

INSTRUKCJE ĆWICZEŃ

ĆWICZENIE 3.

OTRZYMYWANIE STOPU MIEDŹ-CYNA (BRAZU) NA DRODZE ELEKTROCHEMICZNEJ.

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Polaryzacja, nadpotencjał (nadm napięcie) i jego rodzaje.
2. Metody regulowania nadpotencjału.
3. Potencjały redukcji i utleniania.
4. Szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali.
5. Wydzielanie metali na elektrodzie rtęciowej i elektrodach stałych.
6. Otrzymywanie wolnych metali (w tym aluminium, sodu i miedzi) na drodze elektrochemicznej.
7. Teoria pasmowa ciała stałego (podstawy).

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 2011.
2. H. Scholl, T. Błaszczak, P. Krzyczmonik, „Elektrochemia . Zarys teorii i praktyki”, Wydawnictwo UŁ, Łódź 1998 .
3. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.
4. L. Kolditz, „Chemia nieorganiczna”, rozdz.: 3,4,28,29; PWN Warszawa 1994.
5. H. Bala, „Wstęp do chemii materiałów”, Wydawnictwo WNT Warszawa 2003.
6. M. Blicharski, „Wstęp do inżynierii materiałowej”, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2003.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

- A.** Rozwiązać zadanie: W roztworze wodnym znajduje się po 1,00 g NiCl_2 i ZnSO_4 . Jak długo należy prowadzić elektrolizę przy wydajności prądowej 80% aby wydzielić całkowicie obydwaj metale? Natężenie prądu wynosi 0,5 A. Jakie reakcje zachodzą na elektrodach?
- B.** Wyznacz stopień utlenienia chromu w pewnej jego soli, jeśli w wyniku elektrolizy stopionej jego soli w czasie 30 min. prądem o natężeniu 5 A otrzymano na katodzie 1,6183 g metalicznego chromu.

2. Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Przed włączeniem zasilania należy prowadzącemu zajęcia pokazać zbudowany układ.

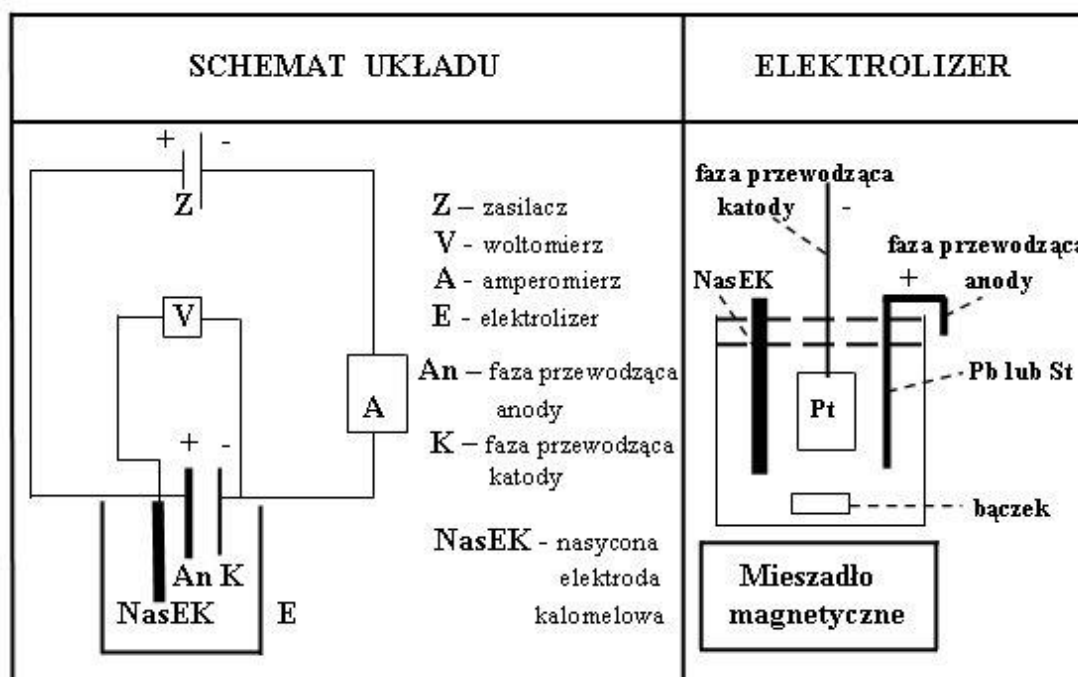
UWAGA II: Amperomierz włączamy do obwodu szeregowo, natomiast woltomierz równolegle.

UWAGA III: Obliczenia powierzchni faz przewodzących elektrod, gęstości i natężeń prądów należy pokazać prowadzącemu zajęcia przed rozpoczęciem właściwej elektrolizy.

UWAGA IV: Roztwór amoniaku dodajemy z cylindra miarowego, pod dygestorium, przy włączonym wyciągu (wywiewie powietrza).

UWAGA V: Należy uważnie obserwować wszelkie zmiany zachodzące w roztworach i odnotowywać je w zeszycie laboratoryjnym. Do takich zmian mogą należeć przykładowo: zmiana barwy roztworu czy wypadanie osadu.

Elektroosadzanie brązu wykonujemy na platynie stanowiącej fazę przewodzącą (przewodnik elektronowy) katody. Fazą przewodzącą anody jest blaszka ze stali kwasoodpornej lub ołowiu. Przed zmontowaniem układu należy zważyć przewodnik elektronowy katody z dokładnością do 0,1 mg oraz wyznaczyć jego powierzchnię z dokładnością do 1 mm². Następnie zmontować układ pomiarowy zgodnie z podanym niżej schematem (rys.1):



Rys.1. Schemat układu i elektrolizera do ćwiczenia 3.

Na amperomierzu zasilacza ustawić takie natężenie prądu jakie wyliczono na podstawie gęstości prądu, przy której będzie prowadzony proces elektrolizy. Wykonać trzy elektrolizy, kolejno przy gęstościach prądu 60 A/m², 90 A/m² oraz 150 A/m². W trakcie elektrolizy roztwór musi być

intensywnie mieszany na mieszadle magnetycznym (rys.1.). W chwili włączenia zasilacza ustawić wielkość natężenia prądu i odczytać wartość potencjału (dla $t = 0$). Wielkość natężenia prądu płynącego w obwodzie należy zanotować. Co 5 minut odczytywać na mierniku i zanotować wartość potencjału. Każde osadzanie stopu prowadzić przez okres 20 min. Po zakończeniu procesu odłączyć zasilanie. Wymontowaną fazę przewodząca katody ostrożnie zanurzyć do acetonu, a następnie wysuszyć suszarką. Po wysuszeniu zważyć ją z dokładnością do 0,1 mg. Osadzony na niej stop rozpuścić w 2–3 cm³ roztworu HNO₃ (1:1 – roztwór sporządzony przez zmieszanie równych objętości kwasu azotowego(V) i wody). Powstały roztwór ogrzać pod wyciągiem do odpędzenia tlenków azotu. Po oziębieniu przenieść go ilościowo do kolbki miarowej o poj. 50 ml (oznaczenia: nr 1 – pierwszy stop, 2 – drugi, 3 – trzeci). Do każdej kolbki dodać za pomocą cylindra 5 cm³ stęż. roztworu amoniaku i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. W ten sposób otrzymuje się roztwory do oznaczania zawartości miedzi w stopach (roztwory badane).

Wykonanie krzywej wzorcowej do wyznaczenia zawartości miedzi:

W trakcie prowadzonych elektroliz wykonać krzywą wzorcową. W tym celu do 6 kolbek o poj. 50 ml (o numerach od 1 do 6) przenieść kolejno: 0,0 ml; 0,5 ml; 2,0 ml; 4,0 ml; 6,0 ml oraz 8,0 ml 0,1 mol/dm³ roztworu CuSO₄ (roztworu wzorcowego), dodać cylindrem po 5 ml stęż. roztworu amoniaku i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zmierzyć wartość absorbancji każdego z roztworów przy długości fali $\lambda = 620 \text{ nm}$, przy pomocy spektrofotometru, używając kuwet (próbówek). Zmierzyć wartości absorbancji roztworów badanych. Jeśli wartości te przekraczają absorbancję roztworu wzorcowego nr 6, należy badane roztwory odpowiednio rozcieńczyć. W tym celu z kolbki roztworu badanego nr 1 pobrać 5 ml roztworu i przenieść go do kolbki nr 1-2. Następnie dodać za pomocą cylindra miarowego 5 ml stężonego roztworu amoniaku i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zmierzyć absorbancję tak otrzymanych roztworów. W obliczeniach należy uwzględnić fakt dziesięciokrotnego rozcieńczenia pierwotnych roztworów badanych.

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

1. Na jednym wykresie zamieścić trzy wykresy (dla każdej gęstości prądowej) zależności różnicy potencjałów od czasu trwania elektrolizy: $U = f(t)$.
2. Sporządzić krzywą wzorcową – absorbancja roztworu w funkcji stężenia [mol/dm³] jonów miedzi(II): $A = f(c_{\text{Cu}})$. Podać równanie linii kalibracyjnej.
3. Na podstawie równania linii kalibracyjnej obliczyć stężenie jonów miedzi(II) w badanych próbkach. Policzyc masę miedzi, a z różnicy masy stopu i miedzi obliczyć masę cyny.
4. Obliczyć skład procentowy każdego stopu w procentach wagowych: % wag. Cu, % wag. Sn.
5. Dla każdego z procesów elektrolizy, na podstawie znajomości natężenia prądu i czasu jego przepływu, obliczyć wartość ładunku, który przepłynął. Na podstawie znajomości masy miedzi i masy cyny obliczyć efektywny ładunek, który spowodował osadzenie metali. Obliczyć wydajność prądową każdego z procesów elektrolizy. Wydajność prądowa jest ilorazem wielkości ładunku efektywnego i ładunku rzeczywistego wyrażonym w procentach.
5. Sporządzić wykres zależności składu stopu od gęstości prądowej ($C_{\% \text{Cu}} = f(j[\text{mA/cm}^2])$).
6. Na podstawie obliczeń podać wnioski dotyczące wpływu warunków prowadzenia procesu na skład otrzymanych stopów.
7. Podać wnioski dotyczące zależności różnicy potencjałów od czasu trwania elektrolizy.

Wszystkie obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem.

ĆWICZENIE 4.

ELEKTROCHEMICZNA SYNTEZA NADTLENODISIARCZANU(VI) POTASU $K_2S_2O_8$

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Elektrochemiczne metody syntezy związków chemicznych.
2. Otrzymywanie NaOH, H_2O_2 , H_2 , Cl_2 na drodze elektrochemicznej.
3. Bilansowanie półokwowych równań redoks z udziałem substancji nieorganicznych.
4. Tlenowe kwasy siarki i fosforu oraz ich pochodne - budowa i podstawowe właściwości chemiczne – trwałość, moc, właściwości redoks.

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN, 2011.
2. H. Scholl, T. Błaszczak, P. Krzyczmonik, „Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki”, Wydawnictwo UŁ, 1998.
3. W. Libuś, Z. Libuś, „Elektrochemia”, PWN, 1987.
4. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

- A. Obliczyć stężenie molowe 20%-owego roztworu kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 (gęstość kwasu $d = 1,139$ g/ml).
- B. Obliczyć objętość 20%-owego roztworu kwasu siarkowego (VI) oraz masę K_2SO_4 potrzebne do otrzymania nasyconego roztworu $KHSO_4$ w 50 cm³ wody w temperaturze 10^0C , odpowiednie dane można odczytać z tablic ($42,2$ g $KHSO_4$ w 100 g H_2O).
- C. Wiedząc, że fazę przewodzącą anody stanowi drut platynowy, zanurzony w naczyniu na długości 2 cm i średnicy 1 mm oraz traktując go jako walec, obliczyć pole jego **aktywnej** powierzchni.

3. Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Wszystkie obliczenia przedstawić prowadzącemu zajęcia.

UWAGA II: Uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie wartość stosowanej gęstości prądowej. Na podstawie podanej przez prowadzącego gęstości prądowej obliczyć natężenie prądu, przy którym będzie prowadzona elektroliza. Elektrolizę prowadzić prądem o gęstości w zakresie $0,005 \text{ A/cm}^2$ - $0,012 \text{ A/cm}^2$ (dokładną wartość uzgodnić wcześniej z prowadzącym zajęcia).

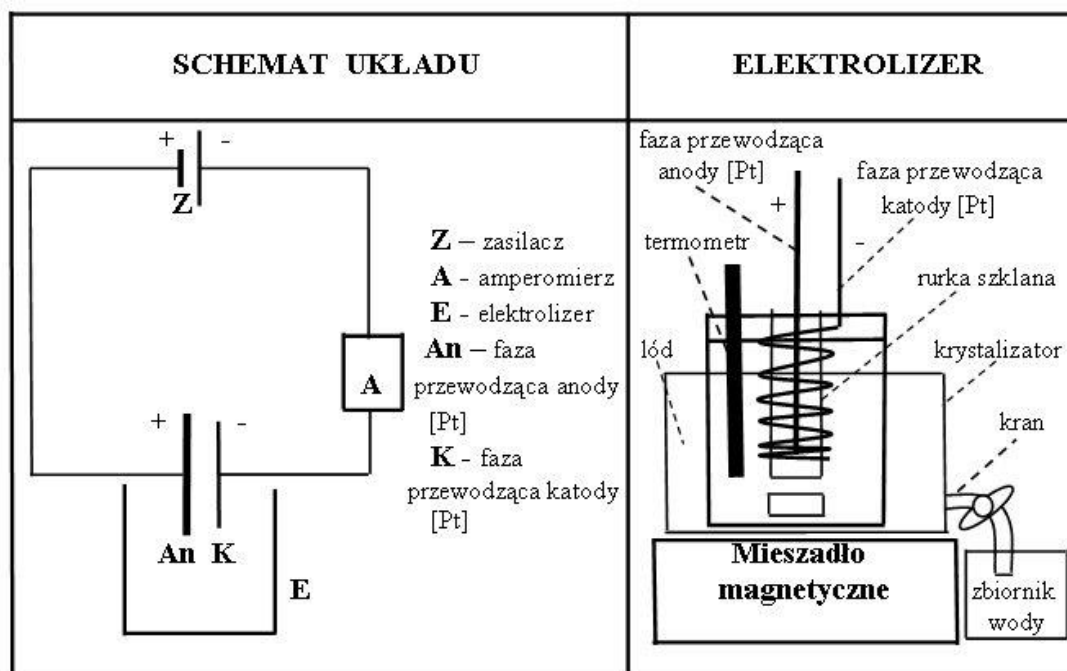
UWAGA III: Powierzchnia fazy przewodzącej anody wynosi: $P = 54,91 \text{ cm}^2$.

UWAGA IV: Przemycanie otrzymanego osadu na lejku Buchnera etanolem oraz eterem dietylowym prowadzić pod dygestorium!

Elektrosynteza jonów $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Do wąskiej zlewki o pojemności 100 cm^3 wlać dokładnie odmierzoną objętość 20%-owego roztworu kwasu siarkowego(VI) oraz wsypać obliczoną i odważoną naważkę K_2SO_4 . Intensywnie mieszać za pomocą bagietki. Po uzupełnieniu wody do objętości 50 cm^3 cała sól powinna się rozpuścić. W razie trudności z rozpuszczeniem się siarczanu(VI) potasu można zlewkę z mieszaniną lekko podgrzać, maksymalnie do 50°C .

Zbudować układ do elektrosyntezy. Jako fazę przewodzącą anody stosuje się drut platynowy umieszczony wewnątrz szklanej rurki. Fazą przewodzącą katody jest spiralnie zwinięty dookoła rurki drut platynowy lub miedziany. Zamontować termometr. Zlewkę z przygotowanym roztworem umieścić w łaźni lodowej (krystalizator 1000 cm^3 wypełniony pokruszonym lodem) ustawionej na mieszadle magnetycznym. Podłączyć fazy przewodzące elektrod zgodnie z załączonym schematem (rys.2.):



Rys.2. Schemat układu i elektrolizera do ćwiczenia nr 4.

Włączyć zasilanie i szybko nastawić na zasilaczu za pomocą pokrętki wyliczone natężenie prądu, uzgodnione z prowadzącym. Podczas elektrolizy temperatura nie powinna przekroczyć 12°C (optymalnie temperatura powinna być utrzymywana w zakresie 6 - 8°C). W razie potrzeby uzupełniać lód w łaźni lodowej, zaś powstającą wodę usuwać za pomocą kranu. Elektrolizę prowadzić 90 min.

Zanotować wartość natężenia prądu i dokładny czas trwania elektrolizy. Zestaw aparaturowy do ćwiczenia 4 przedstawia rys.2. W międzyczasie zważyć naczynko, w którym zostanie umieszczony produkt reakcji oraz wykonać **tzw. ślełą próbę**. Po upływie 90 min. wyłączyć zasilacz. Po zdemontowaniu układu, powstały w zlewce osad, odsączyć na zimno na lejku Buchnera stosując pompkę wodną i kolbę ssawkową. Osad przemyć na lejku niewielką ilością schłodzonej lodem wody destylowanej, a następnie niewielką ilością schłodzonego etanolu (ok. 5 cm³), a następnie eteru dietylowego (do 5 cm³).

Osad zdjęć z sączka, umieścić w naczynku i odstawić go do eksykatora ze środkiem suszącym. Po upływie 30 min. zważyć naczynko wraz z nadtlenodisiarczanem potasu. Na podstawie różnicy mas naczynka z osadem i bez obliczyć ilość powstałego związku. Zapisać barwę otrzymanego związku. *Otrzymany nadtlenodisiarczan potasu można przekrystalizować z wody o temp. 40-50°C. Nie wolno przekroczyć tej temperatury, gdyż nastąpi rozkład otrzymanego produktu.*

Oznaczyć czystość otrzymanego preparatu według podanego poniżej przepisu.

Wykonanie próbnego oznaczenia – tzw. ślepej próby.

W celu zapoznania się z metodą oznaczania, a także sprawdzenia czystości handlowego odczynnika przeprowadzić tzw. ślełą próbę. To próbne oznaczenie polega na jodometrycznym oznaczeniu handlowego odczynnika K₂S₂O₈ (lub Na₂S₂O₈) wg przepisu umieszczonego poniżej w punkcie „Oznaczenie czystości preparatu metodą jodometryczną”. Oznaczenie wykonuje się w czasie trwania elektrosyntezy K₂S₂O₈.

Oznaczenie czystości preparatu metodą jodometryczną.

Do zlewki o pojemności 100 ml wlać 60 cm³ wody destylowanej, a następnie wsypać ok. 1 g chlorku amonu NH₄Cl. Roztwór energicznie wymieszać, tak by rozpuściła się dodana sól i odstawić. Na wadze analitycznej odważyć z dokładnością do 0.1 mg, ok. 0,2 g badanego nadtlenodisiarczanu(VI) potasu K₂S₂O₈ (w przypadku ślepej próby nadtlenodisiarczan pobiera się z bezpośrednio z pojemnika producenta). Odważony związek przenosi się ilościowo do kolby Erlenmayera o poj. 100 cm³. (ilościowe przenoszenie oznacza, że naczynko wagowe należy dokładnie wypłukać małą ilością wody destylowanej i wodę tą wlać do kolby z wsypaną próbką). Następnie do kolby wlać ok. 30 cm³ uprzednio przygotowanego roztworu chlorku amonu. Roztwór energicznie wymieszać, tak by cała oznaczana substancja rozpuściła się. Po rozpuszczeniu próbki do badanego roztworu dodać 5 cm³ 30%-owego roztworu jodku potasu. Następnie odstawić go na 15 min. w ciemne miejsce. Miareczkować mianowanym 0,1000 mol/dm³ roztworem Na₂S₂O₃, powoli dodając go z biurety. Podczas miareczkowania brązowopomarańczowy roztwór zmieni barwę na żółtą. Wtedy dodać ok. 2 cm³ roztworu skrobi. Roztwór zmieni barwę na granatowoczną. Od tego momentu titrant dodawać pojedynczymi kroplami, a miareczkowany roztwór bardzo intensywnie mieszać. Punkt końcowy miareczkowania odpowiada odbarwieniu roztworu od jednej kropli titranta. Zapisać objętość (cm³) zużytego roztworu tiosiarczanu sodu.

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

Do sprawozdania dołączyć wykonywane na pracowni obliczenia. Stosowane wzory muszą zawierać objaśnienia.

1. Narysować wzory strukturalne jonów nadtlenosiarczanowego(VI) oraz nadtlenodisiarczanowego(VI).

2. Podać równania reakcji zachodzących podczas oznaczania nadtlenodisiarczanów(VI) metodą jodometryczną.
3. Na podstawie zużytego roztworu tiosiarczanu sodu na zmiareczkowanie „ślepej próby” obliczyć czystość próbki (zawartość nadtlenodisiarczanu(VI) w procentach wagowych % wag.).
4. Na podstawie objętości zużytego mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu na miareczkowanie odważki preparatu ($K_2S_2O_8$) otrzymanego w procesie elektrotleniania oraz jego masy obliczyć czystość preparatu.
5. Z całkowitej masy otrzymanego preparatu i jego czystości określić masę czystego $K_2S_2O_8$.
6. Z ładunku, który przepłynął podczas elektrolizy oraz obliczonej masy czystego $K_2S_2O_8$ wyznaczyć wydajność prądową procesu.
7. Znając ilość użytego $KHSO_4$ i otrzymanego czystego $K_2S_2O_8$ obliczyć wydajność chemiczną procesu.
8. Podać przynajmniej dwie przyczyny, które powodują, że reakcja elektrosyntezy $K_2S_2O_8$ przebiega z niską wydajnością prądową.
9. Wy tłumaczyć, dlaczego mimo wyższego potencjału redoks $S_2O_8^{2-}$ w porównaniu z wodą, możliwe jest otrzymanie tego anionu w roztworze wodnym i praktycznie nie następuje utlenianie wody do O_2 i jonów H^+ .

We wszystkich przypadkach należy przedstawić odpowiednie obliczenia wraz z zastosowanymi równaniami reakcji i wzorami. Obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem. Odpowiedzieć na pytania problemowe - punkty 8 i 9.

ĆWICZENIE 5.

UTLENIANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH CEREM (IV) REGENEROWANYM ANODOWO.

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Przykładowe reakcje elektrosyntezy związków chemicznych.
2. Prawa elektrolizy Faradaya i ich wykorzystanie.
3. Bilansowanie połówkowych równań redoks z udziałem substancji organicznych.
4. Przewidywanie kierunku biegu reakcji redoks na podstawie znajomości potencjałów.
5. Lantanowce: podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne.
6. Konsekwencje kontrakcji lantanowców.

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 2011.
2. H. Scholl, T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, „Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki”, Wydawnictwo UŁ, Łódź 1998.
3. W. Libuś, Z. Libuś, „Elektrochemia”, PWN Warszawa 1987.
4. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

- A. Obliczyć ile czasu powinna trwać regeneracja ceru(IV) w roztworze zawierającym 10 mg kwasu szczawiowego, aby uległ on całkowitemu utlenieniu, gdy proces elektrolizy prowadzony był prądem o natężeniu 50 mA, a wydajność prądowa procesu wynosiła 80%.
- B. Obliczyć wydajność prądową procesu regeneracji jonów ceru(IV), jeśli na całkowite utlenienie kwasu szczawiowego (2 cm^3 0.01 mol/dm^3 roztworu) potrzeba było 50 s przy natężeniu prądu regeneracji równym 100 mA.

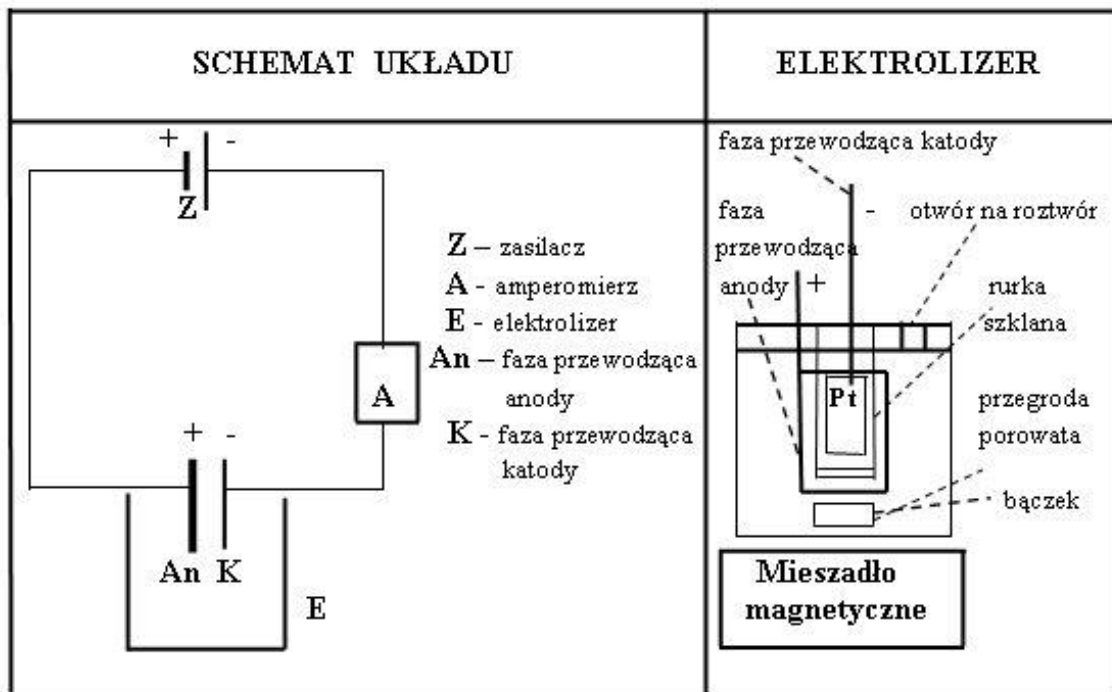
2. Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Przed włączeniem zasilania należy prowadzącemu zajęcia pokazać zbudowany obwód.

UWAGA II: Żółtą barwę najlepiej można zaobserwować stosując jako tło białą kartkę papieru. Wszystkie reakcje prowadzi się do tego samego odcienia koloru żółtego.

UWAGA III: Należy skonsultować z prowadzącym zajęcia jaki związek organiczny i jaką metodą (pierwszą I czy drugą II) będzie utleniany.

Zmontować układ pomiarowy składający się z elektrolizera, amperomierza i zasilacza. Jako fazę przewodzącą anody stosuje się folię platynową, zaś fazą przewodzącą katody jest spiralnie zwinięty drut platynowy lub blaszka platynowa umieszczona wewnątrz szklanej rurki ze spiekem szklanym. Układ taki przedstawia schemat (rys.3.):



Rys.3. Schemat układu i elektrolizera stosowanego w ćwiczeniu 5.

Do przestrzeni anodowej wprowadzać powoli, kroplami przez otwór w wieczku roztwór kwasu szczawiowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ do zaniku żółtej barwy anolitu i jeszcze 2-3 krople nadmiaru. Ustawić stabilizator prądu zasilacza w pozycji 0,3 A, włączyć zasilacz i ustalić pokrętkiem stabilizatora natężenie prądu równe 0,3 A. Zanotować przyłożone napięcie i obserwować anolit. W momencie pojawienia się barwy żółtej przerwać proces elektrolizy przez wyłączenie zasilacza (mamy tzw. punkt zerowy).

Następnie do przestrzeni anodowej wprowadzić 2 cm^3 $0,2 \text{ mol/dm}^3$ roztworu kwasu szczawiowego. Postępując jak podano wyżej zmierzyć czas trwania elektrolizy przy natężeniu prądzie 0,3 A (zasilacz włączamy równocześnie z zegarem). Opisane czynności powtórzyć prowadząc elektrolizę przy natężeniach prądów 0,2 A i 0,1 A. Pojawiające się żółte zabarwienie anolitu powinno być trwałe przez ok. 1 min. W przypadku zaniku barwy w krótszym czasie należy kontynuować elektrolizę.

Zgłosić się do prowadzącego po badany związek. Wykonać obliczenie masy odważki, uwzględniając, że do pomiaru potrzeba $0,2 \text{ mmol}$ związku. Obliczenia przedstawić prowadzącemu zajęcia. Dalszy sposób postępowania zależy od rodzaju otrzymanej substancji (skonsultować z prowadzącym ćwiczenie).

Metoda I (np. utlenianie kwasu winowego):

Odważyć trzy próbki otrzymanego związku z dokładnością do 0,1 mg (0,0001 g), każdą o masie zawierającej ok. 0,2 mmol. Odważoną ilość substancji wprowadzić do przestrzeni anodowej elektrolizera. Wykonać elektrolizę w sposób opisany powyżej przy natężeniu prądu 0,3 A. Zanotować czas trwania elektrolizy (tj. czas do momentu pojawienia się lekko żółtego zabarwienia świadczącego o pojawieniu się nadmiaru jonów Ce(IV) w roztworze). Ćwiczenie powtórzyć dla natężeń prądów 0,2 A i 0,1 A.

Metoda II (np. utlenianie kwasu jabłkowego, kwasu cytrynowego):

Odważoną ilość substancji (ok. 30 mg z dokładnością do 0,1 mg) wprowadzić do przestrzeni anodowej elektrolizera. Wykonać elektrotlenianie przy natężeniu prądu 0,2 A, do momentu pojawienia się lekko żółtego, trwałego zabarwienia. Następnie elektrotlenianie kontynuować jeszcze 10 minut. Zanotować całkowity czas trwania elektrolizy. Następnie, odczekać 10 minut. Po tym czasie odmiareczkować nadmiar wytworzonych jonów ceru(IV) wprowadzając do anolitu kroplami mianowany roztwór $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (miareczkowany roztwór musi być intensywnie mieszany). Zanotować zużytą objętość kwasu - titranta. Po wykonaniu miareczkowania przeprowadzić elektrolizę roztworu (przy tym samym natężeniu prądu) do ponownego pojawienia się żółtego zabarwienia roztworu. Zanotować czas dodatkowej elektrolizy. Ćwiczenie powtórzyć dla natężenia prądu 0,1 A.

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

Do sprawozdania dołączyć wykonywane na pracowni obliczenia. Stosowane wzory muszą zawierać objaśnienia.

1. Podać równanie reakcji jonów Ce (IV) z jonami szczawianowymi $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
2. Na podstawie znajomości wartości natężenia prądu, czasu trwania elektrolizy i ilości milimoli użytych jonów szczawianowych obliczyć wydajność procesu regeneracji jonów Ce (IV) dla poszczególnych (trzech) natężeń prądu.
3. (Dotyczy sposobu II) Obliczyć nadmiar wytworzonych jonów ceru(IV). Wyznaczyć czas potrzebny do utlenienia badanej substancji regenerowanym cerem(IV) przy danym natężeniu prądu (uwzględnić czas "dodatkowej" elektrolizy).
4. Obliczyć elektronowość reakcji utleniania badanej substancji jonami ceru(IV), uwzględniając wyznaczoną dla danego natężenia prądu wydajność reakcji regeneracji jonów Ce (IV). Uzyskaną z dwóch (trzech) pomiarów wartości elektronowości reakcji uśrednić i zaokrąglić do liczby całkowitej.
5. Na podstawie wyznaczonej elektronowości procesu, zaproponować sumaryczne równanie reakcji badanej substancji z jonami ceru(IV).

Wszystkie obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem.

Uzupełnienie: Obliczanie średniej wartości na podstawie zbioru danych doświadczalnych.

Odrzucanie danych doświadczalnych obciążonych dużym błędem pomiarowym – kryterium Chauveneta.

Otrzymane w doświadczeniach wyniki pomiarowe często należy uśrednić. Jednak czasem pojawia się problem. Czy przy obliczeniu średniej należy uwzględnić wszystkie wyniki? Czasem pewne wyniki „odstają” od pozostałych. Wydaje się nam, że należy je odrzucić, jako poważnie odbiegające od pozostałych, czyli obciążony dużym błędem przypadkowym. Czy można tego dokonać w sposób obiektywny?

Załóżmy, że wyznaczamy elektronowość procesu elektrodowego. Otrzymaliśmy następujące wyniki: 5,7, 5,8, 6,1, 5,2, 6,1, 6,0. Czy wynik 5,2 należy odrzucić?

W tym celu obliczamy wartość średnią ze wszystkich otrzymanych wyników:

$$x_{SR} = \frac{\sum_{n=1}^N x_N}{N}$$

N – oznacza ilość wyników wziętych do uśrednienia.

W rozpatrywanym przykładzie otrzymano wynik 5,85.

Następnie obliczamy wartość odchylenia standardowego s – niepewności pojedynczego pomiaru.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - x_{SR})^2}{N - 1}}$$

W naszym przykładzie otrzymano wartość 0,379.

Obliczamy różnicę pomiędzy wartością średnią a zakwestionowaną wielkością (5,85-5,2 = 0,65). Otrzymaną różnicę dzielimy przez s (0,65/0,379 = 1,714). Wynik porównujemy z danymi tablicowymi. Tablice dołączone są do instrukcji.

Na ich podstawie możemy stwierdzić, że prawdopodobieństwo otrzymania takiego wyniku nie jest duże i wynosi 0,089. Oznacza to, że w najlepszym przypadku 9 na 100 pomiarów spełni taki warunek, czyli da wynik pomiaru równy 5,2 lub mniejszy. Czy mimo tego pozostawić otrzymany wynik?

Obliczamy ilość takich zdarzeń k. Obliczenia dokonujemy mnożąc ilość pomiarów N przez odczytaną z tablicy wartość 1-P(t). W rozpatrywanym przykładzie: k=6 x 0,089 = 0,53.

Kryterium akceptacji wyniku pomiaru mówi, że jeśli k<1/2 to taki wynik należy odrzucić. W naszym przykładzie kryterium to NIE jest spełnione. Stąd wniosek: wynik 5,2 powinien być uwzględniany przy obliczeniu średniej.

Jeżeli wynik zostałby odrzucony to należy obliczyć nową średnią z pominięciem odrzuconego wyniku. Procedurę można powtórzyć.

Tabela 2. Tablica wartości funkcji

$$P(t) = P(\mu - t\sigma \leq x \leq \mu + t\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\mu-t\sigma}^{\mu+t\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx,$$

gdzie: μ jest wartością rzeczywistą wielkości X , natomiast σ odchyleniem standardowym. Wartość $P(t)$ to prawdopodobieństwo otrzymania wyniku pomiaru o wartości x należącej do przedziału $\langle \mu - t\sigma, \mu + t\sigma \rangle$. W tabeli podano także wartości $1 - P(t)$ określające prawdopodobieństwo otrzymania wyniku pomiaru leżącego poza przedziałem $\langle \mu - t\sigma, \mu + t\sigma \rangle$.

t	$P(t)$	$1 - P(t)$	t	$P(t)$	$1 - P(t)$	t	$P(t)$	$1 - P(t)$
0,00	0,0000	1,0000	0,50	0,3829	0,6171	1,00	0,6827	0,3173
0,02	0,0160	0,9840	0,52	0,3669	0,6031	1,05	0,7063	0,2937
0,04	0,0319	0,9681	0,54	0,4108	0,5892	1,10	0,7287	0,2713
0,06	0,0478	0,9522	0,56	0,4245	0,5755	1,15	0,7499	0,2501
0,08	0,0638	0,9362	0,58	0,4381	0,5619	1,20	0,7699	0,2301
0,10	0,0797	0,9203	0,60	0,4515	0,5485	1,25	0,7887	0,2113
0,12	0,0955	0,9045	0,62	0,4647	0,5343	1,30	0,8064	0,1936
0,14	0,1113	0,8887	0,64	0,4778	0,5222	1,35	0,8230	0,1770
0,16	0,1271	0,8729	0,66	0,4907	0,5093	1,40	0,8385	0,1615
0,18	0,1428	0,8572	0,68	0,5035	0,4965	1,45	0,8529	0,1471
0,20	0,1585	0,8415	0,70	0,5161	0,4839	1,50	0,8664	0,1336
0,22	0,1741	0,8259	0,72	0,5285	0,4715	1,55	0,8789	0,1211
0,24	0,1897	0,8103	0,74	0,5407	0,4593	1,60	0,8904	0,1096
0,26	0,2051	0,7949	0,76	0,5527	0,4473	1,65	0,9011	0,0989
0,28	0,2205	0,7795	0,78	0,5646	0,4354	1,70	0,9109	0,0891
0,30	0,2358	0,7642	0,80	0,5763	0,4237	1,80	0,9281	0,0719
0,32	0,2510	0,7490	0,82	0,5878	0,4122	1,90	0,9426	0,0574
0,34	0,2661	0,7339	0,84	0,5991	0,4009	2,00	0,9545	0,0455
0,36	0,2812	0,7188	0,86	0,6102	0,3898	2,20	0,9722	0,0278
0,38	0,2961	0,7039	0,88	0,6211	0,3789	2,40	0,9836	0,0164
0,40	0,3108	0,6892	0,90	0,6319	0,3681	2,60	0,9907	0,0093
0,42	0,3255	0,6745	0,92	0,6424	0,3576	2,80	0,9949	0,0051
0,44	0,3401	0,6599	0,94	0,6528	0,3472	3,00	0,9973	0,0027
0,46	0,3545	0,6455	0,96	0,6629	0,3371	4,00	0,99994	$6 \cdot 10^{-5}$
0,48	0,3688	0,6312	0,98	0,6729	0,3271	5,00	0,9999994	$6 \cdot 10^{-7}$

ĆWICZENIE 7.

SYNTEZA KOMPLEKSÓW KOBALTU(III) I WYZNACZENIE ICH PRZEWODNICTWA MOLOWEGO.

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Zasady nazewnictwa związków kompleksowych.
2. Izomeria związków kompleksowych.
3. Podstawy teorii pola krystalicznego dla kompleksów o oktaedrycznej symetrii pola.
4. Energia rozczepienia pola krystalicznego. Kompleksy nisko- i wysokospinowe.
5. Energia stabilizacji pola krystalicznego.
6. Magnetyczne właściwości związków kompleksowych.

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 2011.
2. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.
3. M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, „Wstęp do chemii koordynacyjnej”, PWN Warszawa 2010.
4. P.A. Cox, „Chemia nieorganiczna”, PWN Warszawa 2003.
5. J.G. Małecki, „Chemia koordynacyjna. Podstawy”, Wydawnictwo UŚ, Katowice 2016.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

- A. Wyznaczyć teoretyczne wartości momentów magnetycznych (w magnetonach Bohra μ_B) kompleksów o oktaedrycznej symetrii pola ligandów posiadających konfigurację elektronów walencyjnych: d^3 , d^5 (słabe pole), d^6 (silne pole), d^8 .
- B. Narysować w układzie współrzędnych kartezjańskich (x, y, z) kontury orbitali d. Nadać im odpowiednie symbole. Zaznaczyć na nich znaki funkcji falowych.
- C. Narysować wzory strukturalne (uwzględniające przestrzenne rozmieszczenie atomów ligandowych) wszystkich izomerów związku o wzorze $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$. Podać nazwy tych związków.

2. Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Syntezy wszystkich preparatów wykonywać pod wyciągiem!

UWAGA II: Syntezy należy wcześniej dobrze przemyśleć i czasowo rozplanować.

UWAGA III: Ilość syntez i użytych odczynników uzgodnić wcześniej z prowadzącym zajęcia.

UWAGA IV: Z powodu dobrej rozpuszczalności otrzymywanych kompleksów, do przemywania osadów stosować wodę destylowaną oziębioną lodem.

UWAGA V: 30%-owy roztwór H_2O_2 jest silnym utleniaczem i może spowodować uszkodzenia naskórka oraz uszkodzenia czy wybarwienia ubrania. Należy więc zachować dużą ostrożność.

UWAGA VI: Należy uważnie obserwować wszelkie zmiany zachodzące w roztworach i odnotowywać je w zeszycie laboratoryjnym. Do takich zmian mogą należeć przykładowo: zmiana barwy roztworu czy wypadanie osadu.

Część I.

Po konsultacji z prowadzącym ćwiczenia, wykonać jedną z podanych niżej syntez.

Synteza azotanu(V) tetraaminawęglanokobaltu(III) $[CoCO_3(NH_3)_4]NO_3$

Rozpuścić 5 g $(NH_4)_2CO_3$ w 15 cm³ wody i dodać 15 cm³ stężonego roztworu amoniaku. Otrzymany roztwór dodać do roztworu 3.75 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 8 cm³ wody, mieszając za pomocą bagietki. Następnie powoli dodać 2 cm³ 30% roztworu H_2O_2 . Przebrać do zlewki i zagęścić do ok. 20 cm³ na płaszczu grzejnym. W trakcie zagęszczania dodawać małymi porcjami 1.25 g stałego $(NH_4)_2CO_3$. Zagęszczony, gorący roztwór przesączyć i oziębować w łaźni wodno-lodowej. Po wykrystalizowaniu purpurowo-czerwonego produktu, odsączyć go. Kryształy przemyć na sączku kilkoma mililitrami wody oziębionej lodem. Suszyć na powietrzu.

Synteza chlorku pentaaminachlorokobaltu(III) $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$

Rozpuścić 4 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ w 5 cm³ wody. Sporządzić zawiesinę 12.5 g NH_4Cl w 25 cm³ stężonego roztworu amoniaku i zmieszać oba roztwory. Do otrzymanego roztworu, mieszając go, powoli wkropić 2.5 cm³ 30% roztwór H_2O_2 . Otrzymaną mieszaninę ogrzewać na płaszczu grzejnym ok. 30 min. Po oziębieniu w łaźni wodno-lodowej dodać 50 cm³ 3 mol/dm³ roztworu HCl i ponownie ogrzewać mieszaninę przez 10 min. Następnie oziębować i wydzielone kryształy odsączyć. Produkt przemyć oziębioną wodą i wysuszyć. Produkt przenieść do zlewki zawierającej 50 cm³ stężonego (25%) roztworu amoniaku NH_3 i ogrzewać na płaszczu grzejnym aż do całkowitego rozpuszczenia. Roztwór przesączyć na gorąco przesącz ponownie ogrzewać na płaszczu i dodać, w 5-cio minutowych odstępach, trzy porcje po 35 cm³ stężonego roztworu HCl . Roztwór oziębować. Wydzielone czerwono-fioletowe kryształy odsączyć, przemyć wodą z lodem i suszyć na powietrzu.

Synteza chlorku heksaaminakobaltu(III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Rozpuścić 5 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i 3.3 g NH_4Cl w 30 cm³ wody. Do roztworu dodać ok. 1 g węgla aktywnego i 45 cm³ stężonego roztworu amoniaku. Po oziębieniu w łaźni lodowej, do ok. 0°C dodać ostrożnie kroplami 4 cm³ 30% roztworu H_2O_2 . Temperatura nie może przekroczyć 10°C (kontrolować). Powstałą czerwono-brązową mieszaninę ogrzać do ok. 60°C na płaszczu grzejnym i temperaturę utrzymywać przez 30 min. Oziębować mieszaninę w łaźni lodowej. Wydzielony produkt wraz z węglem odsączyć. Następnie mieszaninę osadów umieścić w zlewce, dodać 20 cm³ gorącej wody i 1 cm³ stężonego roztworu HCl . Ogrzać mieszaninę do 70°C i przesączyć na gorąco. Przesącz schłodzić w łaźni lodowej. Odsączyć wydzielone żółtopomarańczowe kryształy, przemyć je wodą z lodem i osuszyć na powietrzu.

Część II.

Wyznaczanie przewodnictwa roztworów zsyntezowanych kompleksów.

1. Podane przez prowadzącego zajęcia, wartości stałej naczynka konduktometrycznego ($K = 0,301 \text{ cm}^{-1}$) i współczynnika temperaturowego zmian konduktywności ($\alpha = 1,88\%/^{\circ}\text{C}$) wprowadzić do pamięci konduktometru zgodnie z instrukcją.
2. Sporządzić w kolbach miarowych po 100 cm^3 roztworów soli chlorkowych oraz kompleksów o stężeniu 0.001 mol/dm^3 każdy.
3. Zmierzyć przewodnictwo świeżo sporządzonych roztworów soli chlorkowych oraz badanych kompleksów kobaltu(III). Wyniki pomiarów zestawić w tabeli 1:

Tabela 1. Wyniki pomiarów przewodnictwa właściwego roztworów.

Związek	Stężenie	L [$\mu\text{S/cm}$]
KCl (74,55 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	
BaCl ₂ · 2H ₂ O (244,28 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (400,178 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	
[CoCO ₃ (NH ₃) ₄]NO ₃ (248,94 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	
[CoCl(NH ₃) ₅]Cl ₂ (250,28 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (267,28 g/mol)	$0,001 \text{ mol/dm}^3$	

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

1. Napisać ogólne równanie reakcji utleniania kompleksów jonów kobaltu(II) do kobaltu(III) za pomocą H₂O₂.
2. Obliczyć końcowe wydajności przeprowadzonych reakcji otrzymywania kompleksów.
3. Narysować wzory strukturalne **wszystkich trzech** syntezowanych w ćwiczeniu jonów kompleksowych kobaltu(III). Wzory muszą uwzględniać przestrzenne ułożenie donorowych atomów wokół jonu centralnego. Podać nazwy systematyczne narysowanych kompleksów.
4. Na podstawie analizy otrzymanych wartości przewodnictw molowych, określić ładunek otrzymywanych jonów kompleksowych. W tym celu należy najpierw wyznaczyć wartości przewodnictw molowych dla badanych związków oraz porównać otrzymane wartości dla prostych soli z wartościami dla kompleksów kobaltu. Otrzymane wartości przewodnictw molowych zebrać w tabeli 2: Typ elektrolitu oznacza stosunek molowy kationu do anionów w molu substancji. **UWAGA:** Zwrócić uwagę na podobieństwo wartości przewodnictw roztworów odpowiednich soli oraz związków kompleksowych.

5. Napisać równania dysocjacji opisywanych w doświadczeniu kompleksów.

Tabela 2. Przewodnictwa molowe roztworów.

Związek	Λ_{MOL} [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]	Typ elektrolitu
KCl		
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$		
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$		

6. Podać symetrie pola ligandów dla badanych kompleksów oraz określić dla każdego z nich typy węzłów koordynacyjnych, tzn. atom centralny oraz donorowe atomy ligandowe.

Wszystkie obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem.

ĆWICZENIE 11.

SYNTEZA SZCZAWIANOWEGO KOMPLEKSU ŻELAZA(III). OKREŚLANIE JEGO SKŁADU.

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Teoria pola ligandów.
2. Wiązanie π pomiędzy atomem centralnym a ligandem – budowa, rola.
3. Stabilizacja wysokich lub niskich stopni utlenienia atomów centralnych w związkach kompleksowych.

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 2011.
2. S.F.A. Kettle, „Fizyczna chemia nieorganiczna”, PWN Warszawa 1999.
3. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.
4. M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, „Wstęp do chemii koordynacyjnej”, PWN Warszawa 2010.
5. P.A. Cox, „Chemia nieorganiczna”, PWN Warszawa 2003.
6. J.G. Małecki, „Chemia koordynacyjna. Podstawy”, Wydawnictwo UŚ, Katowice 2016

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

- A. Ile mg jonów szczawianowych zawiera roztwór, na zmiareczkowanie którego w środowisku kwasu siarkowego(VI) zużyto 15 cm^3 $0,02 \text{ mol/dm}^3$ roztworu KMnO_4 ?
- B. Anionowy kompleks żelaza z jonami chlorkowymi wytrącono z roztworu w postaci soli potasowej. W celu określenia wzoru otrzymanego kompleksu, sporządzono jego odważkę o masie 0,1468 g. Wyznaczona masa żelaza zawartego w tej odważce wyniosła 0,0297 g, zaś chloru 0,0755 g. Wiedząc, że powstały kompleks nie utworzył hydratu, wykonaj odpowiednie obliczenia i podaj jego wzór oraz nazwę systematyczną.

2. Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Syntezy należy wcześniej dobrze przemyśleć i czasowo rozplanować.

UWAGA II: Ilość użytych odczynników uzgodnić wcześniej z prowadzącym zajęcia.

UWAGA III: Z powodu dobrej rozpuszczalności otrzymywanych kompleksów, do przemywania ostatecznie otrzymanego kompleksu stosować wodę destylowaną z etanolem oziębioną lodem.

UWAGA IV: Należy uważnie obserwować wszelkie zmiany zachodzące w roztworach i odnotowywać je w zeszycie laboratoryjnym. Do takich zmian mogą należeć przykładowo: zmiana barwy roztworu czy wypadanie osadu.

UWAGA V: Otrzymany kompleks jest czuły na światło słoneczne. Nie należy zbędnie wystawiać go na działanie światła. Przechowywać go w ciemnym słoiku, w zaciemnionym miejscu.

Część I.

Synteza szczawianowego kompleksu żelaza(III):

Do zlewki o pojemności 400 cm³ wsypać 6,1 g BaCl₂•2H₂O i rozpuścić w 120 cm³ wody destylowanej. W drugiej zlewce (250 cm³) w identycznej ilości wody rozpuścić 4,6 g K₂C₂O₄•H₂O. Otrzymany roztwór wlać do roztworu chlorku baru. Wytrącony osad oddzielić od roztworu, sącząc go przez bibułę filtracyjną. Otrzymany osad przemyć małą ilością zimnej wody (OBOWIĄZKOWO SKONSULTOWAC Z PROWADZĄCYM ZAJĘCIA), a następnie przenieść go do zlewki 250 cm³. W drugiej zlewce rozpuścić w 80 cm³ wody 2,75 g Fe₂(SO₄)₃ i 4,5 g K₂C₂O₄•H₂O. Roztwór ten wlać do zlewki z osadem. Całość ogrzewać na płaszczu grzejnym, przynajmniej przez 30 min od momentu rozpoczęcia wrzenia mieszaniny. Następnie osad odsączyć na gorąco, zbierając przesącz do czystej zlewki o pojemności 100 cm³. Przesącz zatężyć na płaszczu grzejnym do objętości maks. 40 cm³. Roztwór pozostawić do krystalizacji w łaźni lodowej lub lodówce. Otrzymane kryształy oddzielić od roztworu i suszyć w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu (SKONSULTOWAC Z PROWADZĄCYM ZAJĘCIA) zważyć otrzymany osad.

Przepis alternatywny.

W zlewce 100 ml, w 20 cm³ gorącej wody zawierającej 1 cm³ rozcieńczonego H₂SO₄ rozpuścić, intensywnie mieszając, 5 g siarczanu(VI) amonowo-żelazowego(II) (soli Mohra). Następnie dodać roztwór 2.5 g dihydratu kwasu szczawianowego w 25 cm³ wody. Powoli ogrzać mieszaninę do wrzenia. Powstały, żółty osad odstawić do sedymentacji. Roztwór z osadem przesączyć przez lejek Buchnera z krążkiem filtracyjnym. Otrzymany osad przemyć porcją 4 ml gorącej wody i przenieść ze sączka do zlewki 100 cm³. Dodać 10 cm³ gorącej wody oraz 3.5 g stałego monohydratu szczawianu potasu K₂C₂O₄•H₂O i ogrzać do ok. 40°C. Następnie kroplami, powoli dodać 9 cm³ 3% roztwór H₂O₂. Jeśli powstający osad jest żółty, a nie brązowy, należy zdekantować roztwór nad osadu, dodać do osadu 0.2 g K₂C₂O₄•H₂O w 1 cm³ wody, a następnie kroplami 3% -owy roztwór nadtlenku wodoru aż do rozpuszczenia osadu. Połączyć oba roztwory (otrzymany ze wcześniej zdekantowanym nad osadu). Ogrzać do wrzenia i dodawać małymi porcjami roztwór 2 g H₂C₂O₄•2H₂O w 30 cm³ wody. Roztwór kwasu szczawianowego dodawać porcjami: najpierw dodać 20 cm³, o ile powstaje znowu brązowy osad dodawać resztę przygotowanego roztworu, aż do rozpuszczenia osadu. Zatężyć klarowny roztwór do objętości 40-50 cm³, przesączyć przez lejek Buchnera. Wytrącić osad powoli dodając 95%-owy etanol (ok. 30 cm³). Otrzymane kryształy ponownie rozpuścić na gorąco w minimalnej ilości wody i pozostawić do krystalizacji. Kryształy odsączyć na lejku Buchnera, przemyć małą ilością oziębionej mieszaniny etanol/woda (1:1 obj. – 1 objętość etanolu : 1 objętość wody) i następnie acetonem. Suszyć na powietrzu, w temperaturze pokojowej. Otrzymany osad zważyć w celu obliczenia wydajności reakcji.

Część II.

Oznaczanie składu ilościowego otrzymanego kompleksu.

Doświadczenia wykonywać w świetle rozproszonym, z dala od jasnego źródła światła. Na wadze analitycznej odważyć z dokładnością do 0.1 mg, ok. 0.30 g kompleksu (wynik zanotować). Odważkę przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, rozpuścić w wodzie i uzupełnić wodą do kreski (roztwór A).

Manganometryczne oznaczenie zawartości jonów szczawianowych:

Do kolby stożkowej Erlenmayera przenieść, odmierzone pipetą jednomiarową, 20 cm³ roztworu A i dodać do niego (odmierzone cylindrem miarowym) 5 cm³ 2 mol/dm³ roztworu H₂SO₄. Roztwór podgrzać do 60⁰÷70⁰C i miareczkować “na gorąco” do uzyskania po dodaniu kolejnej kropli titranta, trwałego różowego zabarwienia roztworu, mianowanym 0.02 mol/dm³ roztworem KMnO₄. Oznaczenie powtórzyć. Otrzymane wyniki uśrednić. Uśredniony wynik stosować do dalszych obliczeń.

Jodometryczne oznaczenie zawartości jonów żelaza (III):

Do kolby stożkowej Erlenmayera przenieść, odmierzone pipetą jednomiarową, 20 cm³ roztworu A i dodać do niego (odmierzone cylindrem miarowym) 5 cm³ 2 mol/dm³ roztworu H₂SO₄. Następnie po dodaniu (także cylindrem) 5 cm³ 2 mol/dm³ roztworu KI kolbę z roztworem odstawić w ciemne miejsce. Po upływie 10 minut roztwór miareczkować mianowanym 0.025 mol/dm³ roztworem Na₂S₂O₃ stosując jako wskaźnik skrobię. Skrobię dodaje się po pierwszej wyraźnej zmianie barwy roztworu miareczkowanego na żółtą). Punkt końcowy miareczkowania wyznacza się obserwując odbarwienie się fioletowego roztworu. Oznaczenie powtórzyć. Otrzymane wyniki uśrednić. Uśredniony wynik stosować do dalszych obliczeń

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

1. Obliczyć masę i liczbę moli jonów szczawianowych w pobranej próbce. Obliczenia przeprowadzić dla uśrednionej wartości objętości zużytego titranta.
2. Obliczyć masę i liczbę moli jonów żelaza (III) w pobranej próbce. Obliczenia przeprowadzić dla uśrednionej wartości objętości zużytego titranta.
3. Obliczyć procentową zawartość jonów szczawianowych i żelaza (III) w otrzymanym kompleksie oraz liczbę moli jonów szczawianowych przypadających na 1 mol żelaza (III) – (wynik zaokrąglić do wartości całkowitej).
4. Biorąc pod uwagę, iż wzór kompleksu posiada ogólny wzór K_xFe(C₂O₄)_y·zH₂O oraz wcześniej przeprowadzone w punkcie 3 obliczenia, wyznaczyć wartości x, y i z oraz zaproponować ostateczny wzór kompleksu (wartość z zaokrąglić do 0,5). Otrzymany wzór porównać ze wzorem rzeczywistym: K₃[Fe(C₂O₄)₃]•3H₂O. Krótko skomentować otrzymany wynik.
5. Podać równania reakcji zachodzących kolejno podczas otrzymywania szczawianowego kompleksu żelaza(III).
6. Podać symetrie pola ligandów dla badanego kompleksu oraz określić typ węzła koordynacyjnego, tzn. jon centralny oraz donorowe atomy ligandowe.
7. Narysować wzór strukturalny otrzymanego jonu kompleksowego.
8. Obliczyć wydajność reakcji syntezy kompleksu.

Wszystkie obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem.

ĆWICZENIE 14.

PEHAMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁYCH PROTONOWANIA LIGANDU METODĄ POTENCJOMETRYCZNO - PEHAMETRYCZNĄ. JON AMINOOCETOWY JAKO PRZYKŁAD LIGANDU O ROZDZIELONYCH STAŁYCH PROTONOWANIA.

I. Zakres teoretyczny materiału

1. Stała dysocjacji i stała protonowania ligandu.
2. Stała trwałości związku kompleksowego. Sumaryczna stała trwałości.
3. Czynniki wpływające na wartość stałej dysocjacji (na moc kwasów).
4. Trwałość związków kompleksowych i czynniki wpływające na nią.
5. Potencjometryczno-pehametryczne metody wyznaczenia stałych protonowania ligandów (dysocjacji kwasów) – ogólne zasady postępowania.

II. Zalecana literatura

1. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 2011.
2. P. Urbaniak, „Wykład z chemii nieorganicznej” – materiały z wykładów.
3. M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, „Wstęp do chemii koordynacyjnej”, PWN Warszawa 2010.
4. A. Hulanicki, „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej”, PWN, Warszawa, 1992.
5. P.A. Cox, „Chemia nieorganiczna”, PWN Warszawa, 2003.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Wstępne przygotowanie się do ćwiczenia. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy:

A. Narysować wzór strukturalny kwasu aminooctowego (glicyny - Gly) oraz jego jonu obojnaczego.

B. Napisać równania reakcji odpowiadające procesom przyłączania przez jon aminoocetowy kolejno dwóch jonów wodorowych.

C. Obliczyć objętość $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu NaOH potrzebną do miareczkowania 20 cm^3 $0,02 \text{ mol/dm}^3$ roztworu kwasu aminooctowego do ułamka miareczkowania równego 2,1, przy uwzględnieniu, że zasada sodowa musi także zobojętnić nadmiar 5 cm^3 dodanego roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

2.Przeprowadzenie doświadczenia:

UWAGA I: Przed zajęciami należy zapoznać się z obsługą arkusza kalkulacyjnego „Excel”.

UWAGA II: Wszystkie pomiary wykonuje się wlewając roztwory do **suchych** naczyń oraz dokładnie odmierzając objętości podane w instrukcji.

UWAGA III: Miareczkowanie prowadzi się w zlewkach o pojemności **100 cm³** o możliwie największych przekrojach.

UWAGA IV: Przed rozpoczęciem miareczkowania kwasu aminooctowego należy określić zawartość węglanów w roztworze titranta. W tym celu sporządzamy przy użyciu arkusza kalkulacyjnego wykres Grana i wykonujemy wstępne obliczenia. Wynik przedstawiamy prowadzącemu. Jeśli zawartość węglanów przekroczy 2 % molowe to należy sporządzić nowy roztwór titranta, natomiast stary oddać do regeneracji.

UWAGA V: Kwas aminooctowy (Gly) jest α -aminokwasem karboksylowym. Posiada więc dwie stałe protonowania, z których jedna odpowiada protonowaniu azotu grupy aminowej $-NH_2$, zaś druga protonowaniu grupy karboksylowej $-COO^-$.

UWAGA VI: Nie wylewać buforów. Po wykonaniu pomiaru należy je z powrotem wlać do odpowiednich buteleczek.

Kalibracja układu pomiarowego:

Przeprowadzić kalibrację układu pomiarowego (rys.VII.49. i rys.VII.50.). W tym celu wyznaczyć zależność SEM ogniwa kombinowanego od pH roztworów buforowych. Przy użyciu arkusza kalkulacyjnego sporządzić krzywą kalibracyjną – liniową zależność pomiędzy SEM a pH roztworu $E=f(pH)$ oraz wyznaczyć charakterystykę elektrody szklanej tj. wartość współczynnika $\Delta E/\Delta pH$. Wykres oraz wynik przedstawić prowadzącemu zajęcia. Dalsze pomiary wykonywać na **skali potencjalowej**, a otrzymane wartości przeliczać na pH. W tym celu stosuje się przekształcone równanie prostej kalibracyjnej. Równanie to można odczytać bezpośrednio korzystając z arkusza kalkulacyjnego albo wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów.

Wyznaczanie miana i badanie przydatności titranta do miareczkowania:

W celu wyznaczenia miana titranta (około 0,1 mol/dm³ roztwór NaOH) oraz zawartości w nim węglanów wykonać miareczkowanie roztworu przygotowanego przez zmieszanie: 10 cm³ 0,1 mol/dm³ roztworu HNO₃, 5 cm³ 1,0 mol/dm³ roztworu NaNO₃ (lub KNO₃) oraz 35 cm³ wody destylowanej (patrz uwagi II i III). Titrant (ok. 0,1 mol/dm³ roztwór NaOH) dodaje się porcjami po 0,5 cm³. Otrzymane wyniki zebrać w tabelce (objętość titranta – SEM – pH). Miano titranta i jego czystość wyznaczyć metodą Grana. Wstępne obliczenia zawartości węglanów wykonuje się na pracowni dla pierwszego miareczkowania (patrz uwaga IV). Na podstawie równań prostych wyznaczonych w arkuszu kalkulacyjnym (ewentualnie stosując metodę najmniejszych kwadratów dla równania prostej), znaleźć objętości titranta w punkcie końcowym, obliczyć zawartość w nim węglanów oraz jego stężenie. Miareczkowanie powtórzyć. Otrzymane z dwóch pomiarów miana należy uśrednić i w dalszych obliczeniach uwzględniać tylko otrzymaną wartość średnią.

Wyznaczenie wartości stałych protonowania:

W celu wyznaczenia wartości stałych protonowania anionu kwasu aminooctowego (Gly) wykonać miareczkowanie roztworu otrzymanego przez zmieszanie: 20 cm³ około 0,02 mol/dm³ roztworu Gly, 5 cm³ 1,0 mol/dm³ roztworu NaNO₃ (lub KNO₃), 5 cm³ 0,1 mol/dm³ roztworu HNO₃ oraz 20 cm³ wody destylowanej. Titrant dodajemy porcjami po 0,2 cm³ do całkowitego zmiareczkowania nadmiaru wprowadzonego kwasu HNO₃ oraz glicyny Gly, tak by ułamek zmiareczkowania wynosił ok. 2,1 (SKONSULTOWAĆ Z PROWADZĄCYM ZAJĘCIA). Otrzymane wyniki zebrać w tabeli 1. według wzoru:

Tabela 1. Wyniki badań.

Lp.	V _{titr} [ml]	E [mV]	V _{EF} [ml]	pH	c _{Gly}	a	log K _i

gdzie: V_{titr} - objętość dodanego titranta, V_{EF} - różnica pomiędzy V_{titr} a objętością titranta zużytą na odmiareczkowanie nadmiaru mocnego kwasu, a - ułamek zmiareczkowania, log K_i - logarytm dziesiętny odpowiedniej stałej protonowania.

IV. Sposób opracowania wyników badań i ich dyskusji.

1. Wyznaczyć wartości pH dla punktów pomiarowych przeliczając je z wartości SEM - zrobić to na podstawie wyznaczonego w punkcie 1 równania prostej.
2. Wykreślić krzywą miareczkowania kwasu Gly mocną zasadą w układach: pH=f(V_{titr}).
3. Stosując metodę Hahna wyznaczyć objętość titranta w punkcie równoważnikowym miareczkowania. Na podstawie znajomości dokładnego stężenia glicyny obliczyć nadmiar molowy HNO₃. Następnie obliczyć objętość titranta potrzebną do odmiareczkowania nadmiaru mocnego kwasu.
4. Obliczyć objętość efektywną V_{EF}. Wykorzystując objętość efektywną obliczyć dla każdego punktu krzywej miareczkowania wartość ułamka miareczkowania a. Wykreślić wykres pH=f(a), gdzie: a – ułamek zmiareczkowania.
5. Dla każdego punktu krzywej miareczkowania wyznaczyć analityczne stężenie glicyny c_{gly}, czyli stężenie uwzględniające rozcieńczenie po dodaniu titranta z biurety.
6. Wyznaczyć stałe protonowania stosując metodę Bjerruma. Do obliczeń wykorzystać wszystkie punkty z zakresu ułamków miareczkowania: 0,2-0,8 oraz 1,2-1,8 w zależności od wyznaczonej stałej. O ile dany punkt odbiega od wcześniej wykreślonej krzywej, należy go odrzucić. Otrzymane wyniki dla danych przedziałów, tzn. dla przedziału a = 0,2 – 0,8 oraz 1,2 – 1,8 uśrednić.
7. Obliczone końcowe wartości logK_i zebrać w tabeli 2., gdzie należy podać je w postaci logarytmicznej z dokładnością do **jednej setnej jednostki logarytmicznej** (± 0,01):

Tabela 2. Wyznaczone wartości stałych protonowania log K_i dla anionu glicyny.

log K ₁	log K ₂

Wszystkie obliczenia muszą być poparte odpowiednim komentarzem. W sprawozdaniu należy podawać kolejne równania z przykładowo podstawionymi danymi, tak by można było zweryfikować poprawność wykonywanych obliczeń.

Uzupełnienie: Wykorzystywane w ćwiczeniu 14 techniki obliczeniowe.

Wyznaczenia miana titranta oraz stopnia jego czystości metodą Grana.

Metoda Grana pozwala w prosty i dokładny sposób wyznaczyć punkt równoważnikowy miareczkowania, a jednocześnie ocenić stopień przydatności titranta do prowadzenia miareczkowań. Miareczkowanie prowadzi się dodając do roztworu o znanej liczbie moli mocnego kwasu (HCl) oraz określonym stałym stężeniu elektrolitu podstawowego (KNO₃), mocną zasadę – titrant. W naszym doświadczeniu jest to roztwór wodorotlenku sodu NaOH. Titrant dozujemy za pomocą biurety. Titrant można dodawać dowolnymi porcjami, np. po 0,5 ml (porcje titranta nie muszą być jednakowe!). Po każdej dodanej dozie mierzy się pH roztworu lub SEM ogniwa. Nie ma konieczności zmniejszania dozowanej porcji w pobliżu skoku krzywej. Miareczkowanie należy prowadzić też po przekroczeniu punktu równoważnikowego. W trakcie miareczkowania nie wolno używać tryskawki do splukiwania kropeł titranta.

Aby oznaczyć miano stosowanego tiranta należy sporządzić wykres zależności funkcji Grana Φ od objętości dodanego z biurety titranta $\Phi=f(V_{\text{titr}})$.

Postać funkcji Φ zależy od odczynu roztworu. Dla pH poniżej (lub równego) 7 funkcja przyjmuje postać:

$$\Phi = (V_o + V_{\text{titr}}) \cdot 10^{-\text{pH}},$$

zaś dla pH powyżej 7

$$\Phi = (V_o + V_{\text{titr}}) \cdot 10^{-\text{pOH}}.$$

W równaniach V_o oznacza początkową objętość roztworu, zaś V_{titr} objętość dodanego w danym punkcie miareczkowania titranta.

Na osi odciętych (OX) odkładana jest objętość dodawanego titranta, zaś na osi rzędnych (OY) odpowiadające in wartości funkcji Φ . W obu zakresach (kwasowym i zasadowym) otrzymuje się funkcje liniowe, których równania można łatwo wyznaczyć korzystając z arkusza kalkulacyjnego, np. EXCEL. Aby tego dokonać, należy poprowadzić linie trendu wraz z ich równaniami oraz współczynnikiem R^2 . Uzyskane równania niezbędne są do dalszych obliczeń.

Otrzymane dwa odcinki liniowe (linie trendu) przecinają oś odciętych (objętości dodanego titranta). Funkcja w zakresie kwasowym jest liniowa - malejąca, zaś w zasadowym liniowa – rosnąca. W przypadku, gdy titrant nie zawiera zanieczyszczeń, obie linie przecinają się w jednym punkcie, dokładnie na osi odciętych. Punkt ten wyznacza objętość titranta w punkcie końcowym (i jednocześnie równoważnikowym) miareczkowania i umożliwia wyznaczenia stężenia roztworu zasady. Korzysta się wtedy z prostej zależności:

$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_K$$

gdzie V_K oznacza objętość titranta w punkcie końcowym ($V_K = V_Z$).

W przypadku obecności węglanów oba odcinki przecinają oś OX w różnych punktach i przecinają się poniżej niej. Na tej podstawie można wyznaczyć zawartość węglanów w procentach molowych. Umożliwia to wzór:

$$x = \frac{(V_Z - V_K) \cdot 100\%}{2 \cdot V_Z}$$

w którym x oznacza zawartość węglanów w procentach molowych, V_Z wartość punktu przecięcia odcinka „zasadowego” z osią OX zaś V_K – „kwasowego”. Natomiast miano titranta wyznacza się na podstawie punktu przecięcia linii „kwasowej” funkcji Grana z osią odciętych V_K .

Wyznaczenia stężenia oznaczanej substancji metodą Hahna.

Do analizy krzywych miareczkowania, gdy potrzebna jest znajomość dokładnego stężenia miareczkowanego roztworu, można zastosować metodę Hahna. W tej metodzie, w pobliżu punktu równoważnikowego **koniecznie** należy dodawać titrant jednakowymi porcjami. Następnie znajduje się przedział objętości titranta ΔV_{maks} dla którego nastąpił maksymalny skok zmiany pH lub SEM ogniwa (ΔE_1 - oznacza większą spośród tych zmian, ΔE_2 – mniejszą) dla przedziałów bezpośrednio z nim sąsiadujących. Na podstawie tych danych oblicza się poprawkę p :

$$p = \Delta V_{\text{titr}} \cdot \frac{\Delta E_2}{2\Delta E_1}$$

Otrzymaną poprawkę dodaje się do objętości początku skoku w przypadku gdy E_1 poprzedza maksymalny skok, lub odejmuje się od końca objętości skoku gdy E_1 następuje po nim. W ten sposób otrzymuje się dokładną wartość objętości titranta w punkcie końcowym miareczkowania.