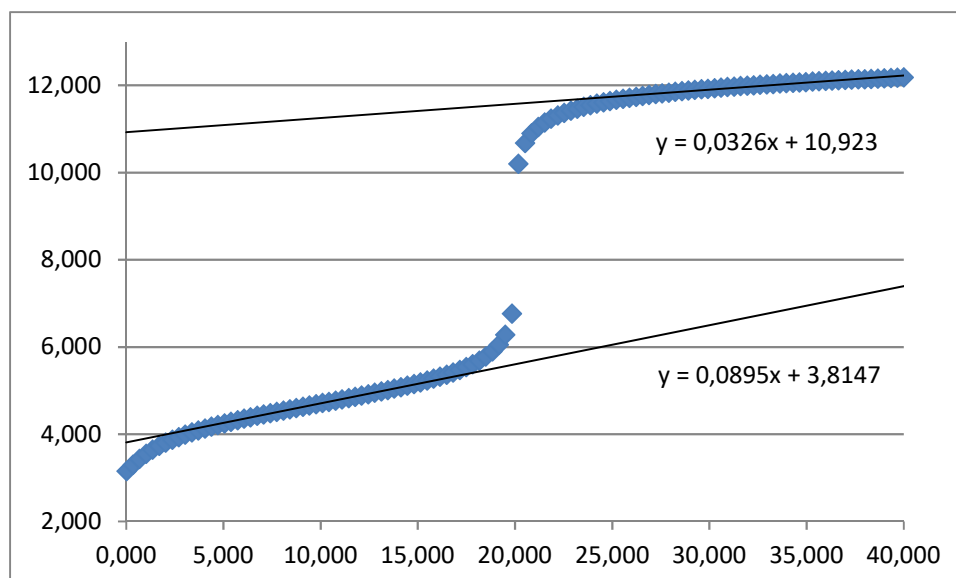
- a. Stężenia, przy których operujemy są na tyle duże, że należałoby wprowadzić korektę uwzględniającą siłę jonową ($I \sim 0,01 \text{ M}$; $f \sim 0,89$). Błąd wynikający z nieuwzględnienia siły jonowej wynosi około 0,05. Do wyznaczenia pK_a można użyć metody pozwalającej wykonywać pomiary dla roztworów bardziej rozcieńczonych lub przeprowadzić stosowne pomiary i obliczenia, uwzględniające wartość I .
- b. Wzór Hendersona-Hasselbacha ma charakter przybliżony (zakłada, że wszystkie jony A^- pochodzą z soli, a stężenie kwasu HA jest równe stężeniu początkowemu). Wykonując pełne obliczenia (korzystając z prawa działania mas) przy roztworach o stężeniach rzędu 0,01-0,1 M uzyskujemy wartości różniące się o 0,02-0,1 jednostki.
- c. Pomimo iż cały używany sprzęt miarowy jest klasy A, to nie można wykluczyć błędów wynikających z niewspółmierności naczyń miarowych. Współmierność naczyń miarowych można sprawdzić metodami grawimetrycznymi.
- d. Podczas pomiarów nie kompensowano wpływu temperatury na odczyt pH -metru. Dokładniejsze wyniki można uzyskać, dołączając do układu pomiarowego termoparę i termostatując roztwór.
- e. NaOH może pochłaniać CO_2 z powietrza. Ewentualną zawartość węglanów można wyznaczyć alkacymetrycznie i uwzględnić w obliczeniach.
- f. Nie kontrolowano kalibracji pH -metrów (założono, że zostały przygotowane prawidłowo przez organizatorów Konkursu i że nie uległy rozkalibrowaniu w trakcie zawodów). Należałoby powtórzyć pomiar dla roztworów wzorcowych po zakończeniu wyznaczania wartości pK_a .
- g. Zastosowanie wskaźnika alkacymetrycznego stwarza możliwość różnic w położeniu PK i PR. Można sprawdzić dokładność wyznaczonych stężeń NaOH i HA używając innego wskaźnika lub (lepiej) przeprowadzić pełne miareczkowania pH -metryczne. (Uwaga: W rzeczywistości błąd dla układu słaby kwas/mocna zasada jest zaniedbywalny przy zastosowaniu fenoloftaleiny – patrz <https://link.springer.com/article/10.1007/s40828-016-0026-4>).
- h. Dokładność wyznaczanych parametrów jest limitowana działką elementarną biurety – objętości mierzone są z rozdzielczością $\pm 0,05 \text{ ml}$. Z tego powodu przygotowany bufor nie ma idealnej stechiometrii 1:1.
- i. Błędy grube analityka – możliwe do wyeliminowania przy kilkukrotnym powtórzeniu pomiaru.

Uwagi do rozwiązania zadania eksperymentalnego

Obok „ogólnych”, możliwych do popełnienia podczas pracy laboratoryjnej błędów, kluczowy był sposób wyznaczenia wartości pK_a . Teoretycznie możliwe są trzy strategie:

- wyznaczenie wartości pH w punkcie równoważnikowym, obliczenie na podstawie modelu hydrolizy anionowej powstałego alkilokarboksyłanu sodu;
- wyznaczenie wartości pH w punkcie początkowym miareczkowania (pH czystego roztworu kwasu), obliczenia na podstawie równań na pH roztworów słabych kwasów;
- wyznaczenie pH roztworu buforowego, tworzącego się przed osiągnięciem PR, obliczenia w oparciu o równanie Hendersona-Hasselbacha.

Pierwsza metoda obarczona jest olbrzymim ryzykiem błędu. pH na skoku krzywej miareczkowania zmienia się drastycznie (dla kwasu octowego skok wynosi 5 jednostek pH , dla kwasu chlorooctowego – 7 jednostek pH). Różnica w ilości dodanego NaOH na poziomie 0,05 ml powoduje błąd w odczycie wartości pH PR o 1,5-2 jednostki (co przekłada się na różnice w pK_a rzędu 0,75-1 jednostki). Problem można zminimalizować, wykonując **pełne** miareczkowanie pH metryczne (do objętości titranta wynoszącej $2 \cdot V_{PR}$), wyznaczenie stycznych i znalezienie PR metodą graficzną lub algebraiczną.



Krzywa miareczkowania 0,03 M kwasu octowego 0,1 M NaOH. Wartość pH w PR wyznaczona metodą stycznych wynosi 8,59, rzeczywista 8,49.

Metoda wykorzystująca wartość pH w punkcie początkowym jest wrażliwa na stężenie roztworu (wszelkie rozcieńczenia należy wykonywać z użyciem sprzętu miarowego klasy A) oraz obecność zanieczyszczeń kwasowych. Na przykład: błędne wyznaczenie początkowego stężenia kwasu o 0,01 M powoduje błąd w wartości pK_a 0,05-0,1 jednostki. Zanieczyszczenie

próbki mocnym kwasem drastycznie wpływa na wartość pK_a wyznaczoną z PP (1% molowy mocnego kwasu obniża wyznaczone pK_a o 0,3, 0,1% - o 0,05).

Metoda wykorzystująca pomiar pH roztworu buforowego jest najmniej wrażliwa na błędy eksperymentalne. Stężenie początkowe HA nie ma istotnego wpływu na wynik (100% błąd wyznaczenia c_0 powoduje zmianę wykładnika kwasowości o 0,001). Błąd wynikający z ilości dodanego NaOH ma niewielkie znaczenie (0,05 ml powoduje błąd rzędu 0,01 jednostki). Ewentualne zanieczyszczenia kwaśne zmieniają wynik o 0,005-0,02 jednostki). Jest to metoda najdokładniejsza i najczęściej stosowana w pomiarach fizykochemicznych.

Badane roztwory

Symbol	Kwas	Stężenie [M] [†]	pK_a [‡]	pK_a (lit.) [#]
A, D, J	octowy	0,1356	4,64-4,68	4,76
B, F, K	mrówkowy	0,1658	3,67-3,72	3,75
C, G, L	mlekowy	0,1456	3,68-3,72	3,86
E, O	propionowy	0,1302	4,75-4,78	4,87
H, M	chlorooctowy	0,1551	2,90-2,92	2,87
I, N	bromoocowy	0,1006	2,94-2,96	2,90

[†]±0,0002 M; [‡]wartość uzyskana z wykorzystaniem odczynników i sprzętu dostępnego na zawodach; [#]wg CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed.

Punktacja

Przyjęto zasadę odejmowania punktów (p_i) za błędy stwierdzone w raporcie lub zaobserwowane podczas zawodów:

$$P = 100 - \sum p_i$$

Błąd	p_i
obecność pęcherzyka powietrza w końcówce biurety podczas miareczkowania	3
nieprzemycie pipety podczas odmierzania roztworów mianowanych lub próbki	3
przemycie sprzętu niewłaściwym roztworem	5
nieprzemycie biurety podczas odmierzania roztworów mianowanych	3
użycie pipety wielomiarowej do odmierzania roztworów mianowanych lub próbki	5
użycie cylindra miarowego do odmierzania roztworów mianowanych lub próbki	10
„składanie” objętości roztworu przez kilkakrotne użycie pipety	5
użycie sprzętu miarowego skutkujące utratą roztworu wzorcowego lub próbki (nieilościowe przenoszenie roztworów)	5
miareczkowanie do objętości większych niż objętość nominalna biurety	5
przemiareczkowanie roztworu (kolor ciemnoróżowy)	3
rozchlapywanie roztworu po ściankach kolby podczas miareczkowania	3
błąd w wyznaczeniu c_{HA} w zakresie 0-2%	0
błąd w wyznaczeniu c_{HA} w zakresie 2-5%	3
błąd w wyznaczeniu c_{HA} w zakresie 5-10%	5
błąd w wyznaczeniu c_{HA} w zakresie >10%	10
wyznaczenie pK_a z PR	10
wyznaczenie pK_a z PR metodą stycznych	5
wyznaczenie pK_a z PP	5
brak podania przyczyny możliwego błędu (za każdą niewskazaną możliwość)	1
brak danych w raporcie (za każdy nieopisany etap)	3
błędy rachunkowe	5
nieakceptowalny rozrzut wyników miareczkowań	3
błędy merytoryczne (np.: użycie niewłaściwej objętości do pomiaru)	10
niepowtórzenie pomiarów	3
wycieranie pipety	3
manipulowanie wynikami	50
brak wyniku końcowego w raporcie (c_{HA} lub pK_a)	30