**XV Ogólnopolski Podkarpacki Konkurs Chemiczny – 2023/2024**

**ETAP III B – 06.04.2024 r. Godz. 11.00-14.00.**



**Zadanie laboratoryjne (20 pkt)**

**Przykładowe rozwiązanie**

**1. O**znaczanie kwasu fosforowego(V) i jego wodorosoli jest przykładem miareczkowania alkalimetrycznego, gdzie titrantem jest mianowany roztwór NaOH (cNaOH). Miano roztworu wodorotlenku nastawia się, korzystając z roztworu kwasu solnego o znanym stężeniu, wobec wskaźnika, jakim jest fenoloftaleina. W wyniku miareczkowania otrzymuje się objętość **V0** mianowanego roztworu NaOH, jaka zeszła z biurety na zobojętnienie **25 cm3**kwasu solnego o stężeniu **cHCl**. Stężenie stosowanego roztworu NaOH wynosi:

c­NaOH = 25 · cHCl / V0 [mol/dm3]

**2.** Pierwszy skok krzywej miareczkowania w przedziale od pH 2,2 do pH 7,6 to reakcja zobojętnienia kwasu fosforowego do diwodorofosforanu sodu:

H3PO4 + NaOH → NaH2PO4 + H2O

Drugi skok krzywej miareczkowania w przedziale od pH 7,6 do pH 12 to reakcja zobojętnienia diwodorofosforanu sodu do wodorofosforanu disodu

NaH2PO4 + NaOH → Na2HPO4 + H2O

**3.** Trzecia stała dysocjacji kwasu fosforowego jest na tyle mała, że reakcja pełnego zobojętnienia kwasu fosforowego w czasie miareczkowania roztworem NaOH praktycznie nie zachodzi. Wobec tymoloftaleiny (fenoloftaleina jest tutaj nieodpowiednia) zachodzi jedynie:

H3PO4 + 2NaOH → Na2HPO4 + 2H2O

Sytuacja zmienia się, jeśli do roztworu kwasu fosforowego dodamy jonu, który strąca trudno rozpuszczalny fosforan np. Ca3(PO4)2 lub Ag3PO4.

Ka3 = [PO43--][H+]/[HPO42-]

Usunięcie jonu PO43-- z roztworu przesuwa równowagę reakcji dysocjacji:

HPO4- → PO43- + H+

i trzeci proton może zostać odmiareczkowany. Sumaryczne równanie reakcji jest następujące:

2H3PO4 + 3 CaCl2 + 6 NaOH → Ca3(PO4)2 ↓ + 6NaCl + 6H2O

Do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania można zastosować fenoloftaleinę lub tymoloftaleinę.

W roztworze o odczynie słabo kwaśnym mogą współistnieć H3PO4 i NaH2PO4. Podczas miareczkowania próbki objętość roztworu NaOH przed dodaniem CaCl2 (**VNaOH przed**) jest większa niż po dodaniu chlorku wapnia (**VNaOH po**). Jony NaH2PO4 i Na2HPO4 mogą występować obok siebie w roztworze o odczynie obojętnym. W tym wypadku objętość roztworu NaOH przed dodaniem CaCl2 jest mniejsza niż po dodaniu chlorku wapnia. Nie mogą współistnieć ze sobą H3PO4 i Na2HPO4. Rozpatrujemy więc tylko dwa pierwsze przypadki.

Mieszaninę w kolbie miarowej należy dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Do miareczkowania pobierać porcje roztworu pipetą jednomiarową o poj. 25 cm3. Podczas miareczkowania porcji roztworu za pomocą mianowanego roztworu NaOH wobec tymoloftaleiny zachodzą reakcje:

***I przypadek*** – kwas fosforowy i diwodorofosforan sodu **(** VNaOH przed **>** VNaOH po**)**

H3PO4 + 2NaOH → Na2HPO4 + 2H2O

NaH2PO4 + NaOH → Na2HPO4 + H2O

Jeśli teraz do próbki wprowadzi się CaCl2, to zajdzie reakcja:

2Na2HPO4 + 3CaCl2 + 2NaOH → Ca3(PO4)2↓+ 6NaCl + 2H2O

***II przypadek*** *-* diwodorofosforan sodu i wodorofosforan disodu**(** VNaOH przed < VNaOH po**)**

NaH2PO4 + NaOH → Na2HPO4 + H2O

Jeśli teraz do próbki wprowadzimy CaCl2 to zajdzie reakcja:

2Na2HPO4 + 3CaCl2 + 2NaOH → Ca3(PO4)2↓+ 6NaCl + 2H2O

Możemy więc zapisać:

Dla **przypadku I**:

x1 – liczba moli H3PO4

x2 – liczba moli NaH2PO4

n1 – liczba moli NaOH w miareczkowaniu bez CaCl2

n2 – liczba moli NaOH w miareczkowaniu po dodaniu CaCl2

2x1 + x2 = n1

x1 + x2 = n2

x1 = 0,5 · (n1 – x2)

0,5 · n1 – 0,5 · x2 + x2 = n2

0,5 · x2 = n2 – 0,5 · n1

x2 = 2n2 – n1

x1 = n1 – n2

Dla **przypadku II:**

x3 – liczba moli NaH2PO4

x4 – liczba moli Na2HPO4

n3 – liczba moli NaOH w miareczkowaniu bez CaCl2

n4 – liczba moli NaOH w miareczkowaniu po dodaniu CaCl2

x3 = n3

x3 + x4 = n4

x4 = n4 – n3

Liczbę moli NaOH oblicza się znając stężenie (w mol/dm3) i objętość roztworu (dm3) zużytego na odmiareczkowanie substancji o charakterze kwaśnym.

ni = cNaOH **·** Vi

**5.** Sprawdza się objętość titranta przed i po dodaniu CaCl2:

• roztwór słabo kwaśny, **VNaOH przed > VNaOH po**

Skład próbki - kwas fosforowy i diwodorofosforan sodu

Uwzględniając masy molowe kwasu fosforowego i diwodorofosforanu sodu, oraz pamiętając, jaką część całej próbki wzięto do oznaczenia, oblicza się masę poszczególnych składników mieszaniny.

Ilość kwasu fosforowego:

mH3PO4 = 10 **·** cNaOH **·** (V1 – V2 ) **·** MH3PO4

Ilość diwodorofosforanu sodu:

mNaH2PO4 = 10 **·** cNaOH **·** (2V2 –V1) **·** MNaH2PO4

• roztwór obojętny, ***V*NaOH przed < *V*NaOH po**

Skład próbki – diwodorofosforan sodu i wodorofosforan disodu

Uwzględniając masy molowe diwodorofosforanu sodu i wodorofosforanu disodu oraz pamiętając, jaką część całej próbki wzięto do oznaczenia, oblicza się masę poszczególnych składników mieszaniny.

Ilość diwodorofosforanu sodu:

mNaH2PO4 = 10 **·** cNaOH **·** V3 **·** MNaH2PO4

Ilość wodorofosforanu disodu:

mNa2HPO4 = 10 · cNaOH · (V4 – V3) · MNaH2PO4

**6*.*** Dodanie do roztworu kwasu fosforowego jonu, który strąca trudno rozpuszczalny fosforan np. Ca3(PO4)2 lub Ag3PO4 wpływa na trzeci stopień dysocjacji:

HPO42- ↔PO43- + H+

Usunięcie jonu PO43- z roztworu przesuwa równowagę reakcji w prawo i trzeci proton może zostać odmiareczkowany. Roztwór miareczkowany musi być rozcieńczony, by nie wytrącał się wodorofosforan wapnia.