

## **P3-ROZDZIELANIE MIESZANINY STAŁYCH SOLI PRZEZ KRYSTALIZACJĘ**

*Przed przystąpieniem do wykonywania zajęć laboratoryjnych P3 należy opanować podstawy teoretyczne przedstawione poniżej, przeanalizować kolejne etapy wykonania ćwiczenia opisane w instrukcji, przeanalizować przykładowe rozwiązanie zadania, samodzielnie rozwiązać wszystkie przykładowe zadania do rozwiązania ze Skryptu cz. I, rozdział 7.5, strony 122-123, oraz w miarę możliwości rozwiązać inne podane zadania przygotowujące.*

### **1. Podstawy teoretyczne do opracowania:**

#### **Zjawiska zachodzące podczas rozpuszczania fazy stałej w wodzie**

Należy zaznajomić się ogólnie z procesami dysocjacji i solwatacji (hydratacji) zachodzącymi podczas rozpuszczania ciał stałych w cieczach oraz towarzyszącymi im efektami energetycznymi i ich źródłem. Informacje te można znaleźć w wielu ogólnodostępnych źródłach pod hasłami „rozpuszczanie” lub ”solvation”. Warto zajrzeć do książki P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2002 oraz przeczytać rozdział 4.1.2 ze Skryptu cz. I (strony 40-44) omawiający wodę jako rozpuszczalnik.

#### **Podstawowy sprzęt laboratoryjny – zlewka, cylinder miarowy, tryskawka, bagietka, szkiełko zegarkowe, lejek Büchnera, kolba ssawkowa, zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem, palnik gazowy, waga techniczna**

Należy przeczytać rozdział 2.1 ze Skryptu cz. I oraz rozdział 1.3 z dokumentu Podstawy techniki pracy laboratoryjnej i zaznajomić się z funkcjami wymienionego podstawowego sprzętu laboratoryjnego.

#### **Podstawowe operacje laboratoryjne – ważenie na wadze technicznej, przygotowywanie roztworów wodnych, zatężanie roztworów, sączenie osadów na lejku Büchnera (pod zmniejszonym ciśnieniem) oraz suszenie osadów**

Należy przeczytać rozdział 2.2 ze Skryptu cz. I oraz rozdział 2.1 i 2.3 z dokumentu Podstawy techniki pracy laboratoryjnej. Proszę zwrócić szczególną uwagę na zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem rys.2.27 (str. 16, Skrypt cz. I) i umieć wymienić i opisać funkcje jakie pełnią poszczególne części zestawu. Warto także znać podział i wygląd sączków stosowanych w praktyce laboratoryjnej ze względu na ich zastosowanie (płaskie krążki, złożone w stożek, karbowane) i materiał z jakiego są zrobione (twarde, średnie, miękkie). Proszę zwrócić szczególną uwagę na bezpieczeństwo pracy podczas wykonywania takich czynności, jak zatężanie roztworu i przenoszenie gorących roztworów. Proszę zapoznać się ze sposobami suszenia preparatów do stałej masy (str. 19, Skrypt cz. I; J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, t. 2, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001). Proszę zapoznać się z instrukcją obsługi wagi laboratoryjnej oraz zasadami poprawnego ważenia.

#### **Kryształizacja z roztworu**

Stosowana laboratoryjnie jako metoda oczyszczalnia i rozdzielania związków omówiona jest bardzo dokładnie w Skrypcie cz I, rozdział 7.1-7.3 na stronach 105-113. Wymagana będzie znajomość i zrozumienie zagadnień związanych z pojęciami rozpuszczalność, roztwór nasycony, przesycony, krzywa rozpuszczalności, izoterma rozpuszczalności w układzie jedno

i dwuskładnikowym. Na stronie 109 bardzo dokładnie zostało omówione jak na wykresie można przedstawić proces zateżania i krystalizacji roztworu wodnego zawierającego dwie rozpuszczalne sole natomiast na podstawie rysunku 7.4 (strona 110) przedstawiono szczegółowy przykład obliczania masy substancji wydzielanej podczas procesu rozdzielania. Ćwiczenie P3 będzie polegało na przeprowadzeniu analogicznego procesu rozpuszczania, ogrzewania, zateżania i krystalizacji jednego z układów dwóch soli (A+B) przedstawionego w Tabeli 1. w instrukcji do ćwiczenia P3. Zawartość składnika B w otrzymanych mieszaninach nie będzie znana i będzie należało ją oszacować na podstawie narysowanego wykresu analogicznego do tego na rysunku 7.4. Podstawą takiego wykresu będą własnoręcznie narysowane izotermy rozpuszczalności dla danej pary soli przedstawione w instrukcji.

## **2. Analiza instrukcji wykonania ćwiczenia P3**

Przyjmij, że do wykonania doświadczenia na laboratorium otrzymujesz na przykład pojemnik podpisany jako 1a, zawierający mieszaninę 5 g KCl i nieznaną ilość KClO<sub>3</sub>, którą należy rozpuścić w 125g wody. Przeanalizuj sposób wykonania tego doświadczenia i zastanów się nad kolejnymi elementami doświadczenia. W jakim naczyniu przygotujesz roztwór, czy na szybkość zateżania będzie wpływała objętość i kształt naczynia? Zapisz jakie czynniki uwzględniś przy doborze tego naczynia Jak odmierzysz wodę potrzebną do przygotowania roztworu – za pomocą pipety miarowej, cylindra, a może nie będziesz korzystał(a) z naczynia miarowego a całość będziesz ważył(a) (sprawdź jednostki stężenia, w których rysowane są w ćwiczeniu izotermy rozpuszczalności). W jaki sposób określisz moment zakończenia odparowywania wody, czyli jak sprawdzisz, że odparowano 70 g wody w tym przypadku? Następnie narysuj izotermy rozpuszczalności dla układu KCl-KClO<sub>3</sub> zgodnie z danymi z instrukcji i wskaż w którym punkcie zakończy się krystalizacja w temperaturze 20 °C po odparowaniu dokładnie 70 g wody? Zastanów się czy można byłoby odparować 80 g wody (odpowiedź uzasadnij, wyjaśnij jakie kryteria należy wziąć pod uwagę). Przeanalizuj na wykresie, ile wody maksymalnie można byłoby odparować tak, aby nie straciła się druga sól. Czy na tej podstawie da się określić bezpieczny margines błędu jaki możemy popełnić odparowując 70 g wody. Pamiętaj, że po wyłączeniu ogrzewania z roztworu może do momentu ochłodzenia odparować nawet 2 g wody. Czy odparowanie za dużej, bądź za małej ilości wody ma takie same skutki? Weź pod uwagę zarówno czystość produktu jak i wydajność procesu rozdzielania mieszaniny. Czy na pewno wiesz, która sól powinna wykrystalizować, a która nie? Przeanalizuj tabelę w instrukcji z reakcjami charakterystycznymi dla anionów. Jaki powinien być wynik reakcji z 0,1M roztworami AgNO<sub>3</sub> i BaCl<sub>2</sub> jeśli otrzymany produkt rozdziału próbki 1a byłby czysty? Co natomiast będziemy obserwowali, gdyby produkt był zanieczyszczony? Napisz odpowiednie równania zachodzących reakcji w formie jonowej. Po co kryształy na sączku przemywane są metanolem? Zastanów się, jakich ogólnych wniosków spodziewasz się po wykonaniu całego ćwiczenia?

Co się zmieni w toku analizy i samego wykonania ćwiczenia, jeśli na laboratorium otrzymasz na przykład próbkę 3b?

### 3. Rozwiązanie przykładowego zadania laboratoryjnego

W poniżej tabeli przedstawiono izotermy rozpuszczalności układu  $\text{KNO}_3$ -KCl.

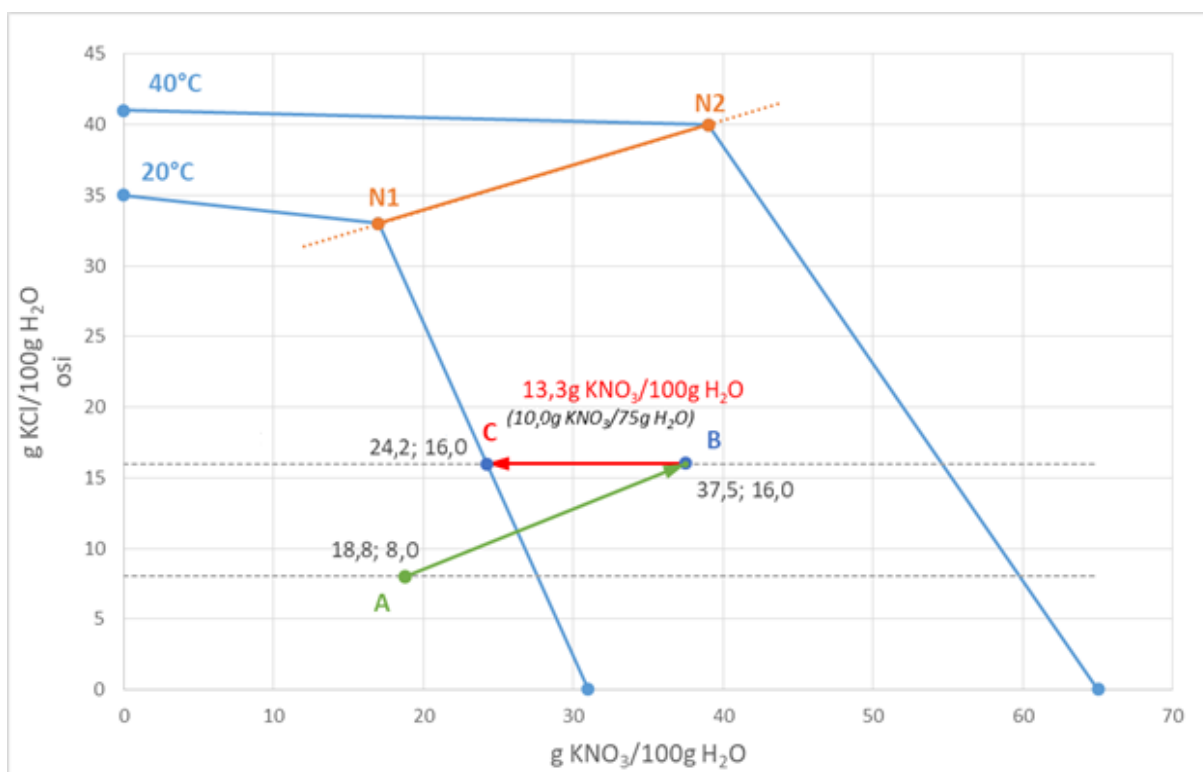
Temperatur a	Skład fazy ciekłej [g / 100 g $\text{H}_2\text{O}$ ]		Skład fazy stałej
	$\text{KNO}_3$	KCl	
20 °C	0,0	35,0	KCl
	17,0	33,0	KCl + $\text{KNO}_3$
	31,0	0,0	$\text{KNO}_3$
40 °C	0,0	41,0	KCl
	39,0	40,0	KCl + $\text{KNO}_3$
	65,0	0,0	$\text{KNO}_3$

W 150 g wody rozpuszczono mieszaninę składającą się z 12,0 g KCl oraz nieznaną ilość azotanu potasu. Następnie z roztworu odparowano 75 g wody, po czym roztwór ochłodzono powoli do temperatury 20°C. Wykryształowany osad oddzielono przy użyciu zestawu do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt przemyto, przeniesiono na szkiełko zegarkowe, usunięto sączek i wysuszono w temperaturze około 70 °C. Masa produktu wyniosła 10,0g.

- Zaznacz gdzie na wykresie występuje roztwór nasycony zarówno względem KCl, jak i  $\text{KNO}_3$ .
- Która sól wytrąca się w tych warunkach? Odpowiedź uzasadnij analizując wykres.
- Zaznacz odpowiednie punkty na wykresie odpowiadające składom otrzymanych roztworów oraz przebieg całego przeprowadzonego procesu.
- Podaj skład początkowej mieszaniny. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- W jaki sposób można doświadczalnie potwierdzić, która sól wykryształowała? Proszę zapisać odpowiednie reakcje w formie jonowej.

**Rozwiązanie:** Na podstawie danych przedstawionych w tabeli wykonano wykres przedstawiający izotermy rozpuszczalności układu  $\text{KNO}_3$ -KCl

- Obszar nasycenia roztworu względem obu soli jest zaznaczony jako pomarańczowa linia przechodząca przez punkty N1 i N2.
- Rozpuszczając 12,0 g KCl w 150g  $\text{H}_2\text{O}$  otrzymujemy roztwór o stężeniu 8,0 g KCl/100g  $\text{H}_2\text{O}$  (w punkcie A), a po dwukrotnym zatężeniu 16,0 g/100g  $\text{H}_2\text{O}$  (w punkcie B). Oba składy roztworów zaznaczone na wykresie przerywaną szarą linią są roztworami nienasyconymi w podanych temperaturach (znajdują się poniżej linii N1-N2 dlatego KCl nie będzie krystalizował po zatężeniu i ochłodzeniu roztworu. Roztwór może być jedynie przesycony względem  $\text{KNO}_3$  jeżeli jego stężenie będzie większe niż 24,2 g  $\text{KNO}_3$ /100g  $\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 20°C (punkt C na wykresie). Jedyną solą, która może krystalizować w warunkach zadania jest  $\text{KNO}_3$ .
- Po zatężeniu (odcinek A-B) i ochłodzeniu (odcinek B-C) z roztworu zawierającego końcowo 75 g wody wykryształowano 10,0 g  $\text{KNO}_3$  (otrzymując roztwór w punkcie C). Na wykresie w stężeniach wyrażonych jako masa soli/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  odpowiadałoby to wydzieleniu 13,3 g  $\text{KNO}_3$  (czyli długość odcinka B-C wynosi  $10,0 \cdot (100/75) = 13,3$ ). Zatem stężenie soli  $\text{KNO}_3$  w punkcie B, a więc po zatężeniu, wynosi  $24,2 + 13,3 = 37,5 \text{ g}/100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ . Przed zatężeniem (dwukrotnym) w punkcie początkowym A stężenie soli  $\text{KNO}_3$  było równe  $37,5/2 \cong 18,8 \text{ g}/100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ .



- d) Jeśli stężenie roztworu w punkcie A wynosiło około 18,8 g KNO<sub>3</sub>/100 g H<sub>2</sub>O to w 150 g wody musiało zostać rozpuszczone 18,8\*1,5 ≈ 28,2g KNO<sub>3</sub>. Skład początkowej mieszaniny: 12,0 g KCl, 28,2 g KNO<sub>3</sub>, 150 g H<sub>2</sub>O.

Alternatywnie można ułożyć równanie bilansowe gdzie stosunek ilości soli rozpuszczonej w końcowych 75 g wody musi odpowiadać rozpuszczalności tej soli w punkcie C wyrażonej w g/100g H<sub>2</sub>O. Jeśli x oznacza początkową masę KNO<sub>3</sub>, wykrystalizowano 10 g soli, a masa pozostałej wody to 75 g, wtedy:  $(x-10,0 \text{ g})/75 \text{ g} = 24,2 \text{ g}/100 \text{ g}$ . Stąd  $x = 28,2 \text{ g}$ .

*Sprawdzenie:* początkowa zawartość KNO<sub>3</sub> to 28,2g, po zateżeniu i wykrystalizowaniu 10,0 g pozostało 18,2g soli rozpuszczonej w 75g wody, co daje stężenie około 24,3 g/100g H<sub>2</sub>O (roztwór nasycony w punkcie C).

- e) Wykrystalizowana sól (KNO<sub>3</sub>) w reakcji zarówno z roztworem AgNO<sub>3</sub> jak i z BaCl<sub>2</sub> nie będzie dawała widocznych objawów reakcji. W przypadku gdyby wykrystalizował KCl, lub próbka byłaby zanieczyszczona tą solą w reakcji z roztworem AgNO<sub>3</sub> będzie powstawał biały osad (bądź zmętnienie) AgCl ( $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ ), który ciemnieje pod wpływem światła w wyniku rozkładu do metalicznego srebra.

#### 4. Przykładowe zadania do samodzielnego rozwiązania

a) *obowiązkowe:* Skrypt cz. I, rozdział 7.5, strony 122-123

b) *fakultatywne:*

1. Rozpuszczalność pewnej soli wynosi 2,0 g / 100 g wody w 25 °C i 10,0 g / 100 w 50 °C. 50,0 g tej soli rozpuszczono w 250 g wody o temperaturze 80°C. Ile wody należy odparować, jeśli po schłodzeniu do 25 °C otrzymano 48,0 g osadu?
2. Na podstawie poniższych danych narysuj wykres na papierze milimetrowym zależność rozpuszczalności związku **A** w funkcji temperatury.

Temperatura	20 °C	50 °C	80 °C
Rozpuszczalność związku <b>A</b> w 100 g H <sub>2</sub> O	50,0 g	70,0 g	85,0 g

- a) Zaznacz na wykresie obszar w którym występuje: a) roztwór nasycony związku **A**; b) roztwór nasycony pozostający w równowadze z fazą stałą związku **A**.
  - b) Czy roztwór związku **A** o stężeniu 10 % jest roztworem nasyconym w temperaturze 20 °C? Odpowiedź uzasadnij.
3. Na papierze milimetrowym proszę narysować wykres, oznaczyć osie oraz zaznaczyć i opisać punkty i charakterystyczne krzywe układu dwóch soli przedstawionych w tabeli, a następnie rozwiązać zadanie:

Izoterma	KClO <sub>3</sub> /g /100g H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g /100g H <sub>2</sub> O	Skład fazy stałej
15°C	0,0	10,0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	3,5	8,5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KClO <sub>3</sub>
	6,0	0,0	KClO <sub>3</sub>
45°C	0,0	16,0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	12,0	11,0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KClO <sub>3</sub>
	16,0	0,0	KClO <sub>3</sub>

W 200 g wody o temperaturze 60 °C rozpuszczono 10,0 g KClO<sub>3</sub> i 1,0 g soli K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Następnie roztwór zatężono poprzez odparowanie 80 g wody, po czym ochłodzono go do temperatury 15°C. Która z soli i w jakiej ilości wykrystalizuje w tych warunkach? Przedstaw na wykresie przebieg całego procesu. W jaki sposób można to potwierdzić? Proszę zapisać odpowiednie reakcje w formie jonowej.