

UNIWERSYTET MEDYCZNY W ŁODZI
MIĘDZYWYDZIAŁOWA KATEDRA CHEMII I BIOCHEMII MEDYCZNEJ
ZAKŁAD BIOLOGII MOLEKULARNEJ NOWOTWORÓW

SKRYPT DO ĆWICZEŃ Z CHEMII MEDYCZNEJ
DLA STUDENTÓW I ROKU KIERUNKU LEKARSKIEGO

PRACA ZBIOROWA POD REDAKCJĄ
PROF. DR HAB. N. MED. MAŁGORZATY CZYŻ



Łódź, 2019

Autorzy:

Prof. dr hab. n. med. Małgorzata Czyż

Dr n. med. Anna Gajos-Michniewicz

Dr n. med. Mariusz Ł. Hartman

Dr n. biol. Małgorzata Sztyller-Sikorska

Recenzent skryptu: prof. dr hab. n. farm. Elżbieta Budzisz

ISBN 978-83-953697-4-2

WSTĘP

„A man cannot become a competent surgeon without the full knowledge of human anatomy and physiology, and the physician without physiology and chemistry flounders along in an aimless fashion, never able to gain any accurate conception of disease, practicing a sort of popgun pharmacy, hitting now the malady and again the patient, he himself not knowing which.”

Sir William Osler (1849-1919)

Prawa fizykochemiczne są uniwersalne i dotyczą zarówno przyrody nieożywionej jak i żyjących organizmów. Poznanie praw chemicznych jest istotnym elementem edukacji medycznej. Ugruntowana wiedza w tym zakresie pozwala zrozumieć procesy biologiczne zachodzące na poziomie molekularnym (cząsteczkowym) oraz na poziomie organizmu jako całości, a także zmiany zachodzące w trakcie rozwoju procesów patologicznych czy w czasie interwencji terapeutycznych. Umiejętność korzystania z wiedzy podstawowej jest kluczowa w rozwiązywaniu problemów medycznych w codziennej praktyce lekarskiej oraz decyduje o postępie w diagnostyce i podejściach terapeutycznych. Istnieje ścisły związek między rozwojem chemii i rozwojem medycyny. Na przykład, wiedza chemiczna jest potrzebna do powstawania nowych leków i analizy sposobu ich działania w organizmie pacjenta. Studenci medycyny muszą reprezentować wysoki poziom rozumienia złożoności ludzkiego organizmu i posiadać zdolność syntezy nowych informacji pochodzących z różnych dziedzin do przyswojenia wiedzy klinicznej oraz zdobywania nowych kompetencji w trakcie wykonywania zawodu lekarza (Dienstag JL: Relevance and rigor in premedical education. The New England Journal of Medicine, 2008).

Skrypt przeznaczony jest dla studentów kierunku lekarskiego. Zawiera opisy doświadczeń chemicznych, krótkie komentarze teoretyczne oraz odniesienia do sytuacji klinicznych. Szerzej zagadnienia te są omawiane na wykładach oraz w trakcie dyskusji na ćwiczeniach.

Pierwsze zajęcia poświęcone są analizie jakościowej kationów, anionów i soli. Te proste działania analityczne są dobrym ćwiczeniem rozpoznania różnicowego w oparciu o analizę danych, podejścia ważnego w postępowaniu diagnostycznym. Analiza jakościowa anionów wymaga równoległego przeprowadzenia kilku reakcji i wyciągnięcia wniosków na podstawie ich wyników, co w konsekwencji jest podstawą dalszego postępowania. Analiza jakościowa kationów wymaga natomiast działań prowadzonych w ściśle określonej kolejności. W obu podejściach, w analizie równoległej i sekwencyjnej, konieczne jest stosowanie określonych reguł postępowania, gdyż w przeciwnym razie prowadzi to do wyciągnięcia niewłaściwych wniosków. Obie analizy wymagają korzystania z dodatkowych źródeł informacji np. z tabeli rozpuszczalności związków. Ćwiczenia te są również okazją do empirycznego poznania konsekwencji mieszania ze sobą niektórych związków. Może to zapobiec w przyszłości błędom lekarskim, opisanym w literaturze medycznej, a polegającym na jednoczesnym podawaniu w kroplówkach leków lub płynów zawierających jony tworzące nierozpuszczalne sole, np. sole wapniowe i fosforanowe. Zajęcia z chemii są zatem okazją do wprowadzenia metod stosowanych w analizie informacji w procesie podejmowania decyzji diagnostycznych. Prowadząc samodzielnie prostą analizę jakościową kationów, anionów lub soli można zrozumieć, jakie są konsekwencje pomijania informacji lub niewłaściwej kolejności jej pozyskiwania, a zatem ćwiczenia te rozwijają także umiejętności kognitywne. Ponadto, zajęcia te pozwalają na empiryczne kształtowanie myślenia przyczynowo-skutkowego, które jest nieodzownym elementem wnioskowania klinicznego.

Na przykładzie pH-metrii przedstawiona zostanie instrumentalna analiza jakościowa. Oznaczenie pH-metryczne oraz zastosowanie metody graficznej do określenia wartości pK pozwolą na określenie, który z kwasów znajduje się w badanej próbce. Kolejne ćwiczenia poświęcone są analizie ilościowej. Alkacymetria i redoksymetria są przykładami analizy ilościowej w oparciu o reakcje będące podstawą równowagi kwasowo-zasadowej i procesów oksydacyjno-redukcyjnych. Ćwiczenia te wymagają precyzji działania oraz umiejętności przeprowadzenia obliczeń prowadzących do określenia stężenia roztworu oraz wyrażonej w miligramach dawki związku poddanego analizie.

W końcowej części skryptu znajdują się zadania obliczeniowe z chemii medycznej. Są tu przykładowe zadania na przeliczanie stężeń czy obliczanie dawki leków w odpowiednich jednostkach. Przedstawiono również jak można wykorzystać wiedzę o równowadze w roztworach wodnych do obliczenia pH roztworów kwasów, zasad i buforów, rozpuszczalności i iloczynu rozpuszczalności, a także ciśnienia osmotycznego.

W erze powszechnej dostępności do Internetu warto sięgać po programy budujące wiedzę oraz ułatwiające jej wykorzystywanie w praktyce. Wykonywanie doświadczeń w laboratorium jest jednak wartością samą w sobie. Wytrącenie osadu, miareczkowanie próbki i następnie podanie jej masy w miligramach, czy zidentyfikowanie kwasów metodą pH-metrii efektywniej buduje skojarzenia i umiejętności, które mogą być następnie szerzej wykorzystane niż działania prowadzone w rzeczywistości wirtualnej. Ćwiczenia z chemii mają jeszcze jedną zaletę: każdy student może przeprowadzić kilka prostych czynności laboratoryjnych i analiz całkowicie samodzielnie i zweryfikować swoje kompetencje przez przygotowywanie krótkich sprawozdań opisujących uzyskane wyniki. Matryce sprawozdań znajdują się na końcu skryptu. Należy je wydrukować, uzupełnić w trakcie ćwiczeń i przedstawić do zaliczenia.

W sytuacji powszechnej dostępności do wiedzy, ważniejsze są umiejętności i kompetencje pozwalające na przyswajanie wiedzy, ważniejsze jest budowanie potencjału dla zdobywania wiedzy przez całe życie. Nauczanie przedkliniczne jest istotne dla właściwego stosowania wiedzy w typowych sytuacjach klinicznych, ale także przy rozwiązywaniu problemów, które wymykają się z procedur medycznych. We współczesnym społeczeństwie zdeterminowanym przez odkrycia naukowe i technologiczne, medycyna odgrywa olbrzymią rolę w kształtowaniu postaw życiowych. Koncepcja zdrowia i choroby systematycznie się zmienia. Szeroka wiedza podstawowa pozwala nadążać za zmieniającymi się koncepcjami i rozwojem technologicznym.

Skrypt został napisany przez nauczycieli akademickich z wieloletnim stażem dydaktycznym. Autorzy pragną podziękować p. prof. dr hab. Elżbiecie Budzisz za recenzję skryptu.

Małgorzata Czyż

Łódź, wrzesień 2019 r.

SPIS TREŚCI

1. PRZEPISY BHP I PODSTAWOWY SPRZĘT LABORATORYJNY	6
2. JEDNOSTKI MIAR	9
3. STĘŻENIA ROZTWORÓW.....	11
4. ANALIZA JAKOŚCIOWA	14
4.1. CZYNNOSCI LABORATORYJNE W ANALIZIE JAKOŚCIOWEJ.....	14
4.2. ANALIZA KATIONÓW	15
4.3. ANALIZA ANIONÓW.....	29
5. ANALIZA ILOŚCIOWA.....	39
5.1. ALKACYMETRIA	40
5.2. REDOKSYMETRIA.....	47
5.2.1. MANGANOMETRIA.....	47
5.2.2. JODOMETRIA	50
5.3. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE.....	52
6. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	56
6.1. TEORIA KWASÓW I ZASAD	56
6.2. WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW	56
6.2.1. STOPIEŃ I STAŁA DYSOCJACJI.....	57
6.2.2. AKTYWNOŚĆ JONÓW.....	59
6.2.3. ILOCZYN JONOWY WODY I pH ROZTWORU	60
6.3. ROZTWORY BUFOROWE.....	64
6.4. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI I ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW TRUDNO ROZPUSZCZALNYCH	67
7. ZADANIA Z CHEMII MEDYCZNEJ	75
7.1. STĘŻENIE ROZTWORU.....	75
7.2. OBLICZANIE DAWEK LEKÓW.....	75
7.3. WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW	76
7.4. pH ROZTWORÓW BUFOROWYCH	76
7.5. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI	77
7.6. CIŚNIENIE OSMOTYCZNE	78
8. ODPOWIEDZI DO ZADAŃ Z CHEMII MEDYCZNEJ.....	78
SPRAWOZDANIA	80

1. PRZEPISY BHP I PODSTAWOWY SPRZĘT LABORATORYJNY

Każdy student przed rozpoczęciem ćwiczeń powinien zapoznać się z poniższymi zasadami prawidłowej i bezpiecznej pracy w laboratorium chemicznym i ściśle ich przestrzegać.

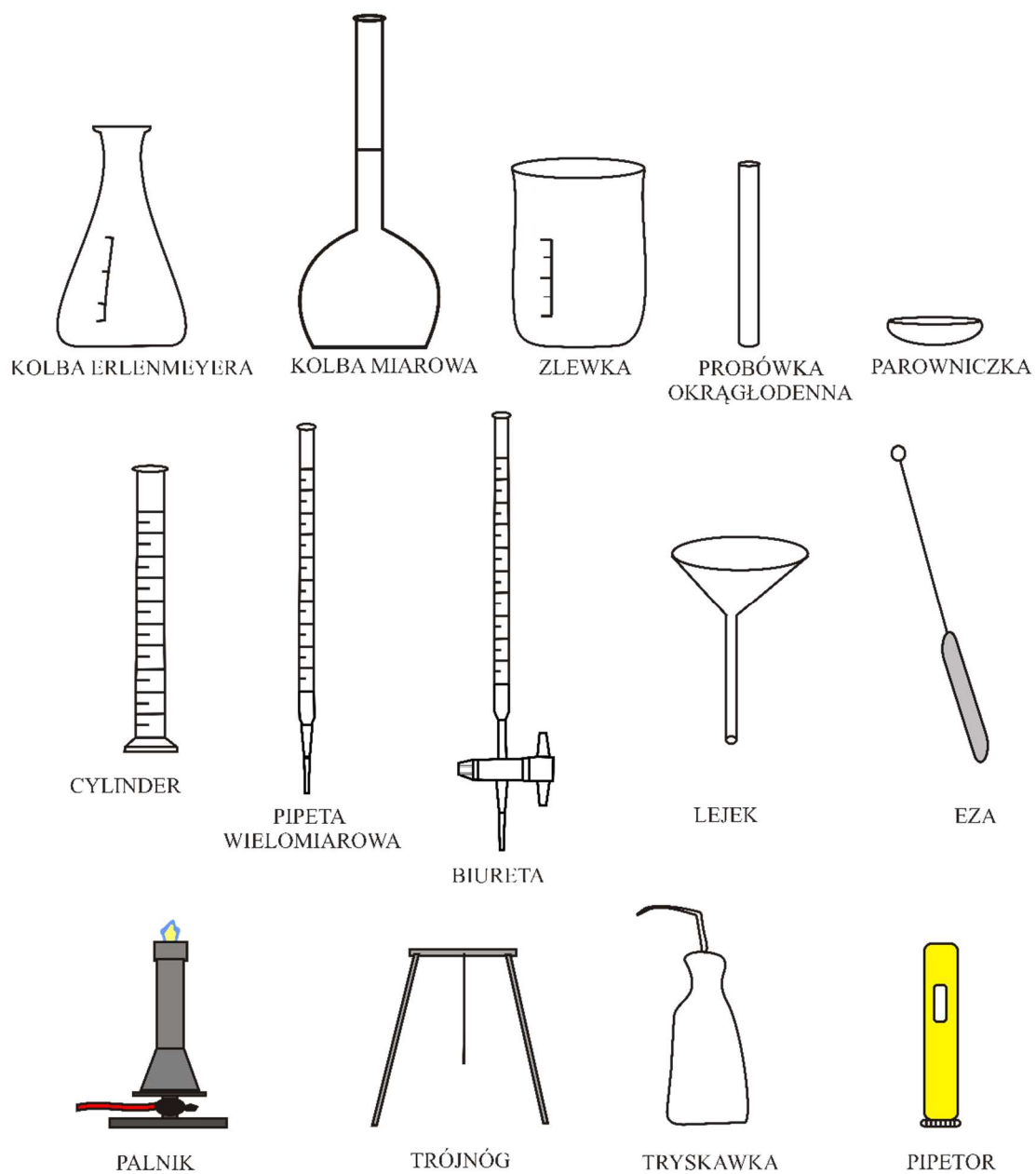
1. Prace laboratoryjne należy wykonywać w odzieży ochronnej (bawełniany fartuch laboratoryjny). Odzież wierzchnią należy zostawić w szatni przeznaczonej dla odpowiedniej grupy ćwiczeniowej.
2. Student pracuje przy stole laboratoryjnym w wyznaczonym przez prowadzącego zajęcia miejscu. Nie wolno dokonywać żadnych zmian bez porozumienia z prowadzącym zajęcia. Stanowisko pracy można opuszczać tylko w przypadkach uzasadnionych jak np. pobranie i zaliczenie zadania, uzupełnienie odczynników, itp. Salę ćwiczeniową można opuszczać tylko za zgodą prowadzącego zajęcia. Prowadzący przydziela każdemu studentowi numer stanowiska, pod którym student będzie otrzymywał zadania zaliczeniowe.
3. Student jest odpowiedzialny za utrzymywanie czystości i porządku na swoim stanowisku pracy. Na stole laboratoryjnym mogą znajdować się wyłącznie te przedmioty, które w danej chwili są potrzebne do pracy. Wszelkie inne przedmioty w tym plecaki, torby itp. należy przechowywać w miejscach wskazanych przez prowadzącego.
4. Butelki z odczynnikami należy odstawiać na wyznaczone miejsce, ponieważ są one przeznaczone do wspólnego użytku dla kilku studentów. Nie należy zlewać lub zsypywać do tych naczyń resztek niez użytých odczynników. W razie uszkodzenia sprzętu lub potłuczenia szkła należy zawiadomić prowadzącego zajęcia.
5. Spożywanie posiłków i napojów w pomieszczeniach laboratoryjnych oraz przechowywanie jedzenia i napojów na stołach laboratoryjnych jest zabronione. Po zakończeniu zajęć oraz przed przystąpieniem do posiłku student powinien bardzo starannie umyć ręce, nawet jeżeli pracował w rękawiczkach.
6. Gazu, wody, a przede wszystkim odczynników i wody destylowanej należy używać oszczędnie, w ilościach niezbędnych do wykonania doświadczeń.
7. Ogrzewanie cieczy w zlewkach lub kolbach należy prowadzić tylko na płytkach umieszczonych na metalowym trójnogu. Palniki podczas użytkowania powinny być oddalone od półek z odczynnikami. Jeśli roztwór w probówce jest ogrzewany bezpośrednio w płomieniu, należy go cały czas energicznie mieszać, a probówka może być wypełniona maksymalnie do 1/5 objętości. Nie należy kierować wylotu probówki na siebie ani na inną osobę znajdującą się przy stole laboratoryjnym. Nie wolno nachylać się nad naczyniami z ogrzewanymi płynami! Podczas pracy z ogniem zachować najwyższą ostrożność (np. należy spiąć długie włosy)!
8. Dodawanie stężonych kwasów do probówek należy wykonywać nad zlewem kamionkowym zachowując najwyższą ostrożność!

9. Pozostałe po zaliczeniu zadania resztki substancji ciekłych należy wylać do zlewu kamionkowego, ciała stałe, np. ręczniki papierowe, bibułę, zapalki, wyrzucić do kosza, a potłuczony sprzęt szklany do pojemnika przeznaczonego na szkło.
10. Po skończonej pracy student powinien uporządkować swoje stanowisko. Naczynia laboratoryjne powinny być dokładnie umyte i ustawione na właściwym miejscu, w takim porządku jak przed rozpoczęciem ćwiczeń. Zestaw odczynników powinien być kompletny. Stół laboratoryjny powinien być czysty i suchy.
11. Za utrzymanie porządku na sali ćwiczeniowej odpowiadają dyżurni wyznaczeni przez prowadzącego zajęcia.

O wszystkich przypadkach poparzeń, skaleczeń, zasłabnięć itp. powstałych w czasie zajęć laboratoryjnych, należy bezzwłocznie powiadomić prowadzącego zajęcia.

- W przypadku wylania stężonego kwasu lub zasady na odzież lub skórę, miejsce to należy niezwłocznie obficie spłukać niezbyt silnym strumieniem wody. W razie dostania się tych substancji do oka należy rozewrzeć kciukiem i palcem wskazującym powieki i przepłukać oko dużą ilością letniej wody (strumień wody w kierunku od nosa do skroni). Następnie jak najszybciej powiadomić prowadzącego zajęcia.
- W przypadku poparzenia termicznego miejsce uszkodzone należy niezwłocznie schłodzić strumieniem zimnej wody i powiadomić prowadzącego zajęcia.

Przy udzielaniu pierwszej pomocy działaj szybko, ale zachowaj rozsądek i opanowanie!



Ryc. 1.1. Podstawowy sprzęt oraz szkło laboratoryjne używane podczas zajęć z chemii medycznej.

2. JEDNOSTKI MIAR

Oficjalne jednostki miar stosowane w krajach Unii Europejskiej należą do Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (*Système International d'unités*, SI), który został zatwierdzony w 1960 roku podczas XI Generalnej Konferencji Miar w Paryżu. Układ ten jest oparty na siedmiu jednostkach podstawowych służących do wyrażania podstawowych wielkości fizycznych (Tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Podstawowe jednostki miar w układzie SI.

Jednostka	Nazwa	Wielkość fizyczna
m	metr	długość
kg	kilogram	masa
s	sekunda	czas
A	amper	prąd elektryczny
K	kelwin	temperatura
cd	kandela	światłość
mol	mol	liczność materii

W jednostkach układu SI wyrażane są wyniki pomiarów oraz wyniki badań wykonywanych w różnych dziedzinach nauki, w tym w medycynie. Z podstawowych jednostek układu SI wywodzą się pochodne jednostek miar oraz ich wielokrotności i podwielokrotności, np. m/s (jednostka szybkości), m² (jednostka powierzchni), m³ (jednostka objętości), km (jednostka długości), g (jednostka masy). Pochodne jednostek miar spotykane w literaturze biochemicznej oraz przydatne w praktyce lekarskiej, w tym sposoby ich przeliczania przedstawiono poniżej.

Jednostki:

a) masy

$$1 \text{ kg} = 1\,000 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ kg} = 100 \text{ g}$$

$$0,01 \text{ kg} = 10 \text{ g}$$

$$0,001 \text{ kg} = 1 \text{ g}$$

$$1 \text{ g} = 1\,000 \text{ mg} = 1\,000\,000 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,1 \text{ g} = 100 \text{ mg} = 100\,000 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,01 \text{ g} = 10 \text{ mg} = 10\,000 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,001 \text{ g} = 1 \text{ mg} = 1\,000 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,0001 \text{ g} = 0,1 \text{ mg} = 100 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,00001 \text{ g} = 0,01 \text{ mg} = 10 \text{ }\mu\text{g}$$

$$0,000001 \text{ g} = 0,001 \text{ mg} = 1 \text{ }\mu\text{g}$$

b) liczności materii

$1 \text{ mol} = 1\,000 \text{ mmol} = 1\,000\,000 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,1 \text{ mol} = 100 \text{ mmol} = 100\,000 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,01 \text{ mol} = 10 \text{ mmol} = 10\,000 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,001 \text{ mol} = 1 \text{ mmol} = 1\,000 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,0001 \text{ mol} = 0,1 \text{ mmol} = 100 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,00001 \text{ mol} = 0,01 \text{ mmol} = 10 \text{ }\mu\text{mol}$
 $0,000001 \text{ mol} = 0,001 \text{ mmol} = 1 \text{ }\mu\text{mol}$

c) objętości*

$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ l}$



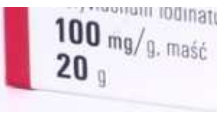
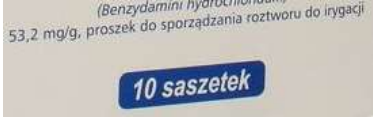



$1 \text{ l} = 10 \text{ dl}^{**} = 1000 \text{ ml} = 1\,000\,000 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,1 \text{ l} = 1 \text{ dl} = 100 \text{ ml} = 100\,000 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,01 \text{ l} = 0,1 \text{ dl} = 10 \text{ ml} = 10\,000 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,001 \text{ l} = 0,01 \text{ dl} = 1 \text{ ml} = 1\,000 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,0001 \text{ l} = 0,001 \text{ dl} = 0,1 \text{ ml} = 100 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,00001 \text{ l} = 0,0001 \text{ dl} = 0,01 \text{ ml} = 10 \text{ }\mu\text{l}$
 $0,000001 \text{ l} = 0,00001 \text{ dl} = 0,001 \text{ ml} = 1 \text{ }\mu\text{l}$

* W medycynie stosuje się litry (l), mililitry (ml) i mikrolitry (μl) do wyrażania objętości roztworu, płynu, próbki. Dlatego odeszliśmy od wyrażania objętości w dm^3 i cm^3 .

** dl – decylitr

Tabela 2.2. Jednostki i skróty jednostek najczęściej stosowane na opakowaniach leków.

Jednostka	Przykład
Masa substancji w opakowaniu lub masa substancji czynnej np. w 1 tabletkie lub dawce	
gram (g)	
miligram (mg)	
mikrogram (μg)	
Objętość leku	
mililitr (ml)	
Ilość substancji czynnej w podanej objętości/masie produktu	
mg/ml	

stężenie procentowe (%)		
mg/g		
Aktywność biologiczna leku w jednostkach międzynarodowych		
jednostki międzynarodowe: IU lub j.m. (w przypadku roztworów podawana jest liczba jednostek międzynarodowych na ml: IU/ml lub j.m./ml)		
		

3. STĘŻENIA ROZTWORÓW

Roztwór to układ jednorodny złożony z jednej lub kilku substancji rozpuszczonych w danym rozpuszczalniku. Skład ilościowy roztworu określamy za pomocą stężenia jego składników, czyli ich zawartości w określonej masie lub objętości roztworu. Do wyrażania stężenia roztworu najczęściej używamy stężenia procentowego (%) lub molowego (mol/l).

Stężenie procentowe:

- a) wagowo–wagowe (w/w) – liczba gramów danej substancji rozpuszczonej w 100 g roztworu

$$c_p(w/w) = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

- b) wagowo–objętościowe (w/o) – liczba gramów substancji rozpuszczonej w 100 ml roztworu

$$c_p(w/o) = \frac{m_s}{V_r} \cdot 100\%$$

- c) objętościowo–objętościowe (o/o) – liczba mililitrów substancji rozpuszczonej w 100 ml roztworu

$$c_p(o/o) = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\%$$

c_p – stężenie procentowe (%)

m_s – masa substancji rozpuszczonej (dotyczy stężeń w/w i w/o) lub V_s – objętość substancji rozpuszczonej (dotyczy stężenia o/o)

m_r – masa roztworu (dotyczy stężenia w/w) lub V_r – objętość roztworu (dotyczy stężeń w/o i o/o)

Stężenie molowe – liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 litrze roztworu.

$$c_M = \frac{n}{V}$$

c_M – stężenie molowe (mol/l)

n – liczba moli (mol)

V – objętość roztworu (l)

Liczbę moli obliczamy ze wzoru:

$$n = \frac{m}{M}$$

m – masa substancji rozpuszczonej (g)

M – masa molowa substancji rozpuszczonej (g/mol)

W celu przeliczenia stężenia procentowego na molowe lub odwrotnie można skorzystać z definicji stężeń lub z wyprowadzonych wzorów:

$$c_M = \frac{c_P \cdot d}{100\% \cdot M}$$

$$c_P = \frac{c_M \cdot M \cdot 100\%}{d}$$

c_M – stężenie molowe (mol/l)

c_P – stężenie procentowe (%)

d – gęstość (g/ml)

M – masa molowa (g/mol)

Oblicz stężenie molowe 30% (m/m) roztworu perhydrołu (nadtlenku wodoru; H_2O_2), jeśli jego gęstość wynosi 1,11 g/ml. $M = 34$ g/mol

sposób I: korzystając z definicji, stężenie roztworu jest równe 30% (m/m) co oznacza, że w 100 g roztworu znajduje się 30 g substancji rozpuszczonej (H_2O_2). Korzystając ze wzoru obliczamy liczbę moli:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{30 \text{ g}}{34 \text{ g/mol}} = 0,882 \text{ mola}$$

czyli 0,882 mola nadtlenku wodoru znajduje się w 100 g roztworu. Następnie obliczamy objętość 100 g roztworu korzystając ze wzoru na gęstość:

$$d = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100 \text{ g}}{1,11 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 90 \text{ ml}$$

Zatem 0,882 mola (30 g) H₂O₂ znajduje się w 90 ml roztworu. Stężenie molowe wyrażane jest w mol/l, dlatego:

$$\begin{array}{l} 0,882 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 90 \text{ ml} \\ x \text{ mol H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 1000 \text{ ml (1 l)} \\ x = 9,8 \text{ mol} \end{array}$$

w 1000 ml (1 litrze) znajduje się 9,8 mola nadtlenu wodoru. Stężenie molowe roztworu wynosi 9,8 mol/l (9,8 M).

sposób II: korzystając ze wzoru:

$$c_M = \frac{c_p \cdot d}{100\% \cdot M} = \frac{30\% \cdot 1110 \text{ g/l}}{100\% \cdot 34 \text{ g/mol}} = 9,8 \text{ mol/l}$$

Należy pamiętać, aby do wzoru podstawić gęstość wyrażoną w g/l, zamiast g/ml.

W medycynie często wykorzystuje się jednostki pochodne lub podwielokrotności jednostek stężeń roztworów, np.:

- Stężenie bilirubiny całkowitej (produktu rozpadu hemoglobiny) w surowicy jest wyrażane w mg/dl, czasem zapisywane jako mg%. Prawidłowe stężenie bilirubiny zawiera się w przedziale 0,2–1,1 mg/dl co oznacza, że w 1 dl (100 ml) surowicy znajduje się od 0,2 do 1,1 mg bilirubiny. Podobnie wyraża się stężenie innych substancji m.in. glukozy, mocznika i cholesterolu.
- Stężenia różnych białek i peptydów we krwi są wyrażane w g/l (np. fibrynogen – norma: 1,8–3,5 g/l), mg/l (np. CRP, ang. *C-reactive protein* – norma: do 5 mg/l), µg/l (np. mioglobina – norma: poniżej 50 µg/l), pikogramach (pg)/ml (np. peptyd natriuretyczny typu B – norma w zależności od wieku).
- Stężenia niektórych jonów (np. Na⁺, K⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺) w surowicy są wyrażane w mmol/l, jednostce tysiąc razy mniejszej niż mol/l. Stężenie fosforu nieorganicznego jest wyrażane w mg/dl (norma: 3–4,5 mg/dl), a żelaza w µg/dl (norma: 50–170 µg/dl).

4. ANALIZA JAKOŚCIOWA

Analiza jakościowa jest działem chemii analitycznej zajmującym się identyfikacją składu chemicznego związków lub mieszanin na podstawie charakterystycznych reakcji chemicznych. Wynikiem tych reakcji może być wytrącenie lub rozpuszczenie osadu o określonym kolorze, zmiana barwy mieszaniny lub wydzielenie gazu. Kationy i aniony zostały podzielone na grupy analityczne na podstawie reakcji z tzw. odczynnikami grupowymi. Identyfikację jonu w obrębie grupy przeprowadza się przy pomocy reakcji charakterystycznych dla danego jonu. Podstawy teoretyczne wytrącania osadów oraz rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych znajdują się w rozdziale 6.4.

Celem ćwiczeń nie jest przygotowanie do analizy jakościowej substancji w pełnym zakresie. Wybrane kationy i aniony należą do jonów istotnych w procesach fizjologicznych lub toksycznych dla organizmu. Zawężenie analizy do kilkunastu jonów ciągle pozwala na ćwiczenie tzw. rozpoznania różnicowego istotnego w działaniach diagnostycznych.

4.1. CZYNNOŚCI LABORATORYJNE W ANALIZIE JAKOŚCIOWEJ

Zapoznanie się z poniższymi wskazówkami pozwoli na prawidłowe, efektywne i bezpieczne wykonywanie oznaczeń.

- Reakcje strącania osadów należy przeprowadzać w probówkach. Do analizy należy użyć ok. 0,5–1 ml (kilka kropli) analizowanego roztworu. Odczynników należy używać oszczędnie, w ilościach niezbędnych do wykonania doświadczeń.
- Aby reakcja zaszła prawidłowo, po połączeniu reagentów roztwór należy dobrze wymieszać (chyba, że w opisie wykonania doświadczenia są inne wskazówki).
- W wyniku zachodzącej reakcji można zaobserwować: zmianę barwy roztworu, powstanie osadu (oceniaamy kolor osadu i jego rodzaj: drobnokrystaliczny, galaretowaty, serowaty, itp.) lub wydzielenie gazu (oceniaamy zapach lub obserwujemy pęcherzyki gazu).
- Oceny wizualnej dokonujemy patrząc na probówkę z boku (nigdy od strony wylotu probówki!), zapach oceniamy nagarniając dłonią powietrze znad probówki.
- Niektóre osady wytrącają się trudno lub powoli. W celu ułatwienia lub przyspieszenia reakcji należy pocierać wewnętrzną ściankę probówki pod powierzchnią roztworu przy użyciu szklanej bagietki. Starte drobinki szkła stanowią załączki krystalizacji.
- Rozpuszczanie osadu najlepiej przeprowadzać na niedużej porcji. W tym celu niewielką ilość powstałego osadu należy przenieść (przelać) do nowej probówki.
- Ogrzewanie cieczy w probówkach można przeprowadzać na dwa sposoby:
 - ✓ w płomieniu palnika – koniec probówki wypełnionej maksymalnie do 1/5 objętości umieszczamy w płomieniu palnika i cały czas energicznie mieszamy przez potrząsanie, aby zapobiec przegrzaniu;
 - ✓ w łaźni wodnej – probówkę z badanym roztworem umieszczamy w zlewce z wrzącą wodą ustawionej na płytce nad płomieniem palnika.

- Niektóre sole barwią płomień na charakterystyczny kolor. Aby stwierdzić obecność danego jonu należy wykonać próbę płomieniową: eżę z drucikiem platynowym zakończonym małą pętelką należy zanurzyć w stężonym kwasie solnym, a następnie wyżarzyć, tzn. trzymać w płomieniu palnika, aż płomień nie będzie się barwił. Wyżarzony drucik zanurzyć w roztworze badanej soli, a następnie umieścić ponownie w płomieniu i uważnie obserwować kolor. Po wykonaniu próby należy wyczyścić drucik przez zanurzenie w stężonym kwasie solnym i wyżarzanie w płomieniu.

4.2. ANALIZA KATIONÓW

Analiza kationów jest dwuetapowa. W pierwszym etapie ustalamy przynależność kationu do grupy analitycznej, co pozwala zawęzić obszar dalszej analizy do kilku jonów. W drugim etapie określamy, który kation danej grupy analitycznej znajduje się w zadaniu. Dla celów analizy systematycznej, kationy podzielono na 5 grup analitycznych na podstawie wytrącania osadów w reakcjach z odczynnikami grupowymi.

Tabela 4.1. Podział kationów na grupy analityczne.

Grupa	Odczynnik grupowy	Kationy	Osad
I	2 mol/l HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	wytrąca się w postaci białych chlorków
II	H_2S (pochodzący z AKT) w środowisku kwaśnym	Cu^{2+} , Hg^{2+}	wytrąca się w postaci czarnych siarczków
III	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ w buforze amonowym (środowisko zasadowe)	Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	wytrąca się w postaci białych lub kolorowych siarczków
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ca^{2+} , Ba^{2+}	wytrąca się w postaci białych węglanów
V	brak	Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+	nie wytrąca się

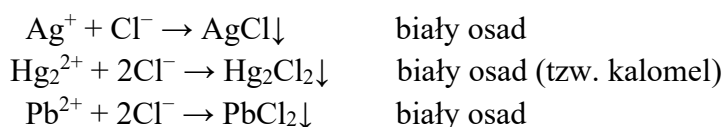
Próby wstępne

Pierwszym etapem ćwiczeń jest poznanie podstawowych reakcji charakterystycznych dla wybranych kationów. Poniżej opisano sposób wykonania doświadczeń z odczynnikami grupowym oraz odczynnikami dającymi reakcje charakterystyczne dla poszczególnych kationów w obrębie danej grupy. **Doświadczenia należy wykonać z użyciem roztworu zawierającego dany jon i zanotować własne obserwacje (np. kolor osadu) w wykropkowanych miejscach w tabelach lub w tekście.** Pozwoli to w praktyce zobaczyć, jak wygląda pozytywny wynik danej reakcji oraz nabyć niezbędne umiejętności poprawnego wykonania poszczególnych doświadczeń. Takie działanie nazywa się „próbą wstępną” lub „próbą kontrolną”. Jest to bardzo ważna część ćwiczeń, która pozwoli bez problemów wykonać analizę jakościową zadania na zaliczenie, która jest opisana na końcu rozdziału 4.2.

I GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Odczynnikiem grupowym dla kationów grupy I jest **2 mol/l HCl** (2 M HCl). Kationy grupy I: **Ag⁺, Hg₂²⁺ i Pb²⁺** tworzą białe chlorki, które są nierozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonych kwasach.

- Do trzech probówek wlać po ok. 1 ml soli zawierających kationy grupy I. Dodać po kilka kropli 2 M HCl. Wytrącają się białe osady chlorków:

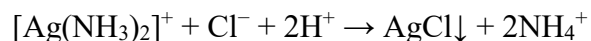


Następnie należy zbadać zachowanie się osadów chlorków w amoniaku o stężeniu 2 mol/l:

- Do niewielkiej porcji osadu **AgCl** dodać 2–3-krotną objętość amoniaku i wytrząsnąć. Osad rozpuszcza się, powstaje kompleksowy jon diaminasrebrowy:



Po dodaniu niewielkiej ilości stężonego HNO₃ osad AgCl wytrąca się ponownie, gdyż powstały związek kompleksowy jest nietrwały w środowisku kwaśnym:



- Do niewielkiej porcji osadu **Hg₂Cl₂** dodać 2–3-krotną objętość amoniaku i wytrząsnąć. Pod wpływem amoniaku osad wytrąconego Hg₂Cl₂ czernieje, ponieważ jon Hg₂²⁺ ulega reakcji dysproporcjonowania (samoutleniania i samoredukcji). Powstaje amidochlorek rtęci (II) (biały osad) i rtęć metaliczna Hg (czarny osad):



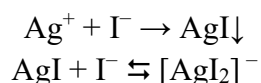
- Do niewielkiej porcji osadu **PbCl₂** dodać 2–3-krotną objętość amoniaku i wytrząsnąć. Osad wytrąconego chlorku nie rozpuszcza się i nie zmienia koloru.

Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy I

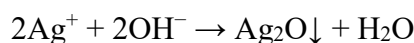
Rozpuszczalność chlorków kationów grupy I w amoniaku można uznać za reakcję charakterystyczną, gdyż zachowanie osadów chlorków srebra (I), rtęci (I) i ołowiu (II) jest swoiste dla badanego kationu. W celu potwierdzenia wyniku analizy najczęściej stosuje się reakcje z jodkiem potasu i wodorotlenkiem sodu (zmiana pH roztworu na zasadowe).

Jony Ag^+

- Do kilku kropli soli srebra (I) dodać kilka kropli jodku potasu. Powstaje osad jodku srebra. UWAGA! Jodek srebra rozpuszcza się w nadmiarze KI, tworząc jon kompleksowy $[\text{AgI}_2]^-$:

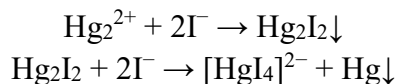


- Do kilku kropli soli srebra (I) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Wytrąca się osad tlenku srebra (I):

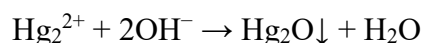


Jony Hg_2^{2+}

- Do kilku kropli soli rtęci (I) dodać kilka kropli jodku potasu. Powstaje osad jodku dirteci (I), który w nadmiarze KI ulega reakcji dysproporcjonowania. Powstaje jon kompleksowy $[\text{HgI}_4]^{2-}$ oraz metaliczna rtęć, w wyniku czego osad ciemnieje:

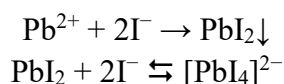


- Do kilku kropli soli rtęci (I) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Wytrąca się osad tlenku rtęci (I):



Jony Pb^{2+}

- Do kilku kropli soli ołowiu (II) dodać kilka kropli jodku potasu. Powstaje osad jodku ołowiu (II). UWAGA! Jodek ołowiu (II) rozpuszcza się w nadmiarze KI, tworząc jon kompleksowy $[\text{PbI}_4]^{2-}$:



- Do kilku kropli soli ołowiu (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Wytrąca się osad wodorotlenku ołowiu (II). UWAGA! Wodorotlenek ołowiu (II), ze względu na właściwości amfoteryczne, rozpuszcza się w nadmiarze mocnej zasady, tworząc anion kompleksowy tetrahydroksoołowian (II):

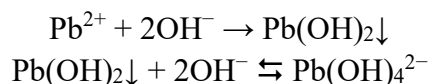
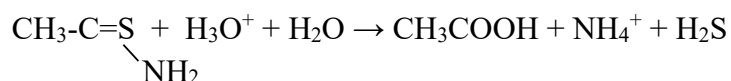


Tabela 4.2. Reakcje kationów grupy I (wpisać kolory osadów w miejsca wykropkowane).

	2 mol/l HCl	KI	NaOH
Ag⁺	biały osad AgCl osad AgI rozpuszczalny w nadmiarze KI osad Ag ₂ O
Hg₂²⁺	biały osad Hg ₂ Cl ₂ osad Hg ₂ I ₂ ciemniejący w nadmiarze KI osad Hg ₂ O
Pb²⁺	biały osad PbCl ₂ osad PbI ₂ rozpuszczalny w nadmiarze KI osad Pb(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze NaOH

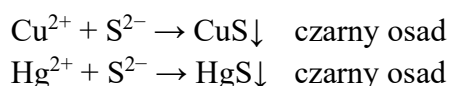
II GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Odczynnikiem grupowym dla kationów grupy II jest **H₂S**. Źródłem siarkowodoru do przeprowadzenia prób jest AKT (amid kwasu tiooctowego, tioacetamid), który w środowisku kwaśnym, w wysokiej temperaturze, ulega hydrolizie do siarkowodoru:



Kationy grupy II: **Cu²⁺** i **Hg²⁺** tworzą siarczki, trudno rozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonych kwasach.

- Do dwóch probówek wlać po ok. 1 ml soli zawierających kationy grupy II, Cu²⁺ i Hg²⁺. Dodać po kilka kropli 2 M HCl i kilka kropli AKT. Probówkę ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej. Powstają czarne osady siarczków:



Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy II

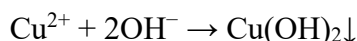
Podobnie jak w przypadku kationów grupy I, do identyfikacji kationu w obrębie grupy II najlepiej użyć roztworów jodku potasu i wodorotlenku sodu. Można też przeprowadzić reakcję z roztworem amoniaku.

Jony Cu^{2+}

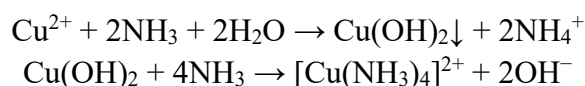
- Do kilku kropli soli miedzi (II) dodać kilka kropli jodku potasu. Powstaje osad jodku miedzi (II), który rozkłada się na jodek miedzi (I) oraz wolny jod:



- Do kilku kropli soli miedzi (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje galaretowaty osad wodorotlenku miedzi (II):

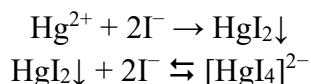


- Do kilku kropli soli miedzi (II) dodać kilka kropli amoniaku. Powstaje osad wodorotlenku miedzi (II). UWAGA! Wodorotlenek miedzi (II) rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku, tworząc kation tetraaminamiedzi (II), co powoduje zmianę barwy:

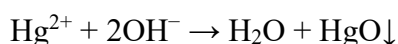


Jony Hg^{2+}

- Do kilku kropli soli rtęci (II) dodać kilka kropli jodku potasu. Powstaje osad jodku rtęci (II), który rozpuszcza się w nadmiarze jodku potasu z wytworzeniem związku kompleksowego tetrajodortęcianu (II):



- Do kilku kropli soli rtęci (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje osad tlenku rtęci (II):



- Do kilku kropli soli rtęci (II) dodać kilka kropli amoniaku. Powstaje osad chlorku amidortęci (II) (jeśli badaną solą jest chlorek rtęci (II)) lub osad azotanu (V) amidooksortęci (II) (jeśli badaną solą jest azotan rtęci (II)). Osady te nie rozpuszczają się w nadmiarze amoniaku:

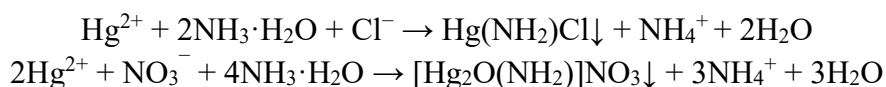


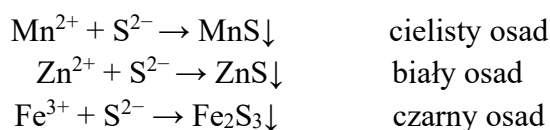
Tabela 4.3. Reakcje kationów grupy II (wpisać kolory osadów w miejsca wykropkowane).

	H₂S (AKT) + HCl ogrzanie	KI	NaOH	NH₃·H₂O
Cu²⁺	czarny osad CuS osad Cu ₂ I ₂ /I ₂, galaretowaty osad Cu(OH) ₂ osad Cu(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze NH ₃ →
Hg²⁺	czarny osad HgS osad HgI ₂ rozpuszczalny w nadmiarze KI → osad HgO osad Hg(NH ₂)Cl lub [Hg ₂ O(NH ₂)]NO ₃

III GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Odczynnikiem grupowym dla kationów grupy III jest siarczek amonu (NH₄)₂S w środowisku zasadowym, które uzyskujemy dzięki dodaniu buforu amonowego (NH₃·H₂O/NH₄Cl). Kationy grupy III: **Mn²⁺**, **Zn²⁺** i **Fe³⁺** tworzą siarczki trudno rozpuszczalne w wodzie, ale dobrze rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach.

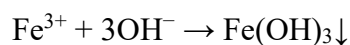
- Do trzech probówek wlać po ok. 1 ml soli zawierających kationy grupy III. Dodać równą objętość buforu amonowego i kilka kropli (NH₄)₂S. Wytrącają się osady siarczków:



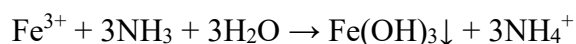
Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy III

Jony Fe³⁺

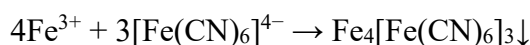
- Do kilku kropli soli żelaza (III) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje galaretowaty osad wodorotlenku żelaza (III):



- Do kilku kropli soli żelaza (III) dodać kilka kropli amoniaku. Powstaje galaretowaty osad wodorotlenku żelaza (III):



- Do kilku kropli soli żelaza (III) dodać kilka kropli heksacyjanożelazianu (II) potasu (żelazocyjanek potasu, $K_4[Fe(CN)_6]$). Powstaje osad heksacyjanożelazianu (II) żelaza (III), tzw. błękitu pruskiego:



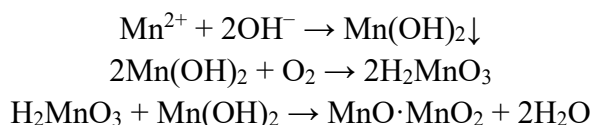
- Do kilku kropli soli żelaza (III) dodać kilka kropli tiocyjanianu amonu (NH_4SCN). Powstaje tiocyjanian żelaza (III), który zabarwia roztwór na charakterystyczny kolor:



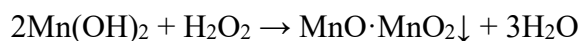
Nadmiar jonów SCN^- powoduje pogłębienie barwy spowodowane stopniowym powstawaniem kompleksów aż do $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

Jony Mn^{2+}

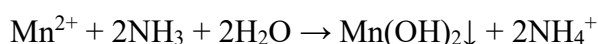
- Do kilku kropli soli manganu (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje osad wodorotlenku manganu (II), stopniowo zmieniający kolor na skutek utleniania:



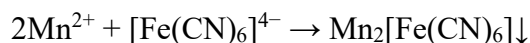
Zmianę koloru osadu można przyspieszyć dodając silniejszy utleniacz np. H_2O_2 :



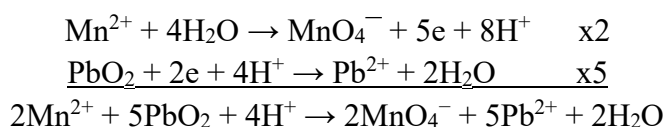
- Do kilku kropli soli manganu (II) dodać kilka kropli amoniaku. Powstaje osad wodorotlenku manganu (II):



- Do kilku kropli soli manganu (II) dodać kilka kropli heksacyjanożelazianu (II) potasu (żelazocyjanek potasu, $K_4[Fe(CN)_6]$). Powstaje osad heksacyjanożelazianu (II) manganu (II):

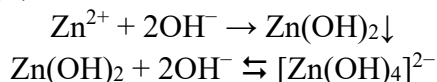


- Reakcja Cruma: Do suchej probówki wsypać niewielką ilość PbO_2 , następnie dodać kilka kropli soli manganu (II) i około 1 ml stężonego HNO_3 . Ostrożnie wymieszać. UWAGA! Probówka robi się gorąca! Po ostudzeniu rozcieńczyć wodą destylowaną i odczekać aż osad opadnie. Silne utleniacze powodują utlenienie bezbarwnego jonu Mn^{2+} (II) do barwnego jonu manganianu (VII):

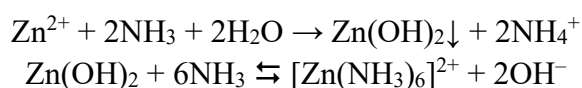


Jony Zn^{2+}

- Do kilku kropli soli cynku (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje osad wodorotlenku cynku (II). UWAGA! Wodorotlenek cynku, ze względu na właściwości amfoteryczne, rozpuszcza się w nadmiarze mocnej zasady. Powstaje tetrahydroksocynkan (II):



- Do kilku kropli soli cynku (II) dodać kilka kropli amoniaku. Powstaje osad wodorotlenku cynku (II). UWAGA! Wodorotlenek cynku rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z wytworzeniem związku kompleksowego heksaaminocynku (II):



- Do kilku kropli soli cynku (II) dodać kilka kropli heksacyjanożelazianu (II) potasu (żelazocyjanek potasu, $K_4[Fe(CN)_6]$). Powstaje galaretowaty osad heksacyjanożelazianu (II) cynku (II):

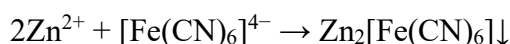


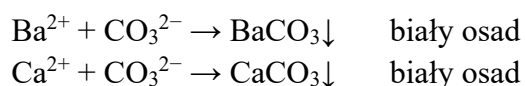
Tabela 4.4. Reakcje kationów grupy III (wpisać kolory osadów w miejsca wykropkowane).

	$(NH_4)_2S$ + bufor amonyowy	NaOH	$NH_3 \cdot H_2O$	$K_4[Fe(CN)_6]$	inne
Fe^{3+}	czarny osad Fe_2S_3, galaretowaty osad $Fe(OH)_3$, galaretowaty osad $Fe(OH)_3$ osad $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	+ NH_4SCN : barwa roztworu $Fe(SCN)_3$
Mn^{2+}	cielisty osad MnS, ciemniejszy osad $Mn(OH)_2$, ciemniejszy osad $Mn(OH)_2$ osad $Mn_2[Fe(CN)_6]$	reakcja Cruma: barwa roztworu MnO_4^{-}
Zn^{2+}	biały osad ZnS osad $Zn(OH)_2$ rozpuszczalny w nadmiarze NaOH osad $Zn(OH)_2$ rozpuszczalny w nadmiarze NH_3, galaretowaty osad $Zn_2[Fe(CN)_6]$	

IV GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Odczynnikiem grupowym dla kationów grupy IV: Ca^{2+} i Ba^{2+} jest węglan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w środowisku lekko zasadowym (bufor amonowy). Kationy grupy IV tworzą trudno rozpuszczalne w wodzie węglany.

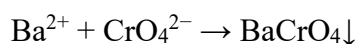
- Do dwóch probówek wlać po ok. 1 ml soli zawierających kationy grupy IV. Dodać kilka kropli buforu amonowego i kilka kropli $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Wytrącają się białe osady węglanów:



Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy IV

Odróżnienie jonów Ba^{2+} i Ca^{2+}

- Do probówki wlać ok. 1 ml soli zawierającej jony Ba^{2+} lub Ca^{2+} i dodać kilka kropli roztworu K_2CrO_4 . W probówce zawierającej sól baru wytrąca się osad chromianu baru:



W probówce zawierającej sól wapnia osad nie powstaje, ponieważ chromian wapnia jest dobrze rozpuszczalny w roztworach wodnych.

- Wykonać próbę płomieniową wg. instrukcji w rozdziale 4.1. Sole baru barwią płomień palnika na kolor zielony; sole wapnia barwią płomień palnika na kolor ceglastoczerwony.

Tabela 4.5. Reakcje kationów grupy IV (wpisać kolory osadów)

	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + bufor amonowy	K_2CrO_4	barwa płomienia
Ba^{2+}	biały osad BaCO_3 osad BaCrO_4	zielony
Ca^{2+}	biały osad CaCO_3	–	ceglastoczerwony

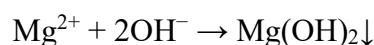
V GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Kationy grupy V: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i NH_4^+ nie wytrącają się w reakcji z żadnym z poprzednich odczynników grupowych, ponieważ ich chlorki, siarczki i węglany są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Inne sole kationów tej grupy są w większości również dobrze rozpuszczalne, dlatego kationy grupy V nie mają odczynnika grupowego.

Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy V

Jony Mg^{2+}

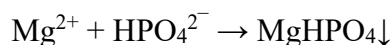
- Do kilku kropli soli magnezu (II) dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Powstaje galaretowaty osad wodorotlenku magnezu (II):



- Do kilku kropli soli magnezu (II) dodać kilka kropli buforu amonowego oraz kilka kropli wodorooortofosforanu (V) sodu (Na_2HPO_4). Powstaje krystaliczny osad ortofosforanu magnezowo–amonowego:

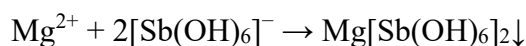


Z obojętnych roztworów, przy braku jonów amonowych, wytrąca się biały, kłaczkowaty osad wodorofosforanu magnezu:



UWAGA! Pozostałe kationy grupy V nie reagują z anionem wodorofosforanowym.

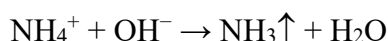
- Do kilku kropli soli magnezu (II) dodać kilka kropli KOH i kilka kropli sześćohydroksyantymonianu (V) potasu $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Powstaje drobnokrystaliczny osad sześćohydroksyantymonianu (V) magnezu:



UWAGA! Osad trudno się wytrąca. W celu przyspieszenia reakcji należy pocierać bagietką o wewnętrzną ściankę probówki (patrz rozdział 4.1.).

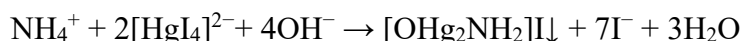
Jony NH_4^+

- Do kilku kropli soli amonowej dodać kilka kropli mocnej zasady np. NaOH. Probówkę lekko ogrzać w płomieniu palnika, energicznie mieszając. Jony amonowe przechodzą w amoniak, który przy ogrzewaniu ulatnia się:



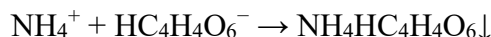
Obecność amoniaku można wykryć na podstawie charakterystycznego zapachu (UWAGA! zapach oceniamy nagarniając dłonią powietrze znad probówki) lub na podstawie zmiany barwy zwilżonego papierka lakmusowego umieszczonego nad wylotem probówki. UWAGA! Nie dotykać papierkiem do wylotu probówki!

- Do kilku kropli soli amonowej dodać kilka kropli NaOH i kilka kropli odczynnika Nesslera (zasadowy roztwór tetrajodortęcianu (II) potasu, K_2HgI_4). Powstaje osad jodku tlenoaminortęciowego:



UWAGA! Wykonać próbę z odczynnikiem Nesslera również dla soli magnezu (II), ponieważ na podstawie tej reakcji można łatwo pomylić kationy NH_4^+ i Mg^{2+} . Sole magnezu (II) mogą dawać pozornie pozytywny wynik tej reakcji, ponieważ jony Mg^{2+} wytrącają się w postaci galaretowatego osadu $Mg(OH)_2$, zabarwionego przez odczynnik Nesslera.

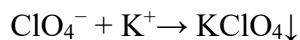
- Do kilku kropli soli amonowej dodać kilka kropli wodorowinianu sodu $NaHC_4H_4O_6$. Powstaje drobnokrystaliczny osad wodorowinianu amonu:



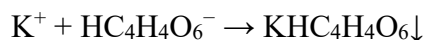
UWAGA! Osad trudno się wytrąca. W celu przyspieszenia reakcji należy pocierać bagietką wewnętrzną ściankę probówki (patrz rozdział 4.1.).

Jony K^+

- Do kilku kropli soli potasowej dodać kilka kropli kwasu chlorowego (VII) (kwas nadchlorowy, $HClO_4$). Powstaje krystaliczny osad chloranu (VII) potasu:



- Do kilku kropli soli potasowej dodać kilka kropli wodorowinianu sodu $NaHC_4H_4O_6$. Powstaje drobnokrystaliczny osad wodorowinianu potasu:



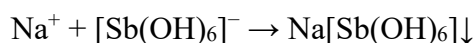
UWAGA! Osad trudno się wytrąca. W celu przyspieszenia reakcji należy pocierać bagietką wewnętrzną ściankę probówki (patrz rozdział 4.1.).

- Wykonać próbę płomieniową wg. instrukcji w rozdziale 4.1. Sole potasu barwią płomień na kolor fioletowy. Zabarwienie nie jest intensywne, obserwuje się krótkotrwałe różowo-fioletowe błyski.

Jony Na⁺

Bardzo mała liczba reakcji specyficznych dla jonów sodu spowodowana jest dobrą rozpuszczalnością w wodzie soli sodu. Dlatego najłatwiej wykryć jony Na⁺ metodą eliminacji. Jeżeli reakcje charakterystyczne nie wykażą obecności innych jonów grupy V, a obserwuje się barwienie płomienia na kolor żółty, wówczas można przypuszczać, że w roztworze są obecne jony Na⁺.

- Do kilku kropli soli sodu dodać kilka kropli KOH i kilka kropli sześćohydroksyantymonianu (V) potasu K[Sb(OH)₆]. Powstaje biały, drobnokrystaliczny osad sześćohydroksyantymonianu (V) sodu:



UWAGA! Osad trudno się wytrąca. W celu przyspieszenia reakcji należy pocierać bagietką o wewnętrzną ściankę probówki (patrz rozdział 4.1.).

- Wykonać próbę płomieniową wg. instrukcji w rozdziale 4.1. Sole sodu barwią płomień palnika na kolor żółty.

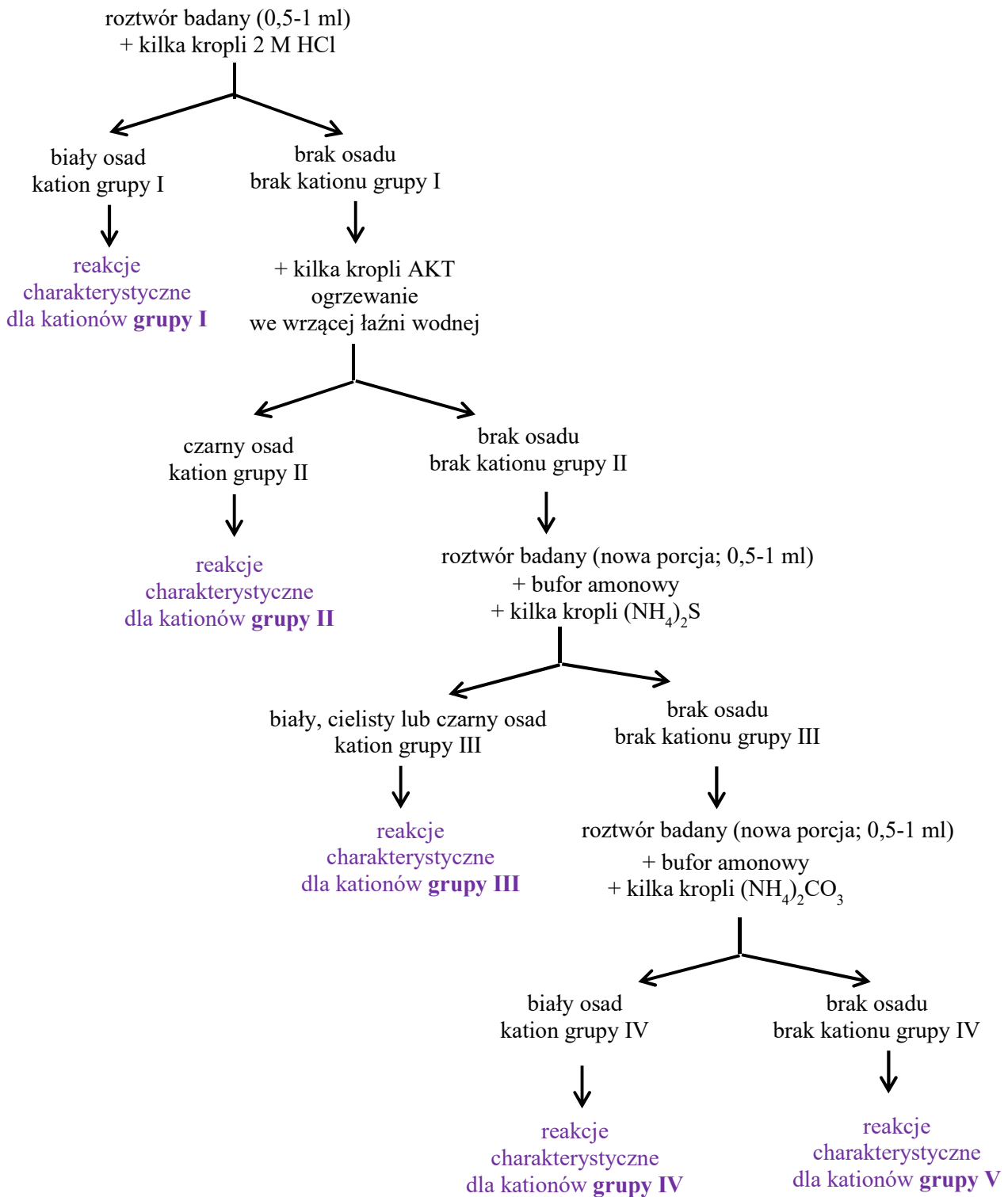
Tabela 4.6. Reakcje kationów grupy V (wpisać kolory osadów)

	NaOH	Na ₂ HPO ₄ + NH ₃	Odczynnik Nesslera K ₂ HgI ₄	NaHC ₄ H ₄ O ₆	K[Sb(OH) ₆]	HClO ₄	barwa płomienia
Mg ²⁺, galaretowaty osad Mg(OH) ₂, krystaliczny osad MgNH ₄ PO ₄, galaretowaty osad Mg(OH) ₂	—, drobnokrystaliczny osad Mg[Sb(OH) ₆] ₂	—	—
NH ₄ ⁺	zapach amoniaku po podgrzaniu	— osad [OHg ₂ NH ₂]I, drobnokrystaliczny osad NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆	—	—	—
K ⁺	—	—	—, drobnokrystaliczny osad KHC ₄ H ₄ O ₆	—, krystaliczny osad KClO ₄	fioletowy
Na ⁺	—	—	—	—, drobnokrystaliczny osad Na[Sb(OH) ₆]	—	żółty

ZADANIE

Analiza jakościowa roztworu zawierającego nieznaną kation

1. Ustalić przynależność kationu do grupy analitycznej. UWAGA! Właściwe przyporządkowanie do grupy analitycznej jest kluczowe dla poprawnej identyfikacji kationu. Analizę grupową zawsze zaczynamy od odczynnika grupowego dla grupy I, następnie odczynniki grupowe stosujemy w ściśle określonej kolejności, według numeru grupy.
 - Niewielką porcję (0,5–1 ml) zadania przelać do czystej probówki. Dodać kilka kropli 2 M HCl. Wytrącenie białego osadu oznacza obecność kationu z grupy I i konieczność identyfikacji kationu w obrębie tej grupy.
 - Brak osadu oznacza, że kation obecny w roztworze należy do dalszej grupy. W tym przypadku, do probówki już zawierającej zadanie i 2 M HCl dodać kilka kropli AKT i ogrzać we wrzącej łaźni wodnej. Powstanie czarnego (brunatnego) osadu oznacza obecność kationu grupy II i rozpoczęcie identyfikacji kationu z tej grupy.
 - Brak osadu oznacza, że kation obecny w roztworze należy do dalszej grupy. Do nowej, niewielkiej porcji zadania dodać równą objętość buforu amonowego i kilka kropli $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Wytrącenie białego, cielistego lub czarnego osadu oznacza obecność kationu z grupy III i rozpoczęcie analizy w obrębie tej grupy.
 - Brak osadu oznacza, że kation obecny w roztworze należy do dalszej grupy. Do nowej, niewielkiej porcji zadania dodać równą objętość buforu amonowego i kilka kropli $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Wytrącenie białego osadu oznacza obecność kationu z grupy IV. Brak osadu oznacza obecność kationu z grupy V.
2. Na podstawie reakcji charakterystycznych można ustalić, który kation z danej grupy znajduje się w roztworze. UWAGA! Przeprowadzając odpowiednie reakcje można potwierdzić ale też, w przypadku negatywnego wyniku reakcji, wykluczyć obecność kationu. Jeżeli pojawią się wątpliwości, można równolegle wykonać analizę próbek, które sami przygotowujemy (tak jak w próbach wstępnych) i które będą zawierały kationy, między którymi nie potrafimy dokonać wyboru.
3. Przeprowadzoną analizę należy przedstawić w postaci sprawozdania (tabele na końcu skryptu do wydrukowania). Pod tabelą napisać jonowo równania tych reakcji, dla których otrzymano pozytywny wynik (powstał osad, zmienił się kolor roztworu).
Przykładowe wpisy w tabeli sprawozdania: 1. czynność: dodanie 2M HCl; obserwacja: brak osadu; wniosek: brak kationu gr. I; 2. czynność: reakcja Cruma; obserwacja: roztwór zabarwia się na kolor fioletowy; wniosek: obecność jonu manganu, itd.



Ryc. 4.1. Schemat systematycznej analizy kationów.

4.3. ANALIZA ANIONÓW

Dla celów analizy systematycznej aniony podzielono na 6 grup analitycznych na podstawie wytrącania bądź niewytrącania się osadów w reakcjach anionów z jonami Ag^+ i Ba^{2+} oraz rozpuszczalności wytrąconych osadów soli srebrowych i barowych w rozcieńczonym kwasie azotowym (V). Ustalenie przynależności do grupy analitycznej jest pierwszym etapem analizy, po którym następuje analiza w obrębie grupy za pomocą reakcji charakterystycznych.

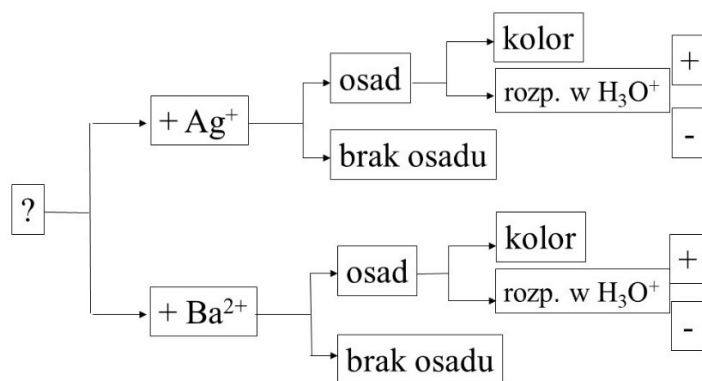
Tabela 4.7. Podział anionów na grupy analityczne.

Grupa	Aniony	Ag^+	Ba^{2+}
I	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	biały lub żółty osad nierozpuszczalny w 2 M HNO_3	–
II	CH_3COO^-	biały osad rozpuszczalny w 2 M HNO_3	–
III	CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	biały osad rozpuszczalny w 2 M HNO_3	biały osad rozpuszczalny w 2 M HNO_3
IV	HPO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	barwny osad rozpuszczalny w 2 M HNO_3	biały osad rozpuszczalny w 2 M HNO_3
V	NO_3^-	–	–
VI	SO_4^{2-}	–	biały osad nierozpuszczalny w 2 M HNO_3

Aby poprawnie wykonać identyfikację anionu w zadaniu należy najpierw wykonać wszystkie wymienione reakcje wstępne oraz poczynić odpowiednie obserwacje.

REAKCJE Z SOLAMI SREBRA I BARU

- Do dwóch probówek wlać po ok. 0,5–1 ml soli zawierającej badany anion. Do jednej z probówek dodać równą objętość AgNO_3 , do drugiej dodać równą objętość $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Zaobserwować, czy wytrącił się osad i jaki jest jego kolor. Jeśli powstał osad, niewielką jego część przenieść (przebrać) do nowej probówki, dodać 2–3 krotną objętość 2 M HNO_3 i dobrze wymieszać. Zaobserwować, czy osad się rozpuścił. Zanotować obserwacje. Po zbadaniu wszystkich anionów w reakcjach z jonami srebrowymi i barowymi, przeprowadzić reakcje charakterystyczne dla poszczególnych anionów.

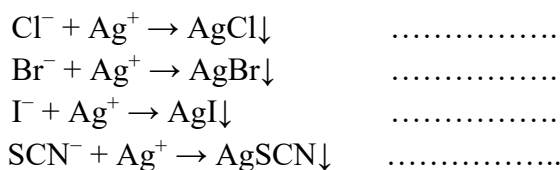


Ryc. 4.2. Ustalanie grupy analitycznej poprzedzające reakcje charakterystyczne w obrębie grupy w celu identyfikacji anionu.

I GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

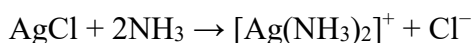
Aniony grupy I: Cl^- , Br^- , I^- i SCN^- tworzą z AgNO_3 białe lub żółte osady (wpisać kolor w miejsca wykropkowane), nierozpuszczalne w 2 M HNO_3 . W reakcji z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nie powstają osady.



Reakcje charakterystyczne dla anionów grupy I

Jony Cl^-

- Do niewielkiej porcji osadu AgCl dodać kilka kropli amoniaku. Ostrożnie wymieszać. Osad rozpuszcza się:



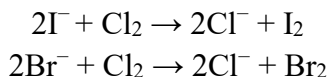
Następnie dodać kilka kropli stężonego HNO_3 , osad wytrąca się ponownie (w postaci zmętnienia):



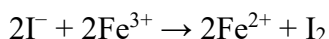
Jony I^- i jony Br^-

- W celu odróżnienia jonów I^- i Br^- używamy wody chlorowej, czyli wody nasyconej gazowym chlorem. Do kilku kropli soli zawierającej jodek lub bromek dodać około 1–2 ml wody chlorowej i 1–2 ml chloroformu. Powstają dwie fazy: faza wodna i faza organiczna. Produkty reakcji utlenienia I_2 i Br_2 dobrze rozpuszczają się w chloroformie.

W celu ekstrakcji produktów do fazy organicznej (chloroformowej) zawartość próbówki należy dobrze wytrząsnąć. Po ponownym rozdzieleniu się faz obserwujemy barwę warstwy chloroformowej, jeżeli obecny był bromek lub, jeżeli obecny był jodek:

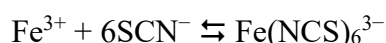


- Do kilku kropli dowolnego jodku dodać kilka kropli chlorku żelaza (III). Powstaje jod cząsteczkowy, który zabarwia roztwór na kolor (nie powstaje osad):



Jony SCN^-

- Do kilku kropli soli tiocyjanianowej (potocznie rodanek) dodać kilka kropli chlorku żelaza (III). Powstaje rozpuszczalny w wodzie kompleks heksaizotiocyanianożelazian (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, który zabarwia roztwór na kolor (nie powstaje osad):

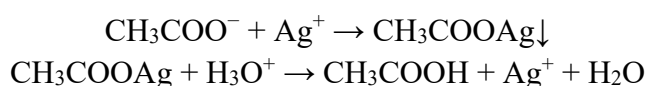


Anion łączy się z jonem żelaza przez atom azotu, czyli przybiera formę izotiocyanianu.

II GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

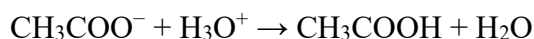
Anion grupy II CH_3COO^- tworzy z AgNO_3 biały osad, rozpuszczalny w 2 M HNO_3 . W reakcji z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nie powstaje osad.



UWAGA! Osad octanu srebra trudno się wytrąca, jeśli roztwór jest zbyt rozcieńczony. W celu przyśpieszenia reakcji należy pocierać bagietką o wewnętrzną ściankę próbówki (patrz rozdział 4.1.). UWAGA! Ponieważ osad octanu srebra trudno się wytrąca, a octan baru nie tworzy osadu, bardzo łatwo pomylić anion octanowy z należącym do grupy V anionem azotanowym (V).

Reakcja charakterystyczna dla anionu CH_3COO^-

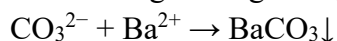
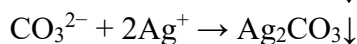
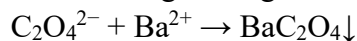
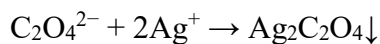
- Do kilku kropli soli octanowej dodać kilka kropli 2 M HNO_3 lub 2 M HCl . Probówkę lekko ogrzać w płomieniu palnika, energicznie mieszając. Powstaje kwas octowy, którego obecność można wykryć na podstawie charakterystycznego zapachu (UWAGA! zapach oceniamy nagarniając dłonią powietrze znad próbówki):



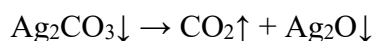
III GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

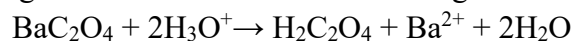
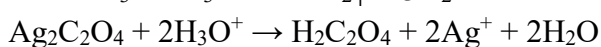
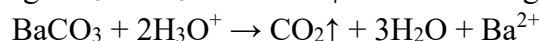
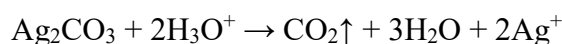
Aniony grupy III: CO_3^{2-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ tworzą białe osady zarówno z AgNO_3 jak i z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.



Biały osad węglanu srebra bardzo szybko żółknie i brązowieje wskutek rozkładu (czasem zaraz po wytrąceniu, czasem dopiero po ogrzaniu) do brunatnego Ag_2O . Pozwala to na odróżnienie węglanu srebra od szczawianu srebra:



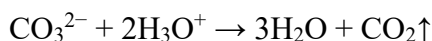
Węglan srebra (oraz powstający w wyniku jego rozkładu tlenek srebra) i węglan baru oraz szczawian srebra i szczawian baru rozpuszczają się w 2 M HNO_3 :



Reakcje charakterystyczne dla anionów grupy III

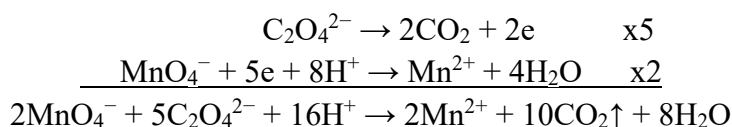
Jony CO_3^{2-}

- Do 1–2 ml soli węglanowej dodawać kroplami 2 M HNO_3 . W trakcie wkraplania kwasu obserwować roztwór w probówce. Wydzielają się pęcherzyki dwutlenku węgla:



Jony $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

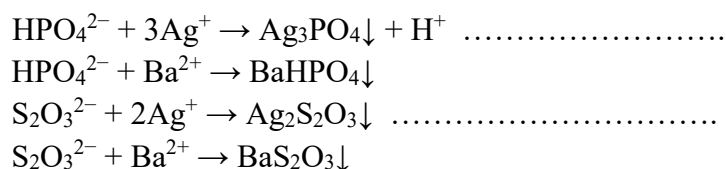
- Do 1–2 ml soli szczawianowej dodać kilka kropli manganianu (VII) potasu (KMnO_4) i kilka kropli stężonego H_2SO_4 . Probówkę lekko ogrzać w płomieniu palnika, energicznie mieszając. Roztwór ulega odbarwieniu w wyniku redukcji manganu przez jony szczawianowe:



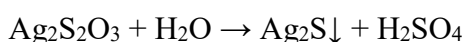
IV GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

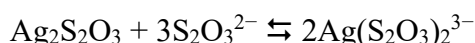
Aniony grupy IV: HPO_4^{2-} i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tworzą barwne osady z AgNO_3 i białe osady z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$:



Osad tiosiarczynu srebra jest początkowo biały, ale szybko żółknie i czernieje w wyniku przekształcenia w czarny osad siarczku srebra Ag_2S i kwas siarkowy (VI). Jest to reakcja bardzo charakterystyczna dla tiosiarczynu srebra:

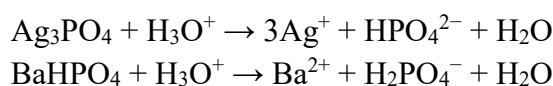


UWAGA! Osad tiosiarczynu srebra, jak inne trudno rozpuszczalne sole srebra, rozpuszcza się w nadmiarze tiosiarczynu, tworząc bis(tiosiarczyno)srebrzan (I):



dlatego w celu wytrącenia osadu należy dodać odpowiednio dużo AgNO_3 .

Osady fosforanu srebra i fosforanu baru łatwo rozpuszczają się w 2 M HNO_3 :



UWAGA! Osady tiosiarczynu srebra i baru rozpuszczają się w 2 M HNO_3 , jednak po kilku sekundach roztwór zaczyna mętnieć i pojawia się żółty osad siarki koloidalnej. Jeśli tiosiarczynu srebra przekształcił się w siarczek srebra, czarny osad może nie ulec rozpuszczeniu.

Reakcje charakterystyczne dla anionów grupy IV

Jony HPO_4^{2-}

- Do próbki dodać po 5 kropli NH_4Cl , NH_3 i MgCl_2 . Wymieszać i dodać kilka kropli soli wodorofosforanowej. Wytrąca się, krystaliczny osad fosforanu (V) magnezowoamonowego:

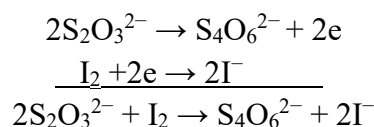


Jony $S_2O_3^{2-}$

- Do kilku kropli soli zawierającej anion tiosiarczanowy dodać kilka kropli 2 M HNO_3 . Roztwór zaczyna mętnieć i powstaje osad siarki:



- Do kilku kropli soli zawierającej anion tiosiarczanowy dodać kilka kropli roztworu I_2 w jodku potasu. Zanika brunatne zabarwienie roztworu, ponieważ I_2 ulega redukcji do I^- przy jednoczesnym utlenieniu tiosiarczanu do czterotianianu:



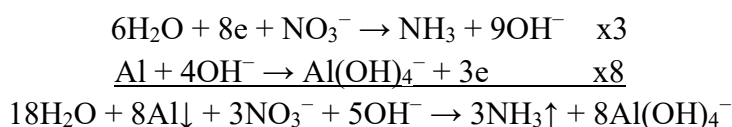
V GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

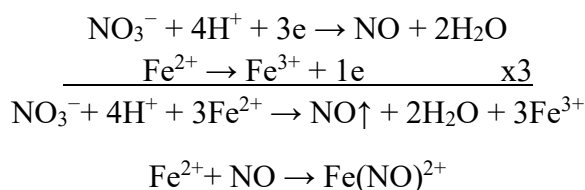
Anion grupy V, NO_3^- w reakcji z $AgNO_3$ i $Ba(NO_3)_2$ nie tworzy osadów.

Reakcje charakterystyczne dla anionu NO_3^-

- Do kilku kropli soli azotanowej dodać kilka kropli 6 M KOH i odrobinę sproszkowanego glinu lub kilka skrawków folii aluminiowej. Probówkę ogrzewać w płomieniu palnika, energicznie mieszając doprowadzić do wrzenia. Jony NO_3^- redukują się do amoniaku, którego obecność można wykryć na podstawie charakterystycznego zapachu (UWAGA! zapach oceniamy nagarniając dłonią powietrze znad próbówki):



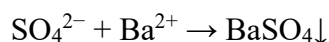
- **Próba obrączkowa:** Niewielką ilość kryształków $FeSO_4$ rozpuścić w 1 ml wody destylowanej. Tak sporządzony, nasycony roztwór $FeSO_4$ przelać do nowej próbówki i dodać 0,5–1 ml soli azotanowej. Dobrze wymieszać i „podwarstwzić” roztwór stężonym kwasem siarkowym (VI), tzn. do pochylonej próbówki, po ściance wlać powoli niewielką ilość stężonego H_2SO_4 . Stężony kwas o gęstości większej niż roztwór soli powinien znaleźć się na dnie próbówki. Należy uważać, aby nie zmieszać roztworów, tak by pomiędzy kwasem a próbką była wyraźna granica. Jony żelaza (II) w obecności stężonego H_2SO_4 powodują redukcję jonu NO_3^- do tlenku azotu (II), który z nadmiarem jonów żelaza (II) tworzy jon kompleksowy $Fe(NO)^{2+}$ o ciemnym zabarwieniu. Jest on widoczny w postaci cienkiej „obrączki” w miejscu zetknięcia obu roztworów:



VI GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Reakcje z solami srebra i baru

Anion grupy VI, SO_4^{2-} nie tworzy osadów z AgNO_3 . W reakcji z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ powstaje biały osad, nierozpuszczalny w 2 M HNO_3 :



Przyporządkowanie anionu do grupy VI jest równoznaczne z wykryciem jonów SO_4^{2-} . Nie przeprowadzamy dodatkowych reakcji charakterystycznych.

ZADANIE

Analiza jakościowa roztworu zawierającego nieznaną anion

1. Ustalić przynależność anionu do grupy analitycznej. UWAGA! Właściwe przyporządkowanie do grupy analitycznej jest kluczowe dla poprawnej identyfikacji anionu.
 - Dwie niewielkie porcje (po 0,5–1 ml) zadania przelać do 2 czystych probówek. Do jednej z probówek dodać równą objętość AgNO_3 , do drugiej dodać równą objętość $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Zaobserwować, w której probówce wytrącił się osad i jaki jest jego kolor.
 - Jeżeli powstał osad, niewielką jego część przenieść (przelać) do nowej probówki, dodać 2–3 krotną objętość 2 M HNO_3 i dobrze wymieszać. Zaobserwować, czy osad się rozpuścił.
 - Na podstawie obserwacji przyporządkować anion do grupy analitycznej.
2. Za pomocą reakcji charakterystycznych ustalić, który anion z ustalonej grupy analitycznej znajduje się w zadaniu. Jeżeli w grupie jest jeden anion również należy wykonać reakcje charakterystyczne, aby potwierdzić jego obecność. UWAGA! Przeprowadzając odpowiednie reakcje można potwierdzić, ale też wykluczyć obecność anionu.
3. Czynności, obserwacje i wnioski płynące z poszczególnych etapów analizy wpisać do uprzednio wydrukowanej tabeli sprawozdania. Pod tabelą napisać jonowo równania tych reakcji, dla których otrzymano pozytywny wynik (powstał osad, zmienił się kolor roztworu).

ZADANIE

Analiza jakościowa roztworu zawierającego nieznaną sól

Analizę soli, zarówno w roztworze jak i w postaci stałej, należy rozpocząć od zbadania jej właściwości fizycznych. Barwa roztworu i kryształów może świadczyć o obecności określonych kationów. Barwa niebieska roztworu sugeruje obecność kationu Cu^{2+} , natomiast żółta – Fe^{3+} . Kryształy soli miedzi (II) są niebieskie lub zielone, kryształy soli manganu (II) mają barwę bladnoróżową, kryształy soli żelaza (III) mogą być żółte, żółto-brązowe lub prawie czarne. Barwę żółtą mogą mieć także niektóre sole rtęci (II). Z kolei obecność anionu octanowego lub kationu amonowego można rozpoznać po charakterystycznym zapachu soli. Należy jednak pamiętać, że poczynione obserwacje są jedynie wstępem do analizy i wnioski wyciągnięte na ich podstawie wymagają potwierdzenia w toku analizy chemicznej.

Jeśli analizowana sól jest w postaci kryształów, połowę otrzymanej soli przesypać do czystej próbówki i uzupełnić wodą destylowaną do ok. 8/10 objętości próbówki. Następnie dobrze wymieszać. Otrzymany roztwór jest gotowy do analizy.

Analizę soli należy rozpocząć od wykrycia anionu według procedury opisanej w rozdziale 4.3. Następnie należy skorzystać z tabeli rozpuszczalności zamieszczonej na końcu rozdziału (Tabela 4.8.). Do analizy studenci dostają tylko sole dobrze rozpuszczalne, więc wykrycie pewnych anionów wyklucza obecność niektórych kationów w roztworze i ułatwia analizę, np. jeśli wykryty anion to SCN^- , wówczas wykonanie prób na obecność kationów I i II grupy jest niewłaściwe, ponieważ kationy tych grup nie mogą być obecne w roztworze, a uzyskane wyniki mogą prowadzić do błędnych wniosków.

Następnie, uwzględniając wnioski z tabeli rozpuszczalności (Tabela 4.8.), należy przeprowadzić analizę w celu wykrycia kationu, według procedury opisanej w rozdziale 4.2.

Czynności, obserwacje i wnioski płynące z poszczególnych etapów analizy wpisać do uprzednio wydrukowanej tabeli sprawozdania. Pod tabelą napisać jonowo równania tych reakcji, dla których otrzymano pozytywny wynik (powstał osad, zmienił się kolor roztworu).

Tabela 4.8. Tabela rozpuszczalności wybranych soli w wodzie.

Grupa	Grupa	I			II		III			IV		V			
	Kation Anion	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺
I	Cl ⁻	■	■	■											
	Br ⁻	■	■	■		■									
	I ⁻	■	■	■	■	■	■								
	SCN ⁻	■	■	■	■	■									
II	CH ₃ COO ⁻	■	■												
III	CO ₃ ²⁻	■	■					■	■	■	■				
	C ₂ O ₄ ²⁻	■	■					■	■	■	■				
IV	HPO ₄ ²⁻	■	■					■	■	■	■				
	S ₂ O ₃ ²⁻	■	■					■	■	■	■				
V	NO ₃ ⁻														
VI	SO ₄ ²⁻		■	■						■	■				

■	sól trudno rozpuszczalna
■	sól dobrze rozpuszczalna
■	sól nie wytrąca się z roztworów rozcieńczonych
■	sól nie istnieje w roztworach wodnych z powodu zachodzących reakcji

W analizie jakościowej można oznaczyć ok. 60 jonów. Na ćwiczenia wybrano kationy i aniony istotne dla funkcjonowania organizmu oraz szkodliwe dla człowieka.

Jony istotne dla funkcjonowania organizmu. Kation **sodu** odpowiada za gospodarkę wodną organizmu i prawidłowe ciśnienie krwi. Nieprawidłowe stężenie Na⁺ prowadzi do zaburzeń funkcjonowania układu nerwowego i mięśniowego. Kation **potasu** uczestniczy w przewodzeniu impulsów nerwowych oraz w procesie skurczu mięśni, w tym mięśnia sercowego. Kationy **sodu** i **potasu** oraz aniony **chlorkowe** odpowiadają za utrzymanie potencjału błony komórkowej. W neuronach, zmiana rozmieszczenia tych jonów po obu stronach błony prowadzi do powstania potencjału czynnościowego i przeniesienia impulsu nerwowego. Jony **wapnia** wchodzi w skład hydroksyapatytu, głównego budulca kości. W surowicy uczestniczą w aktywacji zymogenów w procesie krzepnięcia krwi. Biorą również udział w przewodnictwie nerwowym i skurczu mięśni. Zaburzenia poziomu Ca²⁺ w surowicy prowadzą do nieprawidłowej pracy nerek, serca, mięśni, zaburzeń widzenia i utraty świadomości. Jony **magnezu** są budulcem kości, składnikami enzymów oraz biorą udział w procesie krzepnięcia krwi i skurczu mięśnia sercowego. Mg²⁺ reguluje aktywność parathormonu. Nieodpowiedni poziom Mg²⁺ powoduje zaburzenia rytmu serca, osłabienie

mięśni i zaburzenia ciśnienia krwi. Anion **wodorofosforanowy** wchodzi w skład układu buforowego komórek ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) oraz, obok buforu wodorowęglanowego, odpowiada za równowagę kwasowo-zasadową osocza. Jony **żelaza** są dostarczane do organizmu w diecie, głównie w postaci słabo biodostępnego Fe^{3+} , który jest redukowany w jelicie do Fe^{2+} . Jony żelaza są składnikami hemoglobiny i mioglobiny oraz wielu enzymów, np. cytochromów b i c, katalazy i peroksydazy glutationowej. Niedobory żelaza prowadzą do niedokrwistości i upośledzenia czynności wielu tkanek. Kation **miedzi** bierze udział w przesyłaniu impulsów nerwowych oraz wchodzi w skład enzymów biorących udział w syntezie hemu i białek strukturalnych. Objawami niedoboru miedzi są: niedokrwistość, zaburzenia funkcji układu nerwowego i łamliwość kości. Kationy **manganu** i **cynku** są koenzymami enzymów uczestniczących w biosyntezie białek, metabolizmie białek, lipidów i węglowodanów, oddychaniu komórkowym oraz ochronie organizmu przed wolnymi rodnikami. Niedobory Mn^{2+} powodują zaburzenia w układzie kostnym, nerwowym i niedokrwistość. Zn^{2+} reguluje pracę układu rozrodczego, oddechowego, narządów zmysłów oraz funkcjonowanie skóry i błon śluzowych. Zn^{2+} jest antagonistą kadmu i ołowiu, dlatego spełnia rolę ochronną w przypadkach zatrucia tymi metalami. **Jod** wchodzi w skład hormonów wydzielanych przez tarczycę (tyroksyny i trójiodotyroniny). Niedobory jodu u dzieci prowadzą do nieprawidłowego rozwoju, a u dorosłych do powiększenia tarczycy (tzw. wola) i upośledzenia funkcji wielu narządów.

Jony w medycynie i farmacji. Sole **srebra** np. azotan srebra lub sól srebrowa sulfatazolu są stosowane w celach dezynfekcyjnych, np. w przypadku oparzeń. **Tiosiarczan** sodu jest stosowany w leczeniu zatrucia cyjankiem i jodem, a zewnętrznie w leczeniu chorób grzybiczych skóry. **Chlorek sodu** jest składnikiem płynów izotonicznych, zaś bufony zawierające aniony **wodorofosforanowy** lub **octanowy** są wykorzystywane w okulistyce. **Chlorki** i **bromki** (benzalkoniowe i benzododecyniowe) znajdują zastosowanie jako środki konserwujące w lekach. **Chlorek amonu** ma właściwości wykrztuśne, wspomagając działanie gwajakosulfonianu potasu.

Jony szkodliwe dla organizmu. Jon **szczawianowy** powstaje głównie w procesach metabolicznych (np. jest produktem metabolizmu witaminy C), a tylko około 1/3 pochodzi z diety. Anion szczawianowy wraz z kationem **wapnia** tworzą trudno rozpuszczalną sól, której kryształy prowadzą do powstawania kamieni nerkowych. Podczas, gdy siarczan **baru** jest stosowany jako kontrast w badaniach rentgenowskich i tomografii komputerowej, inne sole baru powodują zaburzenia żołądkowo-jelitowe, osłabienie odruchów głębokich, postępujące porażenie mięśni, niewydolność nerek i krążenia. Jony **ołowiu** są wchłaniane głównie drogą oddechową i pokarmową. Ostre zatrucia ołowiem powodują niewydolność nerek i wątroby oraz uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego. Pb^{2+} jest szczególnie niebezpieczny w okresie prenatalnym, ponieważ hemoglobina płodowa ma większe powinowactwo do Pb^{2+} niż hemoglobina osób dorosłych. Wysoce toksyczny jon **amonowy** powstający w organizmie w wyniku przemian metabolicznych, ulega szybkiemu przekształceniu w mocznik. Związki **rtęci** działają toksycznie na układ nerwowy, krążenia, dokrewny, szkieletowy, moczowy, płciowy oraz immunologiczny. Ostre zatrucia rtęcią skutkują zapaleniem przewodu pokarmowego i ostrą niewydolnością nerek. Rtęć łatwo przenika przez barierę krew-mózg.

5. ANALIZA ILOŚCIOWA

Analiza jakościowa pozwala na ustalenie składu chemicznego badanej mieszaniny, natomiast celem analizy ilościowej jest określenie ilości/stężenia poszczególnych składników w danej mieszaninie. Jedną z najstarszych metod analizy ilościowej jest analiza miareczkowa (objętościowa). Jest to metoda polegająca na oznaczeniu ilości substancji w roztworze lub stężenia roztworu za pomocą roztworu mianowanego (titranta), będącego odczynnikiem o dokładnie znanym stężeniu. Roztwór mianowany, znajdujący się w biurecie dozuje się małymi porcjami tzw. „miareczkami” do momentu, w którym liczba moli dodanego odczynnika będzie stechiometrycznie równoważna liczbie moli składnika w roztworze miareczkowanym. Biureta to wąska, wykalibrowana rurka szklana umożliwiająca dokładny pomiar użytego roztworu mianowanego. Objętość tego roztworu określa się na podstawie różnicy między początkowym i końcowym poziomem roztworu w biurecie. W wąskich naczyniach powierzchnia cieczy nie jest płaska, lecz wklęsła, tworząc tzw. menisk – odczytujemy więc położenie najniższej części menisku.

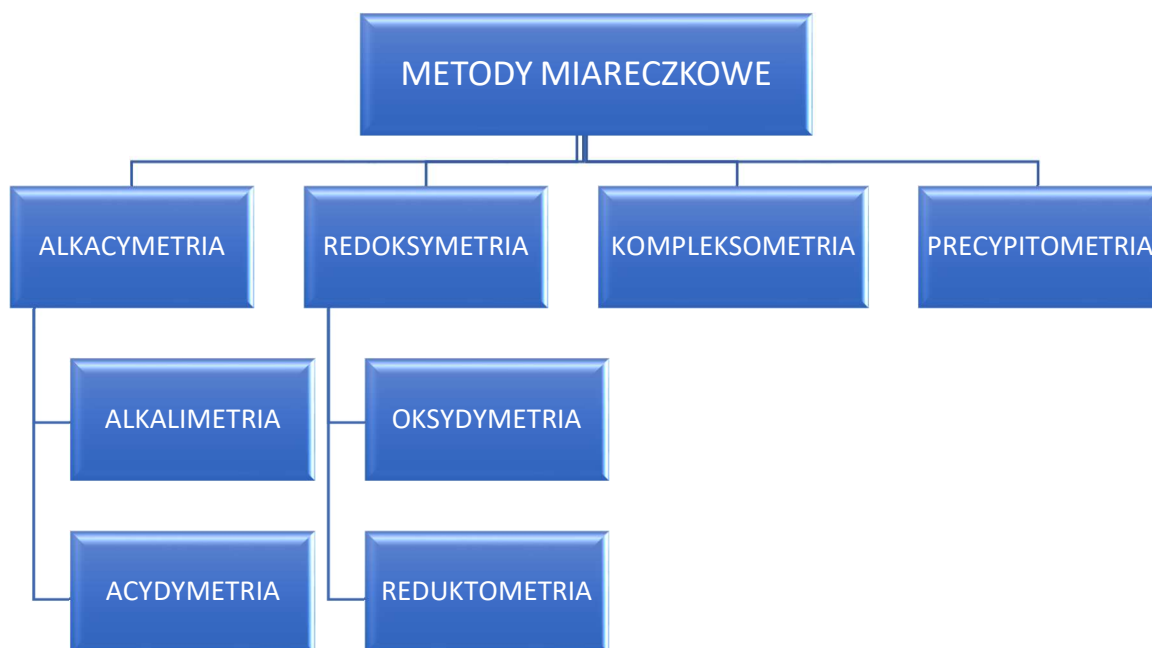
Po zakończonym miareczkowaniu, znając objętość użytego roztworu mianowanego i jego stężenie molowe, na podstawie zbilansowanego równania reakcji możemy obliczyć:

- a) masę związku w analizowanej próbce;
- b) stężenie badanego roztworu.

Aby dana reakcja mogła być wykorzystana w ilościowych oznaczeniach objętościowych, muszą zostać spełnione następujące warunki:

1. substancja oznaczana musi reagować stechiometrycznie z roztworem mianowanym;
2. reakcja musi przebiegać z dużą szybkością;
3. koniec miareczkowania musi być wyraźnie widoczny bezpośrednio lub dzięki obecności odpowiedniego wskaźnika;
4. roztwory mianowane muszą charakteryzować się stałym stężeniem i składem.

W zależności od rodzaju reakcji zachodzącej podczas miareczkowania możemy wyróżnić kilka typów analizy miareczkowej (Ryc. 5.1).



Ryc. 5.1. Rodzaje metod miareczkowych.

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej opierającym się na reakcjach kwas–zasada (reakcje zobojętnienia), w redoksymetrii wykorzystuje się reakcje utleniania i redukcji. Kompleksometria oparta jest na tworzeniu trwałych, łatwo rozpuszczalnych związków kompleksowych, a precypitometria wykorzystuje reakcje, w których jony tworzą związki trudno rozpuszczalne.

5.1. ALKACYMETRIA

Alkacymetria dotyczy ilościowego oznaczania kwasów lub zasad za pomocą mianowanych roztworów zasad (alkalimetria) lub kwasów (acydymetria). Metoda ta obejmuje więc reakcje zobojętnienia, czyli łączenia jonów hydroniowych (z kwasu) i wodorotlenowych (z zasady) wg. poniższej reakcji:



W metodach alkacymetrycznych punkt stechiometrycznego zrównoważenia (punkt równoważnikowy - PR) wyznacza się przy pomocy wskaźników alkacymetrycznych (indykatorów), które zmieniają barwę w chwili zakończenia reakcji między roztworem miareczkowanym, a roztworem mianowanym. Wskaźniki alkacymetryczne to barwniki organiczne zmieniające swoją barwę w zależności od pH roztworu, w którym się znajdują. Przykłady najczęściej stosowanych wskaźników alkacymetrycznych oraz zakres zmian ich barwy przedstawiono w Tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Zestawienie najczęściej używanych wskaźników alkacymetrycznych.

Wskaźnik	Zmiana barwy w zakresie pH	Zabarwienie w roztworze o pH	
		niższym	wyższym
Czerwień metylowa	4,4 – 6,2	czerwone	żółte
Oranż metylowy	3,1 – 4,4	czerwone	żółte
Fenoloftaleina	8,0 – 10,0	bezbarwne	malinowe
Błękit bromotymolowy	6,2 – 7,6	żółte	niebieskie

Miareczkując słabe kwasy mocnymi zasadami należy zastosować wskaźnik, którego zmiana barwy następuje przy wartościach $\text{pH} > 7$, np. fenoloftaleina. Natomiast miareczkując słabe zasady mocnymi kwasami należy zastosować wskaźniki, których zmiana barwy obserwowana jest przy wartościach $\text{pH} < 7$ np. oranż metylowy. Moment zmiany barwy wskaźnika to punkt końcowy miareczkowania, który powinien być zgodny z osiągnięciem punktu równoważnikowego, tzn. że ilość zużytego roztworu mianowanego powinna być taka sama do zakończenia reakcji zobojętniania i do osiągnięcia zmiany zabarwienia wskaźnika. Wybór odpowiedniego wskaźnika jest zatem kluczowy.

Błędy miareczkowania wynikają z niedokładnego wykonania oznaczenia. Do najczęstszych błędów popełnianych przy miareczkowaniu należą: zbyt szybkie miareczkowanie; niedokładny odczyt zużytej objętości; błąd spowodowany niewłaściwym odczytaniem zmiany barwy; niedokładne umycie naczyń miarowych; niewłaściwe przygotowanie próby badanej np. niedokładne wymieszanie zadania w kolbie miarowej przed pobraniem porcji do oznaczenia.

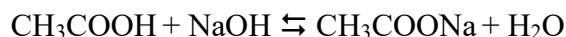
Podstawy teoretyczne procesów zachodzących w roztworach wodnych w trakcie miareczkowania alkacymetrycznego znajdują się w rozdziałach 6.2 i 6.3.

ZADANIE

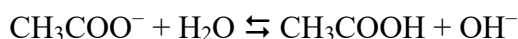
Alkacymetryczne oznaczenie kwasu octowego

Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą.

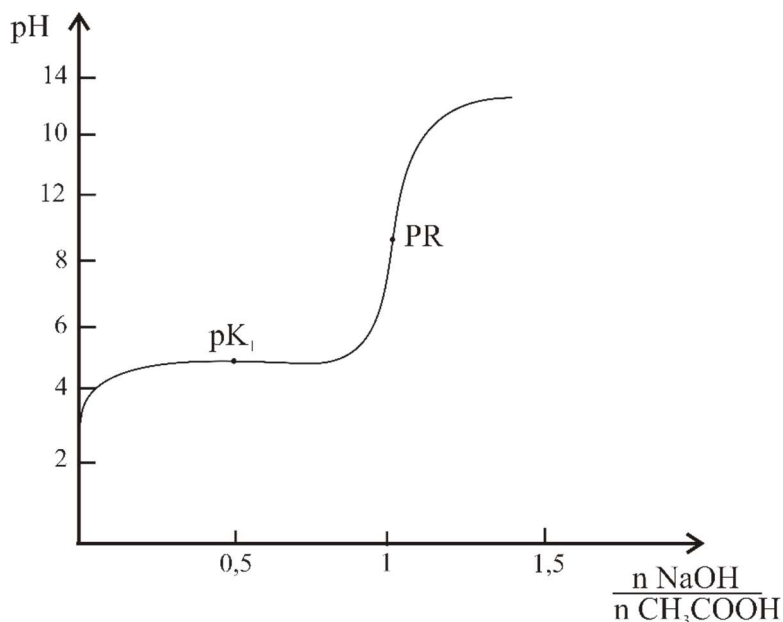
Przykładem miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jest miareczkowanie kwasu octowego roztworem wodorotlenku sodowego:



Powstały w czasie reakcji octan sodu jest elektrolitem mocnym, dlatego jednocześnie z reakcją zobojętniania przebiega hydroliza utworzonej soli, w wyniku której tworzą się cząsteczki kwasu octowego oraz jony wodorotlenowe:



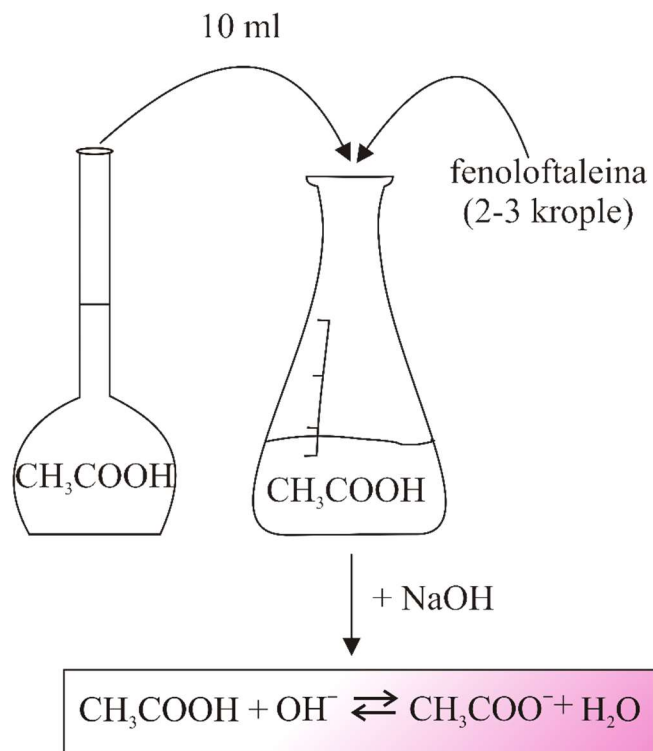
Po ustaleniu stanu równowagi reakcji chemicznej stężenie jonów wodorotlenowych będzie wyższe niż stężenie jonów hydroniowych pochodzących z dysocjacji cząsteczek wody. Z tego względu w PR roztwór będzie wykazywał odczyn zasadowy. Należy więc użyć wskaźnika, który będzie zmieniał swoją barwę w $\text{pH} > 7$, np. fenoloftaleinę. Krzywą miareczkowania kwasu octowego przedstawia Ryc. 5.2.



Ryc. 5.2. Krzywa miareczkowania kwasu octowego wodorotlenkiem sodowym.

Odczynniki: fenoloftaleina, mianowany roztwór NaOH

Sprzęt: biureta, zlewka, kolba miarowa (1 sztuka), kolba stożkowa Erlenmayera (3 sztuki), pipeta wielomiarowa, pipetor



Ryc. 5.3. Przebieg miareczkowania kwasu octowego wodorotlenkiem sodowym.

Wykonanie oznaczenia:

1. Otrzymany do analizy roztwór kwasu octowego znajdujący się w kolbie miarowej należy uzupełnić wodą destylowaną do kreski widocznej na szyjce kolby (100 ml), następnie zakryć korkiem i bardzo dokładnie wymieszać.
2. Za pomocą pipety wielomiarowej przenieść po 10 ml przygotowanej próbki do 3 kolb Erlenmayera i dodać po 2–3 krople fenoloftaleiny.
3. Biuretę napełnić mianowanym roztworem NaOH (titrant) do punktu 0,0 ml.
4. Próbkę miareczkować dodając kroplami mianowany roztwór NaOH, cały czas mieszając roztwór w kolbie Erlenmayera.
5. Miareczkować do momentu, kiedy jedna kropla titranta spowoduje zmianę zabarwienia roztworu na kolor malinowy, nieznikający przez 30 sekund pomimo energicznego mieszania.
6. Zanotować objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania i powtórzyć dwukrotnie czynności z pkt. 2–5.
7. Korzystając z uśrednionej objętości zużytego roztworu NaOH, pochodzącej z 3 powtórzeń oznaczenia, obliczyć stężenie molowe kwasu octowego w otrzymanej próbce oraz jego masę wyrażoną w mg/100 ml. Wyniki przedstawić w formie sprawozdania (tabeli).

ZADANIE

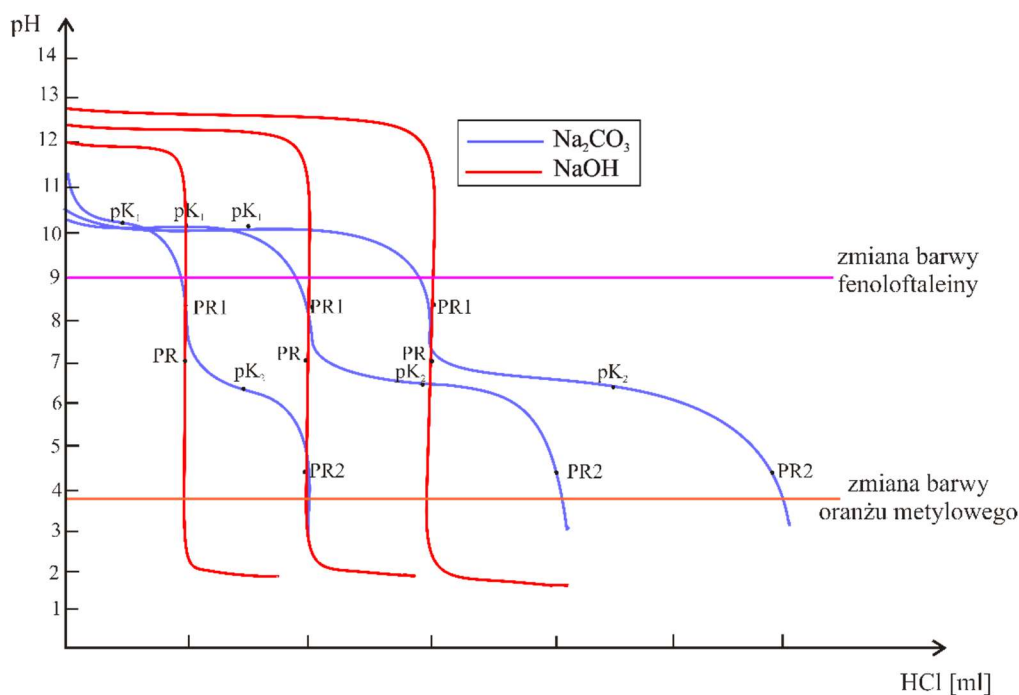
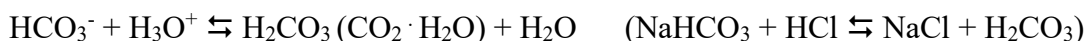
Alkacymetryczne oznaczenie węglanu sodu obok wodorotlenku sodu

Do alkacymetrycznego oznaczenia węglanu sodu obok wodorotlenku sodu stosuje się m.in. metodę Wardera, polegającą na miareczkowaniu próbki mianowanym roztworem kwasu solnego kolejno wobec dwóch wskaźników: fenoloftaleiny i oranżu metylowego. Metoda ta opiera się na reakcji zobojętnienia NaOH i dwustopniowego zobojętniania roztworu Na₂CO₃ (Ryc. 5.4.).

W pierwszym etapie miareczkowania, mieszanina węglanu sodu i wodorotlenku sodu miareczkowana jest wobec fenoloftaleiny. W miarę dodawania kwasu solnego dochodzi do zobojętnienia jonów OH⁻ pochodzących z NaOH oraz zobojętnienia jonów CO₃²⁻ pochodzących z dysocjacji Na₂CO₃ i przeprowadzenia ich w jony HCO₃⁻. Przy pH ≈ 9 znika malinowa barwa roztworu, gdyż odbarwieniu ulega fenoloftaleina.



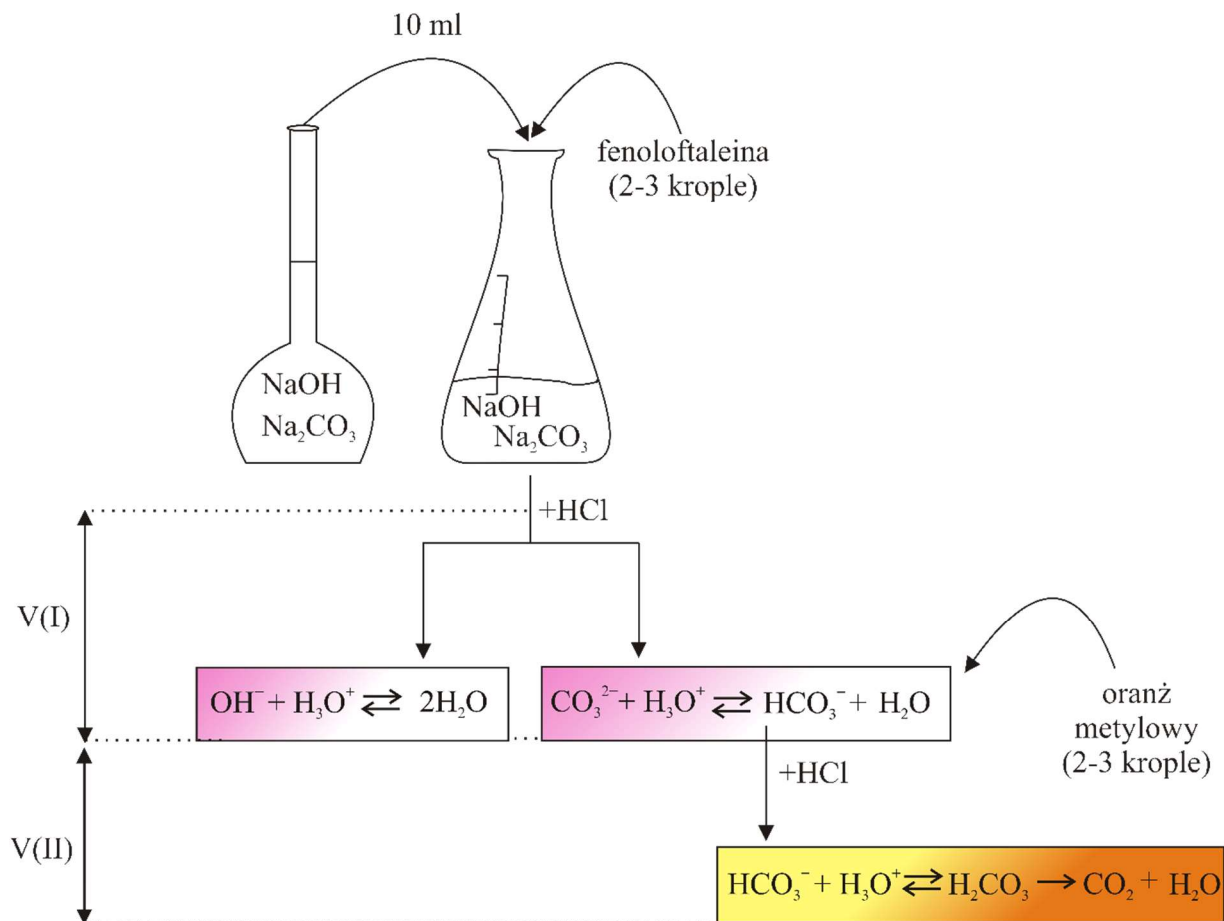
W kolejnym etapie roztwór miareczkowany jest kwasem solnym wobec oranżu metylowego. Zmiana zabarwienia oranżu metylowego następuje przy pH ≈ 4. W tym pH HCO₃⁻ ulega zobojętnieniu do H₂CO₃, który szybko ulega rozkładowi do dwutlenku węgla i wody.



Ryc. 5.4. Krzywe miareczkowania węglanu sodu i wodorotlenku sodu kwasem solnym.

Odczynniki: fenoloftaleina, oranż metylowy, mianowany roztwór HCl

Sprzęt: biureta, zlewka, kolba miarowa (1 sztuka), kolba stożkowa Erlenmayera (3 sztuki), pipeta wielomiarowa, pipetor



Ryc. 5.5. Przebieg miareczkowania węglanu sodu obok wodorotlenku sodu kwasem solnym.

Z powyższego schematu wynika, że na zmiareczkowanie (całkowite zobojętnienie) wodorotlenku sodu zużyto $(V_I - V_{II})$ ml HCl. Natomiast równoważna chemicznie ilość HCl w stosunku do ilości węglanu sodu znajduje się w objętości V_{II} , gdyż na zobojętnienie wodorowęglanu do kwasu węglowego zużyto V_{II} i taka sama objętość kwasu była potrzebna na zobojętnienie węglanu do wodorowęglanu.

Wykonanie oznaczenia:

1. Otrzymaną do analizy mieszaninę znajdującą się w kolbie miarowej należy uzupełnić wodą destylowaną do kreski (100 ml), następnie zakryć korkiem i bardzo dokładnie wymieszać.
2. Pipetą wielomiarową przenieść po 10 ml przygotowanej próbki do 3 kolb Erlenmayera i dodać po 2–3 krople fenoloftaleiny.
3. Biuretę napełnić mianowanym roztworem HCl (titrant) do punktu 0,0 ml.
4. Próbkę miareczkować dodając kroplami mianowany roztwór HCl cały czas mieszając.
5. Miareczkować do momentu, kiedy jedna kropla roztworu mianowanego (HCl) spowoduje całkowite odbarwienie roztworu utrzymujące się przez 30 sekund.
6. Zanotować objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania i dodać do próbki 2–3 krople oranżu metylowego.
7. Próbkę miareczkować dodając kroplami mianowany roztwór HCl cały czas mieszając.
8. Miareczkować do momentu, kiedy jedna kropla roztworu mianowanego spowoduje zmianę zabarwienia roztworu na pomarańczowe.
9. Zanotować objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania i powtórzyć dwukrotnie czynności z pkt. 2–8.
10. Korzystając z uśrednionych objętości zużytego roztworu HCl ($V_{\text{sr (I)}}$ i $V_{\text{sr (II)}}$), pochodzących z 3 powtórzeń oznaczenia, obliczyć masę NaOH oraz Na_2CO_3 w otrzymanej próbce (w mg/100 ml). Wyniki przedstawić w formie sprawozdania (tabela do wydrukowania na końcu skryptu).

5.2. REDOKSYMETRIA

W redoksymetrii, analiza miareczkowa oparta jest na reakcjach utleniania i redukcji. Wyróżnia się miareczkowanie oksydometryczne polegające na miareczkowaniu reduktora mianowanym roztworem utleniacza, oraz miareczkowanie reduktometryczne polegające na miareczkowaniu utleniacza mianowanym roztworem reduktora. W miarę przebiegu reakcji utleniacz ulega redukcji (przyjmuje elektrony), natomiast reduktor ulega utlenieniu (oddaje elektrony).

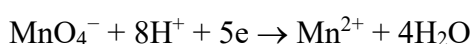
Do typowych metod oksydometrycznych należą:

1. manganometria (jako utleniacz służy KMnO_4)
2. chromianometria (jako utleniacz służy $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
3. cerometria (jako utleniacz służy $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)
4. bromianometria (jako utleniacz służy KBrO_3)

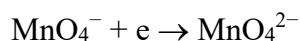
Natomiast tytanometria jest typową metodą reduktometryczną, wykorzystującą redukujące właściwości związków tytanu trójwartościowego. Na pograniczu oksydometrii i reduktometrii jest jodometria, stosująca zarówno roztwór utleniacza, jodu cząsteczkowego oraz reduktorów, głównie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5.2.1. MANGANOMETRIA

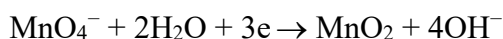
Manganometria to metoda analizy ilościowej wykorzystująca utleniające właściwości jonów manganianowych (VII), pochodzących z KMnO_4 (nazwa zwyczajowa: nadmanganian potasu). Produkt reakcji redukcji KMnO_4 zależy od środowiska reakcji. W środowisku silnie kwaśnym zachodzi redukcja jonu manganianowego (VII) o intensywnym różowo-fioletowym zabarwieniu do jonu manganu (II) i następuje odbarwienie roztworu:



W środowisku silnie zasadowym redukcji jonu manganianowego (VII) do jonu manganianowego (VI) MnO_4^{2-} towarzyszy zmiana zabarwienia z różowo-fioletowej na zieloną:



W środowisku lekko zasadowym i obojętnym produktem reakcji redukcji jonu manganianowego (VII) jest trudno rozpuszczalny, brunatny tlenek manganu (IV) MnO_2 :



KMnO_4 łatwo ulega rozkładowi, zwłaszcza pod wpływem światła z tego względu roztwory KMnO_4 przechowywane są w butelkach z ciemnego szkła.

Za pomocą KMnO_4 możemy oznaczyć m.in. zawartość soli żelaza (II), szczawianu amonu oraz nadtlenu wodoru.

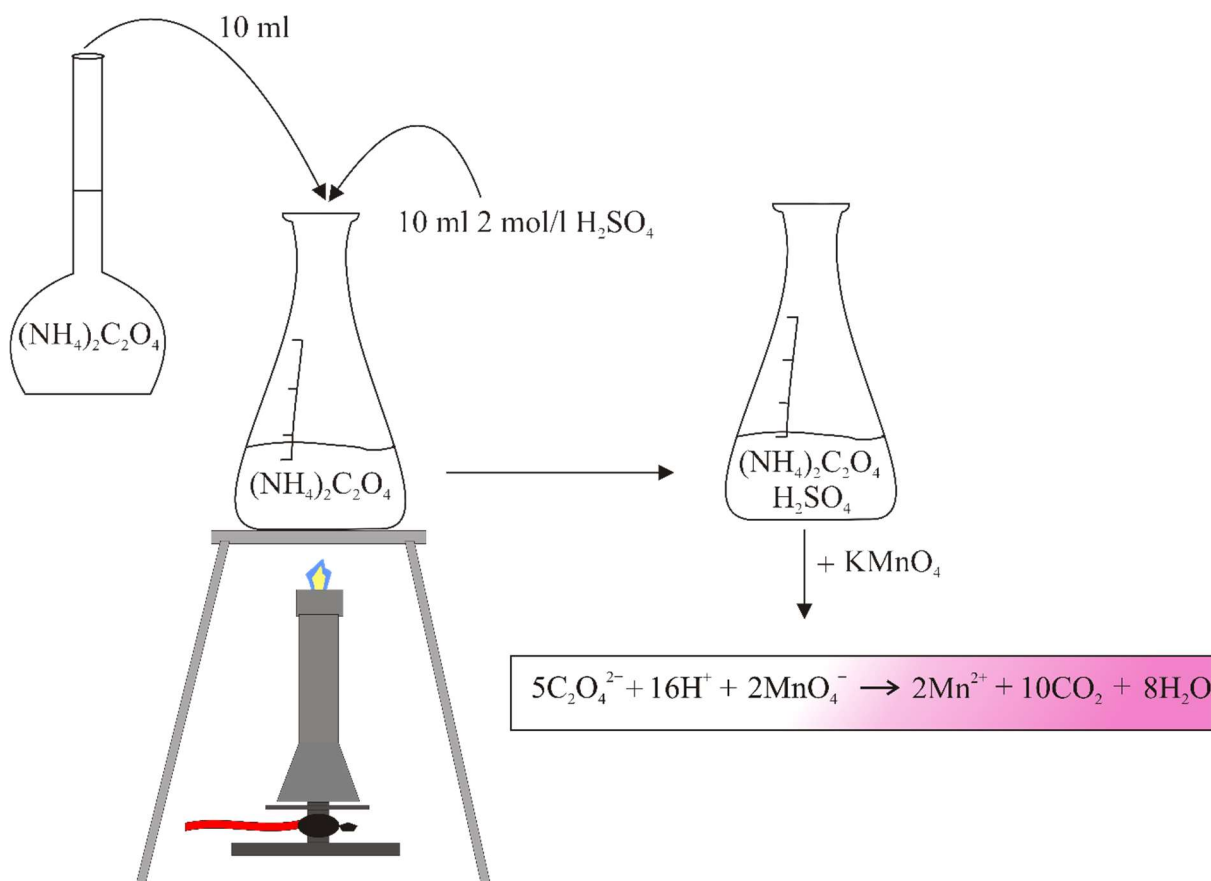
ZADANIE

Manganometryczne oznaczenie szczawianu amonu

Manganometrycznie można wyznaczyć stężenie szczawianu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Miareczkowanie manganometryczne wykonuje się w środowisku kwaśnym. Czynnikiem przyspieszającym reakcję jest wzrost temperatury. Do zakwaszania środowiska reakcji używa się kwasu siarkowego (VI). Zastosowanie innego kwasu np. kwasu azotowego (V) lub kwasu solnego nie jest wskazane, gdyż kwas azotowy (V) wykazuje właściwości utleniające co skutkowałoby mniejszym zużyciem KMnO_4 , natomiast kwas solny może utlenić się do HClO i Cl_2 pod wpływem utleniacza.

Odczynniki: mianowany roztwór KMnO_4 , 2M H_2SO_4

Sprzęt: biureta, zlewka, kolba miarowa, kolba stożkowa Erlenmayera (3 sztuki), pipeta wielomiarowa, cylinder szklany, pipetor



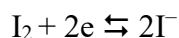
Ryc. 5.6. Przebieg miareczkowania szczawianu amonu nadmanganianem potasu.

Wykonanie oznaczenia:

1. Otrzymaną do analizy próbkę szczawianu amonu znajdującą się w kolbie miarowej należy uzupełnić wodą destylowaną do kreski (100 ml), następnie zakryć korkiem i bardzo dokładnie wymieszać.
2. Pipetą wielomiarową przenieść po 10 ml przygotowanego roztworu do 3 kolb Erlenmayera.
3. Do każdej kolby dodać 10 ml H_2SO_4 (odmierzone cylindrem szklanym), delikatnie wymieszać.
4. Próbkę podgrzać prawie do wrzenia (ok. 80°C).
5. Biuretę napełnić mianowanym roztworem KMnO_4 (titrant) do punktu 0,0 ml.
6. Próbkę miareczkować dodając kroplami mianowany roztwór KMnO_4 cały czas mieszając.
7. Miareczkować do momentu, kiedy jedna kropla titranta spowoduje zmianę zabarwienia roztworu na blade różowe, nieznikające przez 30 sekund pomimo energicznego mieszania.
8. Zanotować objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania.
9. Powtórzyć dwukrotnie czynności z pkt. 4–8.
10. Korzystając z uśrednionej objętości zużytego roztworu KMnO_4 , pochodzącej z 3 powtórzeń, obliczyć stężenie molowe szczawianu amonu oraz jego masę wyrażoną w mg/100 ml. Wyniki przedstawić w formie sprawozdania (tabela do wydrukowania na końcu skryptu).

5.2.2. JODOMETRIA

Jodometria to metoda analizy ilościowej, opierająca się na odwracalnej reakcji:



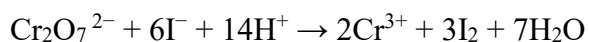
Kierunek tej reakcji zależy od wartości potencjału redoks drugiego układu redoks znajdującego się w roztworze. Oznaczenia jodometryczne możemy podzielić na bezpośrednie i pośrednie. W pierwszym typie oznaczeń substancje, których potencjały utleniające są niższe od potencjału $\text{I}_2/2\text{I}^-$, można miareczkować bezpośrednio mianowanym roztworem jodu np.: siarczany (IV), siarczki, tiosiarczany, związki cyny i arsenu. Natomiast substancje o wyższym potencjale utleniającym niż potencjał układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$, utleniają jony jodkowe do jodu cząsteczkowego, który następnie miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. W ten pośredni sposób można oznaczyć następujące substancje: dichromiany (VI), bromiany (V), chlor, związki miedzi (II) oraz żelaza (III).

Wskaźnikiem w oznaczeniach jodometrycznych jest zawiesina skrobi. Jod cząsteczkowy tworząc kompleks z amylozą daje intensywne granatowe zabarwienie. Jest to bardzo czuła reakcja, dzięki czemu oznaczenia jodometryczne są bardzo dokładne.

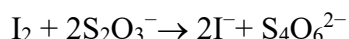
ZADANIE

Jodometryczne oznaczenie dichromianu (VI) potasu

Jodometryczne oznaczenie dichromianu (VI) potasu w środowisku kwaśnym jest przykładem miareczkowania pośredniego. W pierwszym etapie roztwór dichromianu (VI) potasu zakwasza się kwasem siarkowym (VI), gdzie po dodaniu KI zachodzi reakcja redoks, prowadząca do wydzielenia jodu cząsteczkowego:

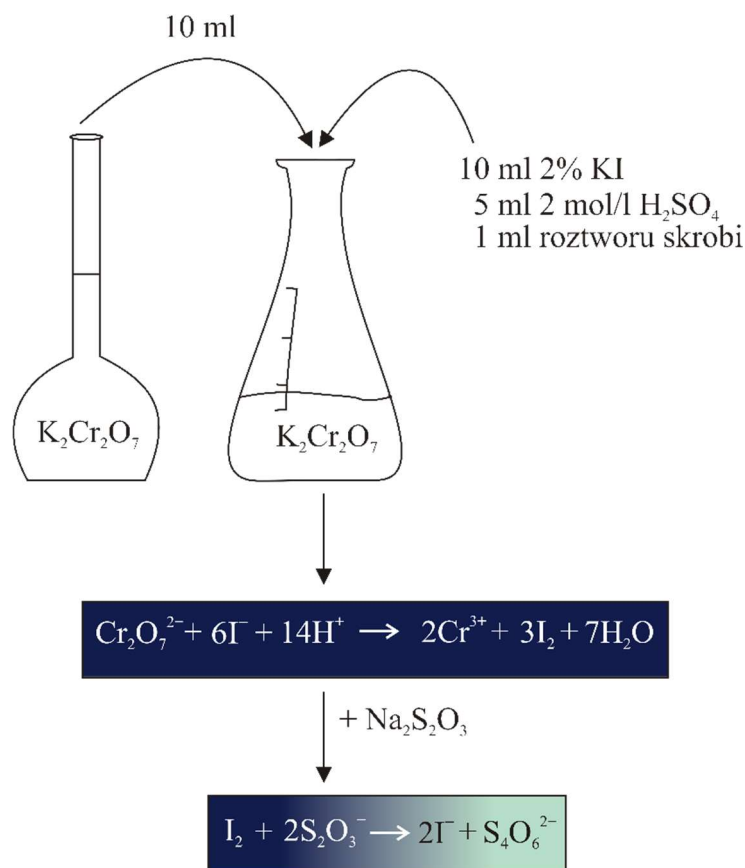


W kolejnym etapie, wydzielony w reakcji jod miareczkuje się tiosiarczanem (VI) sodu, wobec skrobi będącej wskaźnikiem w tej reakcji. Moment, w którym zanika barwa granatowa, a pojawia się barwa zielonkawa oznacza punkt końcowy miareczkowania:



Odczynniki: mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2M H_2SO_4 , roztwór skrobi, 2% KI

Sprzęt: biureta, zlewka, kolba miarowa, kolba stożkowa Erlenmayera (3 sztuki), pipeta wielomiarowa, cylinder szklany i plastikowy, pipetor



Ryc. 5.7. Przebieg miareczkowania dichromianu (VI) potasu tiosiarczanem sodu.

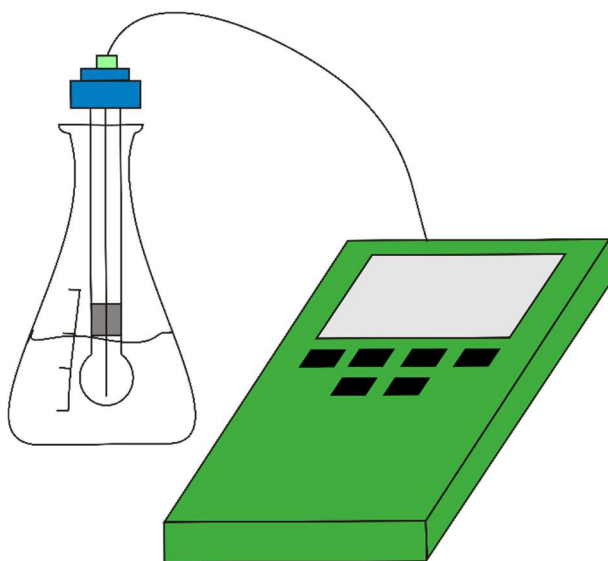
Wykonanie oznaczenia:

1. Otrzymaną do analizy próbkę dichromianu (VI) potasu znajdującą się w kolbie miarowej należy uzupełnić wodą destylowaną do kreski (100 ml), następnie zakryć korkiem i bardzo dokładnie wymieszać.
2. Pipetą wielomiarową przenieść po 10 ml przygotowanej próbki do 3 kolb Erlenmayera.
3. Do kolb dodać po 10 ml 2% KI (odmierzone cylindrem plastikowym), 5 ml 2 mol/l H₂SO₄ (odmierzone cylindrem szklanym) i 1 ml roztworu skrobi (odmierzone pipetą). Delikatnie wymieszać.
4. Biuretę napełnić mianowanym roztworem Na₂S₂O₃ (titrant) do punktu 0,0 ml.
5. Próbkę miareczkować dodając kroplami mianowany roztwór Na₂S₂O₃ cały czas mieszając.
6. Miareczkować do momentu, kiedy jedna kropla titranta spowoduje zmianę zabarwienia roztworu z granatowego na zielonkawe (roztwór staje się przy tym bardziej przezroczysty).
7. Zanotować objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania.
8. Powtórzyć dwukrotnie czynność z pkt. 4–7.
9. Korzystając z uśrednionej objętości zużytego roztworu Na₂S₂O₃, pochodzącej z 3 powtórzeń, obliczyć stężenie molowe K₂Cr₂O₇ oraz jego masę wyrażoną w mg/100 ml. Wyniki przedstawić w formie sprawozdania.

5.3. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE

Pomiar pH dokonywany jest przy pomocy pH–metru, połączonego z elektrodą. Na zajęciach wykorzystywana jest elektroda szklana zakończona czułą, cienkościenną, kulistą membraną. Natomiast rolę półogniwa odniesienia pełni elektroda chlorosrebrowa umieszczona w nasyconym roztworze zawierającym chlorki. Na granicy zetknięcia się membrany szklanej z roztworem zawierającym jony hydroniowe następuje wymiana tych jonów z niektórymi jonami z rozluźnionej sieci szkła (jony hydroniowe obsadzają wolne miejsca w sieci szkła). Pomiędzy roztworem elektrodowym i roztworem badanym wytwarza się różnica potencjałów, której wartość jest funkcją stężenia jonów hydroniowych w roztworze. Miareczkowanie potencjometryczne przeprowadzane jest przy użyciu zestawu przedstawionego na Ryc. 5.8. Zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest to, że można je wykorzystać do analizy roztworów barwnych czy mętnych, kiedy użycie klasycznych indykatorów jest niemożliwe. Ponadto metoda ta pozwala na znacznie dokładniejsze, w porównaniu z metodami klasycznymi, wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania. Zmiany pH następujące podczas miareczkowania przedstawiane są w postaci krzywej miareczkowania, gdzie na osi Y są umieszczone wartości pH, a na osi X – ilość zużytego roztworu mianowanego.

Podstawy teoretyczne obliczania pH roztworów znajdują się w rozdziale 6.2 i 6.3.



Ryc. 5.8. pH–metr.

ZADANIE

Identyfikacja kwasu na podstawie miareczkowania potencjometrycznego

Odczynniki: 2 M roztwór NaOH; bufor kalibracyjny (pH=4.0)

Sprzęt: pH–metr, mieszadło magnetyczne, dipol, tryskawka z wodą destylowaną, zlewki szklane, miseczka plastikowa

Kalibracja pH–metru:

Przed rozpoczęciem pomiarów pH–metr należy wykalibrować. W tym celu należy:

1. Włączyć pH–metr przyciskiem **ON/OFF**.
2. Wyjąć ogniwo pomiarowe (elektrodę) z nasyconego roztworu KCl.
3. Opłukać elektrodę wodą destylowaną znajdującą się w tryskawce, następnie osuszyć (bibułą lub ręcznikiem papierowym).
4. Nalać bufor kalibracyjny o pH=4 do małej zlewki i zanurzyć w nim elektrodę do 1/3 jej długości.
5. Przytrzymać przycisk **CAL**, aż do momentu pojawiania się na wyświetlaczu symbolu **CAL**. Nacisnąć krótko przycisk **CAL**. Na wyświetlaczu powinna pojawić się wartość 4,00.
6. Przełączyć pH–metr na funkcję pomiaru pH (przycisk „Function” lub „pH”).
7. Wyjąć elektrodę z buforu kalibracyjnego, opłukać wodą destylowaną znajdującą się w tryskawce i osuszyć.

Wykonanie oznaczenia:

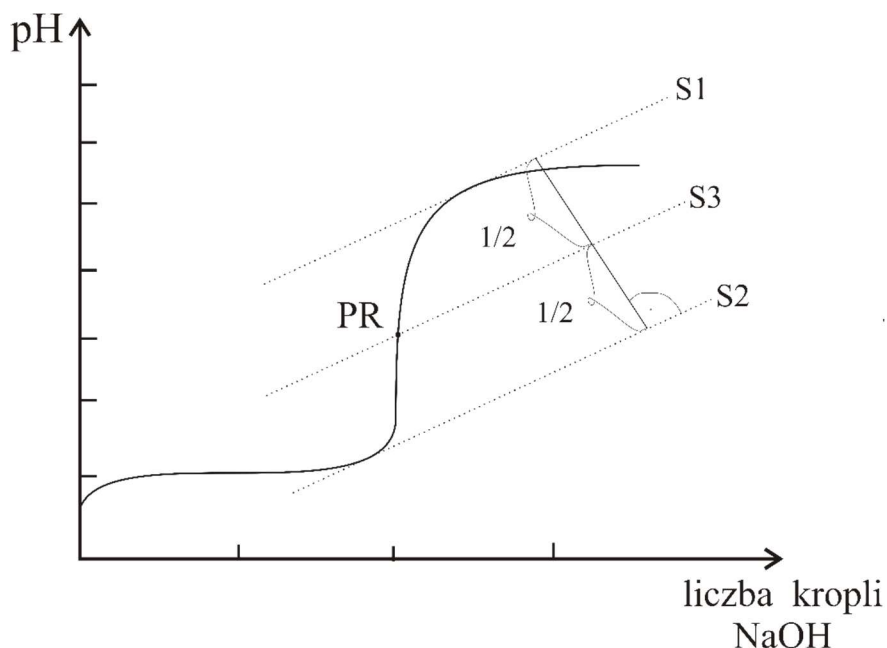
1. Do zlewki z analizowanym roztworem kwasu (zadanie) włożyć dipol magnetyczny i umieścić zlewkę na płycie mieszadła magnetycznego.
2. Elektrodę pomiarową zanurzyć w roztworze badanym maksymalnie głęboko, nie dotykając ścianek i dna naczynia.
3. Odczekać aż wynik pomiaru na wyświetlaczu ustabilizuje się, odczytać i zanotować początkową wartość pH.
4. **Wyjąć elektrodę z roztworu** i dodać 3 krople 2 M roztworu NaOH. Włączyć mieszadło magnetyczne na około 5 sekund (dipol zacznie się obracać umożliwiając dokładne wymieszanie analizowanej próbki).
5. Wyłączyć mieszadło i zanurzyć elektrodę w roztworze w celu pomiaru pH.

UWAGA! Nie wkładać elektrody do roztworu w trakcie pracy mieszadła magnetycznego. Szklana elektroda łatwo ulega stłuczeniu!

6. Czynność z punktów 4–5 powtarzać aż do uzyskania pH około 12.
7. Wyniki należy przedstawić graficznie na papierze milimetrowym jako wykres zależności pH roztworu od liczby kropli dodanego NaOH. Następnie wyznaczyć PR oraz punkty pK wg. poniższej instrukcji.
8. Po zakończonych pomiarach, roztwory ze zlewek pomiarowych należy wylać do zlewu. Należy uważać, by dipol magnetyczny nie wpadł do odpływu!

Wyznaczenie punktu równoważnikowego na krzywej miareczkowania – graficzna metoda stycznych:

1. Na wykreślonej krzywej miareczkowania poprowadzić styczne do górnego i dolnego przebiegu krzywej (S1 i S2) w taki sposób, aby były względem siebie równoległe.
2. Połączyć proste S1 i S2 odcinkiem do nich prostopadłym. Podzielić odcinek na pół.
3. Narysować trzecią prostą (S3) równoległą do S1 i S2, przechodzącą przez środek odcinka. Punkt przecięcia prostej S3 z krzywą miareczkowania wyznacza punkt równoważnikowy.
4. Wyznaczyć na osi X odcinek odpowiadający liczbie kropli potrzebnej do uzyskania PR. Wyznaczyć punkt pK_a na krzywej w połowie tego odcinka. Odczytać wartość pK_a na osi Y. Dla kwasów wieloprotonowych wyznaczyć wszystkie wartości pK_a metodą graficzną.
5. Porównać odczytane wartości z wartościami pK_a zawartymi w Tabeli 5.2. oraz zidentyfikować miareczkowany kwas.



Ryc. 5.9. Wyznaczenie punktu równoważnikowego na krzywej miareczkowania graficzną metodą stycznych.

Tabela 5.2. Wartości pK_a wybranych kwasów organicznych, nieorganicznych oraz aminokwasów.

Nazwa kwasu	pK_1	pK_2	pK_3
Histydyna (His)	1,8	6,0	9,3
Cysteina (Cys)	1,9	8,3	10,8
Kwas asparaginowy (Asp)	2,0	3,9	9,9
Prolina (Pro)	2,0	10,6	–
Tyrozyna (Tyr)	2,2	9,1	10,1
Glicyna (Gly)	2,4	9,8	–
Kwas szczawiowy	1,25	4,28	–
Kwas ortofosforowy (V)	2,15	7,2	12,36
Kwas mrówkowy	3,75	–	–
Kwas octowy	4,76	–	–
Kwas węglowy	6,37	10,25	–
Kwas siarkowodorowy	7,05	12,89	–

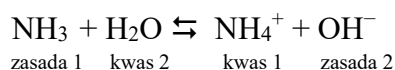
Na wykresie (papier milimetrowy) umieścić następującą tabelę, której prawidłowe wypełnienie jest podstawą zaliczenia.

Imię i nazwisko:	
Numer stanowiska:	
pK_a doświadczalne	
pK_a (odczytane z tabeli)	
Nazwa kwasu/aminokwasu	

6. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

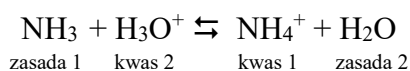
6.1. TEORIA KWASÓW I ZASAD

Pierwszą teorię kwasów i zasad sformułował Arrhenius w 1887 roku, definiując kwasy i zasady jako substancje dysocjujące w roztworach wodnych z odszczepieniem odpowiednio jonu wodorowego H^+ i jonu wodorotlenowego OH^- . Teoria ta nie uwzględniała jednak budowy i roli rozpuszczalnika oraz nie wyjaśniała charakteru chemicznego niektórych substancji, np. nie tłumaczyła dlaczego NH_3 , podobnie jak $NaOH$, barwi papierki lakmusowy na niebiesko pomimo braku jonu wodorotlenowego. W 1923 roku Brønsted i Lowry rozszerzyli pojęcie kwasu i zasady, tworząc teorię protonową (**teorię Brønsteda–Lowry’ego**). Zgodnie z tą teorią kwas to cząsteczka (lub jon), która może odłączyć proton, a zasada to cząsteczka (lub jon), która może przyłączyć proton. Cząsteczka (lub jon), która może pełnić rolę donora w jednej reakcji i akceptora protonu w innej reakcji jest określana jako amfiprotyczna. Odłączenie protonu od kwasu i przeniesienie go na inną cząstkę, w wyniku czego powstaje sprzężona z tym kwasem zasada, jest nazywane reakcją protolizy, np.:



W reakcji możemy wskazać dwie sprzężone pary kwas–zasada: NH_4^+/NH_3 oraz H_2O/OH^- . W sprzężonej parze, kwas i zasada różnią się wyłącznie jednym protonem.

Przedstawiona reakcja przebiega z udziałem cząsteczki rozpuszczalnika, którym jest woda. Jeśli w roztworze wodnym istnieje cząstka o mocniejszych właściwościach protonoakceptorowych bądź mocniejszych właściwościach protonodonorowych niż woda, to jej udział w przyłączaniu lub odłączaniu protonu będzie dominujący. Np. jeśli w roztworze wodnym amoniaku pojawią się jony hydroniowe (H_3O^+) to będzie przeważać reakcja:



6.2. WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW

Wodne roztwory kwasów, wodorotlenków i soli są elektrolitami, tzn. podczas rozpuszczania ulegają rozpadowi na jony w procesie **dysocjacji elektrolitycznej**. Nielektrolity (np. glukoza) nie ulegają dysocjacji elektrolitycznej. Proces dysocjacji w wodzie jest możliwy dzięki budowie cząsteczki wody. Wiązania O–H w cząsteczce wody mają charakter spolaryzowany ze względu na różnice elektroujemności tlenu i wodoru. Cząsteczka wody nie ma budowy liniowej, ale posiada dodatni (atomy wodoru) oraz ujemny biegun (atom tlenu) dzięki czemu ma budowę polarną (jest dipolem). Pod wpływem dipoli wody dochodzi do osłabienia wiązań jonowych lub kowalencyjnych spolaryzowanych w cząsteczkach elektrolitów, ich rozerwania i otoczenia poszczególnych jonów przez odpowiednio zorientowane cząsteczki wody. Zjawisko to nazywamy hydratacją jonów.

6.2.1. STOPIEŃ I STAŁA DYSOCJACJI

W zależności od tego, jaka część substancji rozpuszczonej w roztworze ulega dysocjacji elektrolitycznej, elektrolity dzielimy na mocne, średniej mocy i słabe. Jedną z miar mocy elektrolitu jest **stopień dysocjacji (α)**, który określa, jaka część rozpuszczonych cząsteczek elektrolitu uległa rozpadowi na jony:

$$\alpha = \frac{n \text{ cząsteczek zdysocjowanych (jonów)}}{n \text{ cząsteczek wprowadzonych}} \cdot 100\%$$

lub

$$\alpha = \frac{c \text{ cząsteczek zdysocjowanych (jonów)}}{c \text{ cząsteczek wprowadzonych (początkowe)}} \cdot 100\%$$

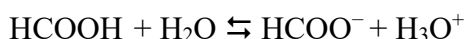
Przyjmuje się, że elektrolity mocne dysocjują w stopniu przekraczającym 30%, stopień dysocjacji elektrolitów średniej mocy mieści się w przedziale 5%–30%, a elektrolitów słabych nie przekracza 5%.

Stopień dysocjacji nie jest wielkością równowagową i zależy od:

- rodzaju substancji rozpuszczonej (elektrolitu);
- rodzaju rozpuszczalnika oraz obecności innych jonów w roztworze;
- stężenia – im niższe stężenie roztworu, tym wyższa wartość stopnia dysocjacji;
- temperatury – dysocjacja jest reakcją endotermiczną ($\Delta H > 0$), dlatego stopień dysocjacji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Miarą mocy elektrolitu jest również **stała dysocjacji (K)**, która jest pochodną stałej równowagi reakcji.

Stała dysocjacji kwasowej (K_a) opisuje zdolność protonodonorową danego kwasu. Dla reakcji:



stała równowagi ma postać:

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HCOOH}]}$$

Przyjmując, że w rozcieńczonych roztworach stężenie wody jest stałe, możemy wyprowadzić stałą dysocjacji kwasowej (K_a), jako iloczyn stałej równowagi i stężenia wody (55,5 M):

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

Wartości stężeń jonów powstałych podczas dysocjacji oraz stężenie cząsteczek niezdisocjowanych opisują układ w stanie równowagi, czyli stała dysocjacji kwasowej jest wielkością równowagową. Wartość stałej dysocjacji jest charakterystyczna dla danego elektrolitu i jest niezmienna w danej temperaturze. Im wyższa wartość stałej dysocjacji kwasowej, tym mocniejszy kwas.

Stała dysocjacji może być przedstawiona w formie ujemnego logarytmu z K_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

K_a kwasu octowego w wodzie wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$ a kwasu mrówkowego $1,77 \cdot 10^{-4}$. Kwas octowy jest kwasem słabszym niż kwas mrówkowy, ponieważ wartość stałej dysocjacji kwasu octowego jest niższa.

pK_a kwasu octowego wynosi 4,76 a pK_a kwasu mrówkowego 3,75. Kwas octowy jest kwasem słabszym niż kwas mrówkowy, ponieważ wartość pK_a jest wyższa.

Analogicznie dla reakcji jonu mrówczanowego, który jest zasadą sprzężoną z kwasem mrówkowym:



możemy zapisać wyrażenie na stałą równowagi:

$$K = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[H_2O][HCOO^-]}$$

i wyprowadzić stałą dysocjacji zasadowej (K_b):

$$K \cdot [H_2O] = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]}$$

$$K_b = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]}$$

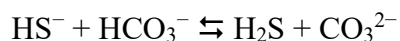
Stała dysocjacji zasadowej (K_b) opisuje zdolność protonoakceptorową danej cząstki. Im wyższa wartość stałej dysocjacji zasadowej, tym mocniejsza jest zasada.

Na podstawie znajomości wartości stałych dysocjacji K_a i K_b możemy określić przebieg reakcji pomiędzy 2 związkami amfiprotycznymi.

Dokończ równanie reakcji:



Z porównania wartości stałych dysocjacji kwasowej wynika, że K_a dla HCO_3^- jest wyższe niż K_a dla HS^- , czyli anion wodorowęglanowy jest mocniejszym kwasem niż anion wodorosiarczkowy. W powyższej reakcji HCO_3^- zachowa się jak kwas a HS^- jak zasada:



Związek pomiędzy stopniem dysocjacji, stałą dysocjacji i stężeniem przedstawia **prawo rozcieńczeń Ostwalda**:

$$K = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c - c \cdot \alpha} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

K – stała dysocjacji

c – stężenie molowe

α – stopień dysocjacji (wyrażony w formie ułamka dziesiętnego)

Wyrażenie to można uprościć w przypadku roztworów elektrolitów słabych ($\alpha < 0,05$). Przyjmując wartość różnicy $1 - \alpha > 0,95 \approx 1$, otrzymujemy równanie:

$$K = c \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Równanie to obrazuje wspomnianą wcześniej odwrotną zależność między stopniem dysocjacji a stężeniem roztworu, natomiast wartość stałej dysocjacji nie ulega zmianie podczas rozcieńczania roztworu.

6.2.2. AKTYWNOŚĆ JONÓW

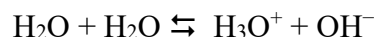
W przeciwieństwie do roztworów elektrolitów słabych, roztwory elektrolitów mocnych (zwłaszcza w wyższych stężeniach) wykazują odstępstwa np. od prawa rozcieńczeń Ostwalda, a uzyskiwane pomiary przewodnictwa elektrycznego, pH i ciśnienia osmotycznego nie odzwierciedlają rzeczywistego stężenia roztworów. Zachowanie elektrolitów mocnych w roztworze wyjaśnia **teoria Hückla–Debye’a**. Zgodnie z tą teorią, elektrolity mocne są całkowicie zdysocjowane, jednak duża liczba jonów ogranicza swobodę ich ruchów a w wyniku przyciągania elektrostatycznego każdy jon jest otoczony chmurą jonów o przeciwnym znaku. Z tego powodu, niektóre właściwości roztworów elektrolitów mocnych zależą nie od ich rzeczywistego stężenia, ale od aktywności jonów (tzw. stężenia efektywnego). Aktywność jonu jest równa jego stężeniu (c) pomnożonemu przez współczynnik aktywności (f):

$$a = f \cdot c$$

W wyniku rozcieńczania stężenie roztworu oraz aktywność jonów maleją, a współczynnik aktywności rośnie.

6.2.3. ILOCZYN JONOWY WODY I pH ROZTWORU

Woda jest słabym elektrolitem, którego autodysocjacja przebiega zgodnie z równaniem:



Stała równowagi reakcji autodysocjacji wody zgodnie w wyrażeniem:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

przyjmuje wartość $1,8 \cdot 10^{-16}$ w temperaturze 25°C . Jeśli pomnożymy wartość stałej równowagi tej reakcji przez stałe stężenie wody, które jest równe $55,5 \text{ mol/l}$, otrzymamy wielkość zwaną **iloczynem jonowym wody (K_w)**.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Iloczyn jonowy wody jest pochodną stałej równowagi reakcji i zależy wyłącznie od temperatury. K_w określa zależność między stężeniem jonów H_3O^+ i OH^- , niezależnie od tego od jakiej cząsteczki lub jonu pochodzą. Z tego powodu, iloczyn stałej dysocjacji kwasowej (K_a) dowolnego kwasu i stałej dysocjacji zasadowej (K_b) zasady sprzężonej z tym kwasem jest równy iloczynowi jonowemu rozpuszczalnika (wody):

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Iloczyn $K_a \cdot K_b$ jest niezależny od indywidualnych właściwości sprzężonej pary kwas–zasada, jeśli ich dysocjacja zachodzi w tym samym rozpuszczalniku, np. w wodzie. Ponadto, skoro iloczyn $K_a \cdot K_b$ ma stałą wartość w określonej temperaturze, to im wyższa wartość K_a kwasu, tym niższą wartością K_b będzie charakteryzować się zasada sprzężona z tym kwasem.

K_a kwasu octowego w wodzie wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$ a kwasu mrówkowego $1,77 \cdot 10^{-4}$. Który anion: octanowy czy mrówczanowy jest mocniejszą zasadą?

Na podstawie wartości K_a i zależności: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ możemy obliczyć:

K_b anionu octanowego:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

K_b anionu mrówczanowego:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 5,65 \cdot 10^{-11}$$

Wartość K_b jonu octanowego jest wyższa niż wartość K_b jonu mrówczanowego, dlatego anion octanowy jest mocniejszą zasadą. Z tego powodu, kwas sprzężony z anionem octanowym (kwas octowy) jest kwasem słabszym niż kwas mrówkowy.

Podobnie jak w przypadku wartości stałych dysocjacji, powszechnie stosuje się postać ujemnego logarytmu dziesiętnego ze stężenia molowego jonów H_3O^+ :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

lub jonów OH^- :

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Zatem zlogarytmowaną postać iloczynu jonowego wody możemy zapisać następująco:

$$(-\log[H_3O^+]) + (-\log[OH^-]) = -\log(10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14$$

Należy również pamiętać, że zwłaszcza dla wysokich stężeń elektrolitów mocnych, pH i pOH są pochodnymi aktywności jonów, a nie ich stężeń. Wyrażenia na pH i pOH przyjmują wtedy postać:

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

W czystej wodzie stężenia jonów H_3O^+ i OH^- są identyczne i wynoszą po 10^{-7} mol/l. Oznacza to, że zarówno pH i pOH wynoszą 7 a roztwór jest obojętny. Zwiększenie stężenia jonów hydroniowych skutkuje obniżeniem pH, a tym samym wzrostem wartości pOH. Zwiększenie stężenia jonów OH^- skutkuje obniżeniem pOH, a tym samym wzrostem wartości pH.

Oblicz stężenie jonów OH^- w roztworze o $\text{pH}=4,5$.

sposób I: korzystając z zależności, że:

$$\begin{aligned}\text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pOH} &= 14 - \text{pH} = 14 - 4,5 = 9,5 \\ \text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-9,5} = 3,16 \cdot 10^{-10}\end{aligned}$$

sposób II: korzystając z zależności, że:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-4,5} = 3,16 \cdot 10^{-5} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\ 3,16 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\ [\text{OH}^-] &= 3,16 \cdot 10^{-10}\end{aligned}$$

Obliczanie pH roztworu mocnego kwasu lub mocnej zasady opiera się na założeniu, że jako mocne elektrolity, ulegają całkowitej dysocjacji. Jeśli współczynniki aktywności jonów w tym roztworze są równe 1 (roztwory bardzo rozcieńczone), to aktywność jonów jest równa ich stężeniu, np. w 0,005 mol/l roztworze HCl stężenie jonów hydroniowych i chlorkowych jest równe 0,005 mol/l.

W roztworze słabego elektrolitu np. CH_3COOH , pH zależy od efektywności jego dysocjacji. pH roztworu słabego kwasu możemy obliczyć ze wzoru:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot c_M}$$

K_a – stała dysocjacji kwasowej

c_M – stężenie molowe słabego elektrolitu (stężenie początkowe)

Analogicznie możemy obliczyć pOH roztworu słabej zasady:

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{K_b \cdot c_M}$$

K_b – stała dysocjacji zasadowej

Oblicz pH kwasu octowego o stężeniu 0,02 mol/l wiedząc, że jego stopień dysocjacji w roztworze wynosi 3%.

sposób I: W treści zadania nie podano wartości stałej dysocjacji kwasu octowego. W celu obliczenia pH roztworu słabego elektrolitu możemy skorzystać ze wzoru:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

pod warunkiem, że uwzględnimy rzeczywiste stężenie jonów hydroniowych, które nigdy nie będzie równe stężeniu początkowemu roztworu słabego elektrolitu. Z definicji stopnia dysocjacji:

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \alpha \cdot c = 0,03 \cdot 0,02 \text{ mol/l} = 0,0006 \text{ mol/l} \\ \text{stąd pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0006 = \underline{\underline{3,22}}\end{aligned}$$

sposób II: Możemy skorzystać z uproszczonego wzoru z prawa rozcieńczeń Ostwalda: $K_a = c \cdot \alpha^2$ (stopień dysocjacji jest mniejszy niż 5%) i obliczyć wartość stałej dysocjacji kwasu octowego:

$$K_a = 0,02 \cdot (0,03)^2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

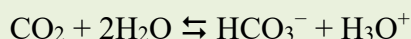
a następnie skorzystać ze wzoru na pH roztworu słabego kwasu:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot c_M} = -\log \sqrt{0,000018 \cdot 0,02} = \underline{\underline{3,22}}$$

W organizmie człowieka znajdują się płyny ustrojowe o różnym pH, co jest kluczowe dla zachodzenia określonych przemian biochemicznych.

Sok żołądkowy jest bezbarwnym, silnie kwasowym płynem o $\text{pH} = 1,2 \pm 0,3$. Za niskie pH soku żołądkowego odpowiada kwas solny wytwarzany w komórkach okładzinowych.

Do wytworzenia kwasu solnego konieczne jest zajście reakcji:



katalizowanej przez enzym – anhidrazę węglanową. Jony HCO_3^- są wymieniane na aniony chlorkowe z osocza krwi, które wraz z powstającymi w reakcji jonami hydroniowymi uczestniczą w wytwarzaniu kwasu solnego. Fizjologiczną rolą kwasu solnego w żołądku jest m.in.: a) aktywacja pepsynogenu do pepsyny (enzymu trawiennego), b) denaturacja białek, które wówczas stają się bardziej podatne na działanie pepsyny, c) zapewnienie optymalnego pH dla działania pepsyny (pH optymalne wynosi 1,5–2,0), d) hamowanie rozwoju mikroorganizmów np. paciorkowców, gronkowców i pałeczki okrężnicy, e) hydroliza kwasowa disacharydów.

Sok trzustkowy jest płynem o $\text{pH} = 7,5\text{--}8,3$, które jest uwarunkowane dużą zawartością NaHCO_3 (jonów HCO_3^- ; stężenie około 100 mmol/l). Główną rolą jonów wodorowęglanowych jest zobojętnienie kwasu solnego zawartego w treści żołądkowej, co jest niezbędne dla zachodzenia procesów trawiennych w dwunastnicy, do której trafia sok trzustkowy. Lekko zasadowe pH jest optymalne dla działania enzymów trawiennych: trypsyny i chymotrypsyny (optymalne pH dla obu enzymów wynosi 8–9) oraz lipazy trzustkowej (optymalne pH wynosi 7–8,5).

6.3. ROZTWORY BUFOROWE

Roztwór buforowy możemy zdefiniować w oparciu o jego funkcję lub skład. Zgodnie z definicją funkcjonalną, roztwór buforowy ma zdolność do utrzymania względnie stałego pH pomimo dodawania do niego niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady.

Zgodnie z definicją strukturalną (w oparciu o teorię Brönsteda–Lowry’ego), bufor to:

- mieszanina słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady w postaci soli tego kwasu, np. H_2CO_3 i HCO_3^- w postaci soli wodorowęglanowej (np. NaHCO_3);
- mieszanina słabej zasady i sprzężonego z nią kwasu w postaci soli tej zasady, np. NH_3 i NH_4^+ w postaci soli amonowej (np. NH_4Cl);
- mieszanina dwóch soli kwasu wieloprotonowego np. NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 , w którym jony H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} pełnią odpowiednio rolę kwasu i zasady.

Niezależnie od rodzaju składników buforu, pH roztworu buforowego możemy obliczyć z równania Hendersona–Hasselbalcha:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{zasady}}}{c_{\text{kwasu}}} \quad \text{lub} \quad \text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{c_{\text{kwasu}}}{c_{\text{zasady}}}$$

c_{zasady} i c_{kwasu} – stężenia składników buforu, czyli cząstek tworzących sprzężoną parę kwas–zasada w teorii Brönsteda–Lowry’ego

Ze względu na to, że oba składniki buforu znajdują się w tym samym roztworze, a więc w tej samej objętości, obliczając pH roztworu buforowego możemy uwzględnić wyłącznie liczbę moli składników buforu:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{zasady}}}{n_{\text{kwasu}}} \quad \text{lub} \quad \text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{n_{\text{kwasu}}}{n_{\text{zasady}}}$$

Oblicz pH roztworu otrzymanego w wyniku zmieszania 150 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/l i 150 ml roztworu HCOOH ($\text{pK}_a = 3,75$) o stężeniu 0,2 mol/l.

liczba moli NaOH: $n = 0,15 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,015 \text{ mol}$

liczba moli HCOOH: $n = 0,15 \text{ l} \cdot 0,2 \text{ mol/l} = 0,03 \text{ mol}$

W wyniku reakcji:



w roztworze znajdują się cząsteczki kwasu mrówkowego (HCOOH) i anionu mrówczanowego (HCOO^-), które tworzą sprzężoną parę kwas–zasada.

sposób I: 0,015 mola OH^- reaguje z 0,015 mola HCOOH (reakcja zachodzi w stosunku 1:1), w wyniku czego powstaje 0,015 mola HCOO^- , a 0,015 mola HCOOH pozostanie w formie kwasu.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{zasady}}}{n_{\text{kwasu}}} = 3,75 + \log \frac{0,015 \text{ mol}}{0,015 \text{ mol}} = 3,75 + 0 = \underline{3,75}$$

sposób II: Jeśli chcemy skorzystać ze wzoru uwzględniającego stężenie składników buforu musimy wziąć pod uwagę, że w wyniku zmieszania otrzymaliśmy roztwór o objętości 300 ml.

$$c_{\text{HCOOH}} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,3 \text{ l}} = 0,5 \text{ mol/l} - \text{stężenie kwasowego składnika buforu}$$

$$c_{\text{HCOONa}} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,3 \text{ l}} = 0,5 \text{ mol/l} - \text{stężenie zasadowego składnika buforu}$$

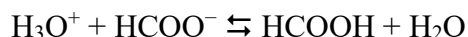
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{zasady}}}{c_{\text{kwasu}}} = 3,75 + \log \frac{0,5 \text{ mol/l}}{0,5 \text{ mol/l}} = 3,75 + 0 = \underline{3,75}$$

Z równania Hendersona–Hasselbalcha wynika, że pH roztworu buforowego nie zależy od bezwzględnych wartości stężeń jego składników, ale od stosunku tych stężeń (liczby moli). Rozcieńczenie roztworu buforowego nie zmieni pH w sposób znaczący dlatego, że stężenia (liczba moli) obu składników buforu zmieniają się proporcjonalnie, zatem stosunek stężeń (liczby moli) pozostanie ten sam.

Nieznaczna zmiana pH buforu występuje po dodaniu niewielkiej ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady.

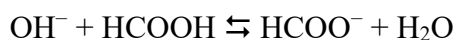
Na przykładzie buforu mrówczanowego ($\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$):

dodanie mocnego kwasu:



Jon H_3O^+ pochodzący z mocnego kwasu reaguje z zasadowym składnikiem buforu, w wyniku reakcji powstaje słaby kwas (HCOOH), który jest składnikiem buforu mrówczanowego.

dodanie mocnej zasady:



Jon OH^- pochodzący z mocnej zasady reaguje z kwasowym składnikiem buforu, w wyniku reakcji powstaje słaba zasada (HCOO^-), która jest składnikiem buforu mrówczanowego.

Przyjmuje się, że dany roztwór ma właściwości buforowe, jeśli liczba moli (stężenie) składników buforu różni się nie więcej niż 10 razy, tzn. stosunek liczby moli (stężeń) składników buforu wynosi maksymalnie 10:1 lub 1:10. **Zakres buforowy** każdego roztworu buforowego obejmuje zatem pH równe $\text{pK}_a \pm 1$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{10}{1} = \text{pK}_a + 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1}{10} = \text{pK}_a - 1$$

Z tego powodu nie każdy roztwór, w którym znajdują się cząsteczki HCOOH i HCOO⁻ spełnia funkcjonalną definicję buforu. Np. wodny roztwór kwasu mrówkowego nie ma właściwości buforowych, mimo obecności cząsteczek niezdisocjowanych i niewielkiej ilości anionu mrówczanowego.

Miarą zdolności roztworu buforowego do utrzymywania stałego pH jest **pojemność buforowa**. Pojemność buforowa określa liczbę moli jonów H₃O⁺ lub OH⁻, jakie należy wprowadzić do 1 litra roztworu buforowego, aby pH zmieniło się o 1.

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}}$$

Δc – stężenie jednoprotonowego mocnego kwasu lub zasady dodanych do roztworu buforowego (przeliczonych na 1 litr roztworu buforowego)

ΔpH – zmiana pH

Pojemność buforowa (β) jest tym większa, im wyższe jest stężenie składników buforu, zatem rozcieńczenie roztworu buforowego skutkuje obniżeniem pojemności buforowej. Pojemność buforowa zależy również od stosunku stężeń składników buforu i osiąga wartość maksymalną, gdy pH roztworu buforowego jest równe pK_a. W takiej sytuacji stężenie obu składników buforu jest identyczne, więc roztwór buforowy może zneutralizować dokładnie taką ilość mocnego kwasu co mocnej zasady.

Roztwory buforowe pełnią kluczową rolę w utrzymaniu równowagi kwasowo–zasadowej w organizmie człowieka, a najważniejsze z nich to:

bufor wodorowęglanowy, złożony z H₂CO₃ (właściwie CO₂ + H₂O) i HCO₃⁻ o największej pojemności buforowej w przedziale pH od 5,4 do 7,4

wodorofosforanowy, złożony z H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻ o największej pojemności buforowej w przedziale pH od 6,2 do 8,2

białczanowy, złożony z cząsteczek białek posiadających różny stopień uprotonowania i tym samym tworzących sprzężone pary kwas–zasada w teorii Brönsteda–Lowry’ego (zapisywane jako H–białczan/białczan⁻).

6.4. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI I ROZPUSZCZALNOŚĆ ZWIĄZKÓW TRUDNO ROZPUSZCZALNYCH

W roztworze nasyconym związku trudno rozpuszczalnego ustala się stan równowagi dynamicznej między osadem i jonami, tzn. w jednostce czasu tyle samo jonów przechodzi z fazy stałej do roztworu co w kierunku odwrotnym. Dla reakcji:



możemy zapisać wyrażenie na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{MnS}]}$$

Ze względu na to, że nierozpuszczony MnS stanowi odrębną fazę, a jego stężenie w danej temperaturze jest stałe, można przekształcić to wyrażenie następująco:

$$K \cdot [\text{MnS}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

zaś iloczyn: $K \cdot [\text{MnS}]$ jest określany **stężeniowym iloczynem rozpuszczalności** (I_R) lub stałą rozpuszczalności (K_S):

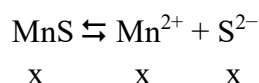
$$I_R = K_S = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Iloczyn rozpuszczalności jest równy iloczynowi stężeń molowych jonów powstałych w wyniku dysocjacji związku trudno rozpuszczalnego w jego roztworze nasyconym. Stężenia jonów są podniesione do potęg, które odpowiadają współczynnikom stechiometrycznym w równaniu reakcji.

Iloczyn rozpuszczalności jest pochodną stałej równowagi reakcji i zależy wyłącznie od temperatury.

Rozpuszczalność definiujemy jako stężenia molowe roztworu nasyconego związku trudno rozpuszczalnego i obliczamy z wykorzystaniem wartości iloczynu rozpuszczalności. Lepszą rozpuszczalnością z dwóch porównywanych związków charakteryzuje się ten związek, który posiada wyższą wartość iloczynu rozpuszczalności pod warunkiem, że związki dysocjują na taką samą liczbę jonów. Porównując wartości I_R możemy zatem określić, czy lepiej rozpuszczalny jest AgCl ($I_R = 1,6 \cdot 10^{-10}$) czy AgBr ($I_R = 5 \cdot 10^{-13}$) dlatego, że w wyniku dysocjacji 1 mola każdej soli powstają łącznie 2 mole jonów. Jeśli chcemy porównać rozpuszczalność np. MnS i PbCl₂ konieczne jest obliczenie ich rozpuszczalności na podstawie wartości iloczynów rozpuszczalności.

Jeśli I_R siarczku manganu (II) wynosi $1,4 \cdot 10^{-15}$ a z równania reakcji wynika, że w procesie rozpuszczania tyle samo moli jonów Mn^{2+} i S^{2-} przechodzi z osadu do roztworu:



to po podstawieniu do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności otrzymamy następującą zależność:

$$I_R = x \cdot x = x^2$$

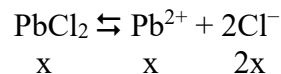
$$x = \sqrt{I_R}$$

$$x = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)}$$

x – rozpuszczalność siarczku manganu (stężenie molowe Mn^{2+} i S^{2-} w roztworze nasyconym)

Ta zależność między I_R a rozpuszczalnością jest uniwersalna dla elektrolitów typu AB, np. AgCl, AgSCN, CH_3COOAg , CuS, $BaCO_3$, BaS_2O_3 i ZnS.

W procesie rozpuszczania $PbCl_2$ ($I_R = 1,6 \cdot 10^{-5}$) do roztworu przechodzi dwa razy więcej moli jonów Cl^- niż Pb^{2+} :



Wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności $PbCl_2$ wygląda następująco:

$$I_R = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$$
$$\begin{array}{ccc} x & & 2x \end{array}$$

$$I_R = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

z czego wynika, że rozpuszczalność można wyrazić za pomocą wzoru:

$$x = \sqrt[3]{\frac{I_R}{4}}$$

W przypadku chlorku ołowiu (II) rozpuszczalność wyniesie:

$$x = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/l)}$$

W tym przypadku $1,59 \cdot 10^{-2}$ mol/l to także stężenie jonów Pb^{2+} w roztworze nasyconym, natomiast stężenie jonów Cl^- będzie dwa razy wyższe ($3,18 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

Tę zależność stosujemy dla elektrolitów typu A_2B lub AB_2 , np. Ag_2CO_3 , $Ag_2C_2O_4$ i Ag_2HPO_4 .

Na rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych wpływa:

a) zmiana temperatury

Wzrost temperatury zwykle skutkuje wzrostem wydajności procesu rozpuszczania oraz wzrostem wartości iloczynu rozpuszczalności (iloczyn rozpuszczalności zależy wyłącznie od temperatury!);

b) efekt wspólnego jonu

Jeśli w nasyconym roztworze związku trudno rozpuszczalnego (np. BaCO_3) rozpuścimy substancję zawierającą jon wspólny z tym związkiem, np. BaCl_2 to jego rozpuszczalność zmniejszy się.



$$I_R = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] - \text{wartość stała w danej temperaturze}$$

Wprowadzenie jonów Ba^{2+} np. w postaci chlorku zaburza równowagę między osadem a jonami w roztworze nasyconym nad osadem. Zgodnie z regułą przekory układ dąży do osiągnięcia nowego stanu równowagi, dlatego wzrost liczby jonów Ba^{2+} prowadzi do przesunięcia stanu równowagi reakcji w lewo, tzn. w kierunku wytrącania osadu BaCO_3 . Efektem jest zmniejszenie stężenia jonów CO_3^{2-} , czyli zmniejszenie rozpuszczalności węglanu baru w taki sposób, aby iloczyn stężeń jonów Ba^{2+} i CO_3^{2-} w roztworze nad osadem pozostał równy iloczynowi rozpuszczalności.

Oblicz stężenie molowe jonów jodkowych w roztworze nasyconym jodku srebra ($I_R = 6,3 \cdot 10^{-16}$). Jak zmieni się stężenie jonów jodkowych, jeśli w roztworze nad osadem rozpuścimy bez zmiany objętości azotan (V) srebra uzyskując stężenie 0,5 mol/l?

Stężenie jonów jodkowych w jego nasyconym roztworze (rozpuszczalność) obliczymy w następujący sposób:



$$x = \sqrt{I_R} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-16}} = 2,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Dodanie kationów srebra pochodzących z azotanu (V) srebra doprowadzi do obniżenia rozpuszczalności jodku srebra ze względu na efekt wspólnego jonu. Możemy obliczyć stężenie jonów jodkowych korzystając z wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności:

$$\begin{aligned} I_R &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] \\ 6,3 \cdot 10^{-16} &= 0,5 \cdot [\text{I}^-] \\ [\text{I}^-] &= 1,26 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Rozpuszczalność jodku srebra odpowiada stężeniu jonów jodkowych w mieszaninie i wyniesie $1,26 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$.

c) efekt solny

Rozpatrując roztwory nasycone związków trudno rozpuszczalnych zazwyczaj mamy do czynienia z roztworami o niewielkiej sile jonowej, charakteryzującymi się współczynnikami aktywności (f) bliskimi jedności i aktywnością jonów równą ich

stężeniom. Dodanie do nasyconego roztworu związku trudno rozpuszczalnego substancji nie posiadającej wspólnych jonów (np. dodanie NaCl do roztworu nad osadem MnS) powoduje zwiększenie siły jonowej roztworu, a tym samym zmniejszenie wartości współczynników aktywności jonów. W takiej sytuacji uzasadnione jest zastosowanie wyrażenia na termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności, np.:

$$I_R = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} = f_{Mn^{2+}} \cdot [Mn^{2+}] \cdot f_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}]$$

Stężenia jonów pochodzących ze związku trudno rozpuszczalnego muszą zwiększyć się, skoro wartość iloczynu rozpuszczalności jest stała (nie zmieniamy temperatury układu). W konsekwencji rozpuszczalność wzrasta na skutek wzrostu siły jonowej roztworu (tzw. efekt solny).

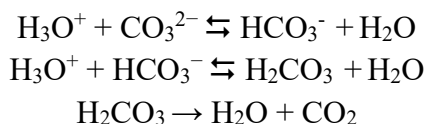
d) usuwanie jonów z roztworu nad osadem (wpływ zmiany pH)

Ilość rozpuszczonego osadu może zmienić się nie tylko w wyniku wprowadzenia wspólnych lub obcych jonów, ale również w wyniku usunięcia jednego z jonów z roztworu nad osadem.

Na przykład, w roztworze nad osadem BaCO₃ znajdują się jony Ba²⁺ i CO₃²⁻:



Jeśli do roztworu nad osadem węglanu baru (BaCO₃) dodamy kilka kropli HNO₃, osad osad zacznie rozpuszczać się (patrz rozdział 4.3.). Jon węglanowy pochodzi od słabego kwasu węglowego (H₂CO₃). Dodanie mocnego kwasu HNO₃ oznacza wprowadzenie jonów hydroniowych, które reagują z jonami CO₃²⁻, a następnie z jonami HCO₃⁻, co powoduje usuwanie jonów węglanowych z roztworu nad osadem węglanu baru:



Zgodnie z regułą przekory układ dąży do osiągnięcia stanu równowagi, dlatego ubytek jonów CO₃²⁻ prowadzi do przesunięcia równowagi w prawo, tzn. w kierunku rozpuszczania osadu BaCO₃.

Wytrącanie osadu

Znając wartość iloczynu rozpuszczalności danego związku możemy nie tylko obliczyć jego rozpuszczalność, ale także określić czy w danej sytuacji wytrąci się osad. Osad wytrąci się, jeśli wartość iloczynu stężeń jonów w roztworze będzie wyższa od wartości iloczynu rozpuszczalności danego związku.

Czy wytrąci się osad PbI_2 ($I_R = 1 \cdot 10^{-8}$), jeżeli zmieszany 150 ml roztworu $Pb(NO_3)_2$ o stężeniu 0,05 mol/l i 100 ml roztworu BaI_2 o stężeniu 0,001 mol/l?

Obliczamy liczbę moli i stężenie jonów (po zmieszaniu roztworów):

$$Pb^{2+}: n = 0,15 \text{ l} \cdot 0,05 \text{ mol/l} = 0,0075 \text{ mol}$$

$$c_M = \frac{0,0075 \text{ mol}}{0,25 \text{ l}} = 0,03 \text{ mol/l}$$

$$I^-: n = 0,1 \text{ l} \cdot 0,001 \text{ mol/l} \cdot 2 = 0,0002 \text{ mol}$$

$$c_M = \frac{0,0002 \text{ mol}}{0,25 \text{ l}} = 0,0008 \text{ mol/l}$$

Obliczamy iloczyn stężeń jonów zgodnie z wyrażeniem na iloczyn rozpuszczalności jodku ołowiu (II):

$$I_R = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

$$[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 0,03 \cdot (0,0008)^2 = 1,92 \cdot 10^{-8}$$

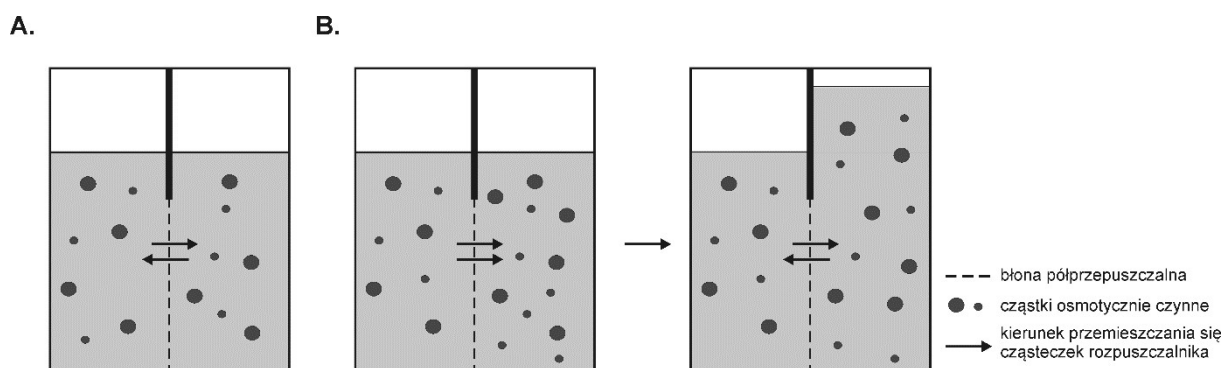
Porównujemy wartość iloczynu stężeń jonów z wartością iloczynu rozpuszczalności:

$$1,92 \cdot 10^{-8} > I_R (1 \cdot 10^{-8}) - \text{osad wytrąci się}$$

Właściwości związków trudno rozpuszczalnych oraz wpływ pH na ich rozpuszczalność wykorzystywane są m.in. w diagnostyce medycznej. Dobrze rozpuszczalne sole baru są toksyczne dla człowieka, ale trudno rozpuszczalny $BaSO_4$ może być stosowany jako środek kontrastowy podczas radiologicznej oceny stanu przewodu pokarmowego. Ze względu na stosunkowo wysoką liczbę atomową baru i wysoki współczynnik pochłaniania promieniowania, $BaSO_4$ należy do tzw. środków kontrastowych pozytywnych, czyli związków pochłaniających promieniowanie rentgenowskie w większym stopniu niż tkanki. $BaSO_4$ jest podawany doustnie w postaci zawiesiny o małej (0,5–1 g $BaSO_4$ /ml) lub dużej gęstości (2–3,5 g $BaSO_4$ /ml). Ze względu na niską wartość iloczynu rozpuszczalności ($1,1 \cdot 10^{-10}$) oraz nierozpuszczalność w kwasach (niskie pH w żołądku!), $BaSO_4$ nie wchłania się z przewodu pokarmowego i jest wydalany z organizmu w postaci niezmienionej.

6.5. CIŚNIENIE OSMOTYCZNE

Osmoza to zjawisko polegające na samorzutnym przechodzeniu cząsteczek rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną w wyniku występowania różnicy stężeń cząstek osmotycznie czynnych po obu stronach błony. Jeśli po obu stronach błony półprzepuszczalnej znajduje się taka sama liczba cząstek osmotycznie czynnych, to liczba cząsteczek rozpuszczalnika przechodzących przez błonę w obu kierunkach jest taka sama (Ryc. 6.1.A). Jeśli po jednej stronie błony półprzepuszczalnej znajduje się więcej cząstek osmotycznie czynnych, to cząsteczki rozpuszczalnika będą przechodzić przez błonę w kierunku roztworu o wyższym stężeniu cząstek osmotycznie czynnych (Ryc. 6.1.B). Wraz z przenikaniem cząsteczek rozpuszczalnika wzrasta ciśnienie po drugiej stronie błony półprzepuszczalnej (dochodzi do wzrostu objętości), co wymusza przechodzenie cząsteczek rozpuszczalnika w przeciwnym kierunku (Ryc. 6.1.B). Ciśnienie, przy którym ustala się równowaga dynamiczna, tzn. taka sama liczba cząsteczek rozpuszczalnika przechodzi przez błonę w obu kierunkach, określane jest **ciśnieniem osmotycznym** (Π).



Ryc. 6.1. Schematyczne wyjaśnienie zjawiska osmozy.

Wzór na ciśnienie osmotyczne roztworu nieelektrolitu ma postać:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

Π – ciśnienie osmotyczne

c – stężenie molowe (mol/l)

T – temperatura (K); $0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$

R – stała gazowa

$$R = 83,1 \frac{\text{hPa}\cdot\text{l}}{\text{K}\cdot\text{mol}} = 8,31 \frac{\text{kPa}\cdot\text{l}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

Ciśnienie osmotyczne jest koligatywną właściwością roztworu, zależną od stężenia cząstek osmotycznie czynnych, a nie rodzaju cząsteczek w roztworze i ich ładunku. Oznacza to, że roztwory elektrolitów wykazują wyższe ciśnienie osmotyczne w porównaniu z roztworami nieelektrolitów o tym samym stężeniu. Wyjątek stanowią roztwory kwasów, z których w procesie dysocjacji powstaje nieczynny osmotycznie jon H_3O^+ .

Wzór na ciśnienie osmotyczne roztworu elektrolitu przyjmuje postać:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

i – suma współczynników stechiometrycznych po stronie produktów w równaniu reakcji dysocjacji danego elektrolitu

Ciśnienie osmotyczne roztworu elektrolitu, zwłaszcza o stosunkowo wysokim stężeniu, zależy od aktywności jonów. W takiej sytuacji wzór na ciśnienie osmotyczne ma postać:

$$\Pi = i \cdot a \cdot R \cdot T = i \cdot f \cdot c \cdot R \cdot T$$

a – aktywność jonów w roztworze

f – współczynnik aktywności jonów w roztworze

Który roztwór: 0,2 mol/l KCl czy 0,2 mol/l roztwór glukozy wykazuje wyższe ciśnienie osmotyczne względem rozpuszczalnika, w danej temperaturze?

Stężenie cząstek osmotycznie czynnych w 0,2 mol/l roztworze KCl (elektrolit; $i = 2$) wynosi 0,4 mol/l. Stężenie cząstek osmotycznie czynnych w 0,2 mol/l roztworze glukozy (nieelektrolit) wynosi 0,2 mol/l. W obu przypadkach iloczyn $R \cdot T$ ma identyczną wartość, dlatego roztwór elektrolitu (KCl) wywiera wyższe ciśnienie osmotyczne niż roztwór nieelektrolitu (glukozy), chociaż stężenia tych roztworów są takie same.

Który roztwór: 0,2 mol/l Na₂CO₃ czy 0,4 mol/l HCl wykazuje wyższe ciśnienie osmotyczne względem rozpuszczalnika, w danej temperaturze?

Z równania dysocjacji węglanu sodu wynika, że:



1 cząsteczka węglanu sodu dysocjuje na 3 jony (3 cząstki osmotycznie czynne), dlatego ciśnienie osmotyczne roztworu Na₂CO₃ obliczymy ze wzoru:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T = 3 \cdot 0,2 \text{ mol/l} \cdot R \cdot T = 0,6 \text{ mol/l} \cdot R \cdot T$$

Kwasu solny jest całkowicie zdysocjowany i z każdej cząsteczki kwasu powstają 2 jony: Cl⁻ i H₃O⁺. Jon hydroniowy (H₃O⁺) jest nieczynny osmotycznie i dlatego ciśnienie osmotyczne roztworu HCl obliczymy w następujący sposób:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T = 1 \cdot 0,4 \text{ mol/l} \cdot R \cdot T$$

W obu przypadkach iloczyn $R \cdot T$ ma identyczną wartość, dlatego 0,2 mol/l roztwór Na₂CO₃ wykazuje wyższe ciśnienie osmotyczne względem rozpuszczalnika niż 0,4 mol/l roztwór HCl

Roztwór izotoniczny to roztwór o takim samym stężeniu cząstek osmotycznie czynnych (tzn. wywierający takie samo ciśnienie osmotyczne względem rozpuszczalnika) co roztwór oddzielony od niego błoną półprzepuszczalną, w danej temperaturze. Roztwory izotoniczne pozostają ze sobą w równowadze osmotycznej.

Roztworem izotonicznym względem 0,15 mol/l NaCl (elektrolit; $i = 2$) jest np. 0,3 mol/l roztwór glukozy (nieelektrolit). W obu przypadkach stężenie cząstek osmotycznie czynnych jest równe 0,3 mol/l, chociaż stężenia molowe tych roztworów są różne.

Roztwór hipotoniczny to roztwór o niższym stężeniu cząstek osmotycznie czynnych (tzn. wywierający niższe ciśnienie osmotyczne) względem roztworu oddzielonego od niego błoną półprzepuszczalną, w danej temperaturze. **Roztwór hipertoniczny** to roztwór o wyższym stężeniu cząstek osmotycznie czynnych (tzn. wywierający wyższe ciśnienie osmotyczne) względem roztworu oddzielonego od niego błoną półprzepuszczalną, w danej temperaturze.

Błona komórkowa krwinek czerwonych (erytrocytów), często wykorzystywany model biologiczny, jest przykładem błony selektywnie przepuszczalnej. Błona komórkowa erytrocytów jest przepuszczalna dla wody, anionów, glukozy i mocznika. W roztworze izotonicznym morfologia erytrocytów nie ulega zmianie. Umieszczenie erytrocytów w roztworze hipo- lub hipertonicznym skutkuje zmianą ich objętości. W roztworze hipertonicznym erytrocyty zmniejszają swoją objętość w wyniku wypływu wody z ich wnętrza – erytrocyty obkurczają się. W roztworze hipotonicznym woda napływa do erytrocytów, co skutkuje wzrostem napięcia błony komórkowej, a następnie lizą komórki i wydostaniem się hemoglobiny – erytrocyty ulegają hemolizie.

Jednym z badań laboratoryjnych pozwalających na ocenę prawidłowości budowy erytrocytów jest określenie oporności osmotycznej tych komórek. Oporność osmotyczna jest wskaźnikiem wrażliwości erytrocytów na działanie czynników wywołujących hemolizę. Tradycyjna postać tego badania (test Dacie'go i Lewisa) opiera się na ocenie zachowania erytrocytów w hipotonicznych roztworach NaCl. W tym celu przygotowuje się szereg roztworów NaCl o stężeniach od 0,1% do 0,9%, a następnie dodaje niewielką ilość erytrocytów. Oporność osmotyczna erytrocytów określana jest poprzez pomiar ilości hemoglobiny uwolnionej z erytrocytów w wyniku hemolizy. Badanie to wykorzystuje się w diagnostyce niedokrwistości sierpowato-krwinkowej, talasemii i sferocytozy wrodzonej (choroba Minkowskiego-Chauffarda), która jest najczęstszą formą wrodzonej niedokrwistości hemolitycznej. Obecnie stosuje się również nowoczesne metody oceny oporności osmotycznej takie jak test hemolizy w zakwaszonym glicerolu (AGLT 50), „Pink Test” oraz pomiar liczby nieuszkodzonych erytrocytów (po zawieszeniu ich w wodzie dejonizowanej) z wykorzystaniem cytometru przepływowego.

7. ZADANIA Z CHEMII MEDYCZNEJ

7.1. STĘŻENIE ROZTWORU

7.1.1. Przygotowano roztwór NaCl w taki sposób, że na 150 mg tej soli rozpuszczono w 5 g wody. Oblicz stężenie procentowe (w/w) otrzymanego roztworu.

7.1.2. Oblicz stężenie molowe roztworu glukozy ($M = 180 \text{ g/mol}$), jeżeli po rozpuszczeniu 18 g glukozy w wodzie otrzymano 80 ml roztworu.

7.1.3. Ile μmoli Na_2CO_3 znajduje się w 4 ml roztworu o stężeniu $0,02 \text{ mol/l}$?

7.1.4. Po rozpuszczeniu 33 g chlorku sodu ($M = 58,5 \text{ g/mol}$) w 100 g wody otrzymano roztwór o gęstości $1,17 \text{ g/ml}$. Oblicz stężenie procentowe (w/w) i molowe tego roztworu.

7.1.5. Zmieszano 30 ml 2% roztworu NaOH ($M = 40 \text{ g/mol}$) i 50 ml $0,05 \text{ mol/l}$ NaOH. Przyjając, że gęstość obu roztworów wynosi 1 g/ml . Jakie jest stężenie procentowe (w/o) otrzymanego roztworu?

7.1.6. W jednej butelce znajduje się 1,25 l wody mineralnej o zawartości jonów magnezu $0,0228 \text{ g/l}$, a w drugiej butelce jest 1500 ml wody o zawartości tych jonów wynoszącej $0,03947 \text{ mg/ml}$. Oblicz stężenie molowe jonów magnezu ($M = 24 \text{ g/mol}$) uzyskane po wymieszaniu wody z obu butelek.

7.1.7. Oblicz gęstość 23% (w/w) roztworu HCl ($M = 36,5 \text{ g/mol}$) o stężeniu $6,93 \text{ mol/l}$.

7.1.8. Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu octowego ($M = 60 \text{ g/mol}$) o stężeniu 6% (w/w), jeżeli jego gęstość wynosi $1,01 \text{ g/ml}$.

7.1.9. Oblicz stężenie procentowe (w/w) roztworu formaliny (aldehydu mrówkowego, $M = 30 \text{ g/mol}$) o stężeniu $14,8 \text{ mol/l}$, jeśli jego gęstość wynosi $1,11 \text{ g/ml}$.

7.1.10. W 100 ml krwi znajduje się 1 mg witaminy C. Ile mg tego związku będzie znajdować się w 100 ml krwi po podaniu dożylnym 2 ml 2% (w/o) roztworu witaminy C? Objętość krwi przyjmij jako 5 l.

7.2. OBLICZANIE DAWEK LEKÓW

7.2.1. Ile g chlorku wapnia znajduje się w 1 ampułce preparatu Calcium Chloratum WZF o objętości 10 ml, jeżeli w 1 ml jest 100 mg tej soli?

7.2.2. Ile mg substancji czynnej znajduje się 2 ampułkach o objętości 5 ml każda zawierających roztwór preparatu o stężeniu 4%? Jeżeli nie podana jest gęstość, to należy przyjąć, że jest to stężenie wagowo/objętościowe (w/o).

7.2.3. Lek Syntarpen przygotowuje się dodając 10 ml soli fizjologicznej (0,9% NaCl) do fiolki zawierającej 500 mg leku. Ile ml tak przygotowanego preparatu należy jednorazowo podać dziecku ważącemu 12 kg, jeżeli dawka zalecana wynosi 25 mg/kg masy ciała/dobę w 4 dawkach podzielonych?

7.2.4. Mamy do dyspozycji lek do iniekcji dożylniej w fiolce zawierającej 800 µg w 1,5 ml. Ile ml leku należy pobrać, jeżeli zalecono podanie 0,64 mg leku?

7.2.5. Ile ml soli fizjologicznej (0,9% NaCl) należy dodać do fiolki zawierającej 750 mg leku, jeżeli zalecono podanie 250 mg tego leku w objętości 2 ml?

7.3. WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW

7.3.1. Słaby kwas jednoprotonowy o stężeniu 0,1 mol/l jest zdysocjowany w 1,5%. Oblicz stałą dysocjacji tego kwasu i pH roztworu.

7.3.2. Jakie jest stężenie molowe słabego jednoprotonowego kwasu ($K_a = 4 \cdot 10^{-6}$), jeżeli jego pH = 3,2?

7.3.3. Oblicz pH wodnego roztworu kwasu azotowego (III) ($M = 47$ g/mol) o stężeniu 1,5% i stałej dysocjacji równej $7,08 \cdot 10^{-4}$. Gęstość roztworu przyjmij za równą gęstości wody.

7.3.4. Oblicz pH roztworu KOH ($M = 56$ g/mol), który w 250 ml zawiera 120 mg tego wodorotlenku.

7.3.5. Oblicz stopień dysocjacji jednoprotonowego kwasu o stężeniu 0,03 mol/l wiedząc, że jego stała dysocjacji wynosi $8 \cdot 10^{-6}$.

7.3.6. Zmieszano 500 ml roztworu NaOH o pH = 12,8 i 150 ml roztworu HCl o pH = 1,1. Oblicz pH otrzymanego roztworu.

7.4. pH ROZTWORÓW BUFOROWYCH

7.4.1. Oblicz pH roztworu buforowego otrzymanego przez zmieszanie 80 ml roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,2 mol/l ($pK_a = 4,76$) i 20 ml roztworu octanu sodu o stężeniu 0,2 mol/l.

7.4.2. Jak zmieni się pH roztworu buforu amonowego ($pK_a = 9,24$) o pH 9,4 po dodaniu do niego 50 ml HCl o stężeniu 0,5 mol/l?

7.4.3. Rozpuszczono 400 mg kwasu mlekowego ($M = 90 \text{ g/mol}$; $pK_a = 3,22$) w 250 ml wody bez zmiany objętości. Ile mg mlecyanu sodu ($M = 112 \text{ g/mol}$) należy dodać do roztworu, aby pH roztworu było równe 3,5?

7.4.4. Ile ml 0,5 mol/l NaOH należy dodać do 2 litrów 0,1 mol/l roztworu alaniny ($pK_1 = 2,4$; $pK_2 = 9,7$) o pH 2,4, aby pH roztworu było równe 2,8?

7.4.5. Jakie jest stężenie form jonowych lizyny ($pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 9$; $pK_3 = 10,5$) w 500 ml roztworu o pH 8,2, jeżeli w roztworze znajduje się 0,15 mola tego aminokwasu?

7.4.6. 285 mg glicyny ($M = 75 \text{ g/mol}$; $pK_1 = 2,3$; $pK_2 = 9,6$) rozpuszczono bez zmiany objętości w 150 ml roztworu o takim pH, że wszystkie cząsteczki aminokwasu występowały w formie jonu obojnaczego. Ile ml 0,02 mol/l HCl ($M = 36,5 \text{ g/mol}$) należy dodać do tego roztworu, aby jego pH było równe 2,3?

7.5. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

7.5.1. Oblicz stężenia molowe jonów jodkowych w nasyconym roztworze PbI_2 ($I_R = 1 \cdot 10^{-8}$; $M = 461 \text{ g/mol}$).

7.5.2. W jakiej objętości wody dejonizowanej całkowicie rozpuści się 0,5 g osadu $CaCO_3$ ($I_R = 4,9 \cdot 10^{-9}$; $M = 100 \text{ g/mol}$)?

7.5.3. Oblicz iloczyn rozpuszczalności szczawianu baru ($M = 225 \text{ g/mol}$) wiedząc, że w 250 ml jego nasyconego roztworu znajduje się 318 mg tej soli.

7.5.4. Oblicz, czy wytrąci się osad wodorotlenku magnezu ($I_R = 3,9 \cdot 10^{-10}$), jeżeli zmieszamy 1,5 litra roztworu chlorku magnezu o stężeniu 1 mmol/l i 2 litry 2 mmol/l NaOH?

7.5.5. Oblicz, czy wytrąci się osad $BaSO_4$ ($I_R = 1 \cdot 10^{-10}$), jeżeli w 2 litrach roztworu chlorku baru o stężeniu $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ rozpuścimy bez zmiany objętości 1,5 mg siarczanu (VI) sodu ($M = 142 \text{ g/mol}$)?

7.5.6. Czy można sporządzić roztwór wodny wodorotlenku cynku ($I_R = 5 \cdot 10^{-17}$) zawierający 0,9 mg kationów Zn^{2+} ($M = 65 \text{ g/mol}$) w 3 litrach?

7.5.7. Ile μg $AgCl$ ($I_R = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $M = 143,5 \text{ g/mol}$) rozpuści się w 300 ml roztworu NaCl o stężeniu 0,01 mol/l?

7.6. CIŚNIENIE OSMOTYCZNE

7.6.1. Oblicz, o ile zmieni się ciśnienie osmotyczne (względem rozpuszczalnika) wywierane przez 1 litr roztworu zawierającego 36 g kwasu malonowego ($M = 104 \text{ g/mol}$), jeżeli jego roztwór o temperaturze 5°C podgrzejemy do temperatury 25°C ?

7.6.2. Oblicz ciśnienie osmotyczne (względem rozpuszczalnika) roztworu NaCl o stężeniu $0,15 \text{ mol/l}$ w temperaturze 20°C . Współczynnik aktywności $f = 0,8$.

7.6.3. Roztwór wodny zawierający w 1 litrze 500 mg glukozy ($M = 180 \text{ g/mol}$) i 0,7 g pewnego nieelektrolitu wykazuje ciśnienie osmotyczne równe $26,77 \text{ kPa}$ w temperaturze 37°C . Oblicz masę molową tego nieelektrolitu.

7.6.4. Oblicz ciśnienie osmotyczne roztworu otrzymanego w wyniku zmieszania 150 ml roztworu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $0,2 \text{ mol/l}$ i 250 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ w temperaturze 293 K ?

7.6.5. Oblicz, czy erytrocyty zawieszone w 700 ml roztworu zawierającego 0,05 mola maltozy, 3 g inozytolu ($M = 180 \text{ g/mol}$) oraz 250 mg KCl ($M = 74,5 \text{ g/mol}$) ulegną hemolizie w temperaturze 310 K ? Ciśnienie osmotyczne osocza krwi wobec wody w tej temperaturze wynosi 775 kPa .

7.6.6. Ile gramów fruktozy ($M = 180 \text{ g/mol}$) należy dodać do 500 ml roztworu mocznika o stężeniu 5 mmol/l , aby otrzymany roztwór był izotoniczny względem roztworu sacharozy o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ w tej samej temperaturze? Pomiń zmianę objętości.

8. ODPOWIEDZI DO ZADAŃ Z CHEMII MEDYCZNEJ

UWAGA! Otrzymane wyniki mogą się nieznacznie różnić od podanych poniżej ze względu na zastosowane zaokrąglenia wyników obliczeń.

7.1.1. 2,91%

7.1.2. 1,25 mol/l

7.1.3. 80 μmoli

7.1.4. 24,8% i 4,96 mol/l

7.1.5. 0,875%

7.1.6. $0,00133 \text{ mol/l} = 1,3 \text{ mmol/l}$

7.1.7. 1,1 g/ml

7.1.8. 1,01 mol/l

7.1.9. 40%

7.1.10. 1,8 mg/100 ml

7.2.1. 1 g

7.2.2. 400 mg

7.2.3. 1,5 ml

7.2.4. 1,2 ml

- 7.2.5. 6 ml
- 7.3.1. $K = 2,28 \cdot 10^{-5}$, pH = 2,82
- 7.3.2. 0,1 mol/l
- 7.3.3. 1,82
- 7.3.4. 11,93
- 7.3.5. 1,6%
- 7.3.6. 12,48
- 7.4.1. 4,16
- 7.4.2. zmniejszy się o 0,02
- 7.4.3. 950 mg
- 7.4.4. 86 ml
- 7.4.5. jon obojnaczy: 0,04 mol/l; forma „+1”: 0,26 mol/l
- 7.4.6. 95 ml
- 7.5.1. 0,00271 mol/l
- 7.5.2. w 71,4 litrach
- 7.5.3. $3,2 \cdot 10^{-5}$
- 7.5.4. tak, iloczyn stężeń jonów wynosi $5,6 \cdot 10^{-10}$ i jest większy niż I_R
- 7.5.5. nie, iloczyn stężeń jonów wynosi $1,06 \cdot 10^{-11}$ i jest mniejszy niż I_R
- 7.5.6. nie, maksymalnie 0,452 mg
- 7.5.7. 0,689 μg
- 7.6.1. wzrośnie o 575 hPa (z 7993 hPa do 8568 hPa)
- 7.6.2. 5844 hPa
- 7.6.3. 92 g/mol
- 7.6.4. 7000 hPa
- 7.6.5. tak, ciśnienie osmotyczne roztworu jest równe 270 kPa
- 7.6.6. 8,55 g

SPIS TABEL

Tabela 2.1. Podstawowe jednostki miar w układzie SI.

Tabela 2.2. Jednostki i skróty jednostek najczęściej stosowane na opakowaniach leków.

Tabela 4.1. Podział kationów na grupy analityczne.

Tabela 4.2. Reakcje kationów grupy I.

Tabela 4.3. Reakcje kationów grupy II.

Tabela 4.4. Reakcje kationów grupy III.

Tabela 4.5. Reakcje kationów grupy IV.

Tabela 4.6. Reakcje kationów grupy V.

Tabela 4.7. Podział anionów na grupy analityczne.

Tabela 4.8. Tabela rozpuszczalności wybranych soli w wodzie.

Tabela 5.1. Zestawienie najczęściej używanych wskaźników alkacymetrycznych.

Tabela 5.2. Wartości pK_a wybranych kwasów organicznych, nieorganicznych oraz aminokwasów.

SPRAWOZDANIE – IDENTYFIKACJA KATIONU

Zadanie 1		
czynność	obserwacja	wniosek
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
Numer próbki:		Kation:
Imię i nazwisko:		

Równania reakcji chemicznych:

SPRAWOZDANIE – IDENTYFIKACJA KATIONU

Zadanie 2		
czynność	obserwacja	wniosek
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
Numer próbki:		Kation:
Imię i nazwisko:		

Równania reakcji chemicznych:

SPRAWOZDANIE – IDENTYFIKACJA ANIONU

Zadanie 1		
czynność	obserwacja	wniosek
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
Numer próbki:		Anion:
Imię i nazwisko:		

Równania reakcji chemicznych:

SPRAWOZDANIE – IDENTYFIKACJA SOLI

Zadanie 1		
czynność	obserwacja	wniosek
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
8.		
Numer próbki:		Wzór soli:
Imię i nazwisko:		

Równania reakcji chemicznych:

SPRAWOZDANIE – IDENTYFIKACJA SOLI

Zadanie 2		
czynność	obserwacja	wniosek
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
8.		
Numer próbki:		Wzór soli:
Imię i nazwisko:		

Równania reakcji chemicznych:

SPRAWOZDANIE

Jodometryczne oznaczenie dichromianu (VI) potasu

Imię i nazwisko:	
Numer stanowiska:	
Stężenie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$c = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad} \text{ mol/l}$
Masa molowa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$M = 294 \text{ g/mol}$
Objętość zużytego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$V_1 = \underline{\quad}, \underline{\quad} \text{ ml}$
	$V_2 = \underline{\quad}, \underline{\quad} \text{ ml}$
	$V_3 = \underline{\quad}, \underline{\quad} \text{ ml}$
Średnia objętość zużytego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$V_{\text{śr.}} = \underline{\quad}, \underline{\quad} \text{ ml}$
Stężenie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$c = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad} \text{ mol/l}$
Masa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg/100 ml}$

NOTATKI/OBLICZENIA