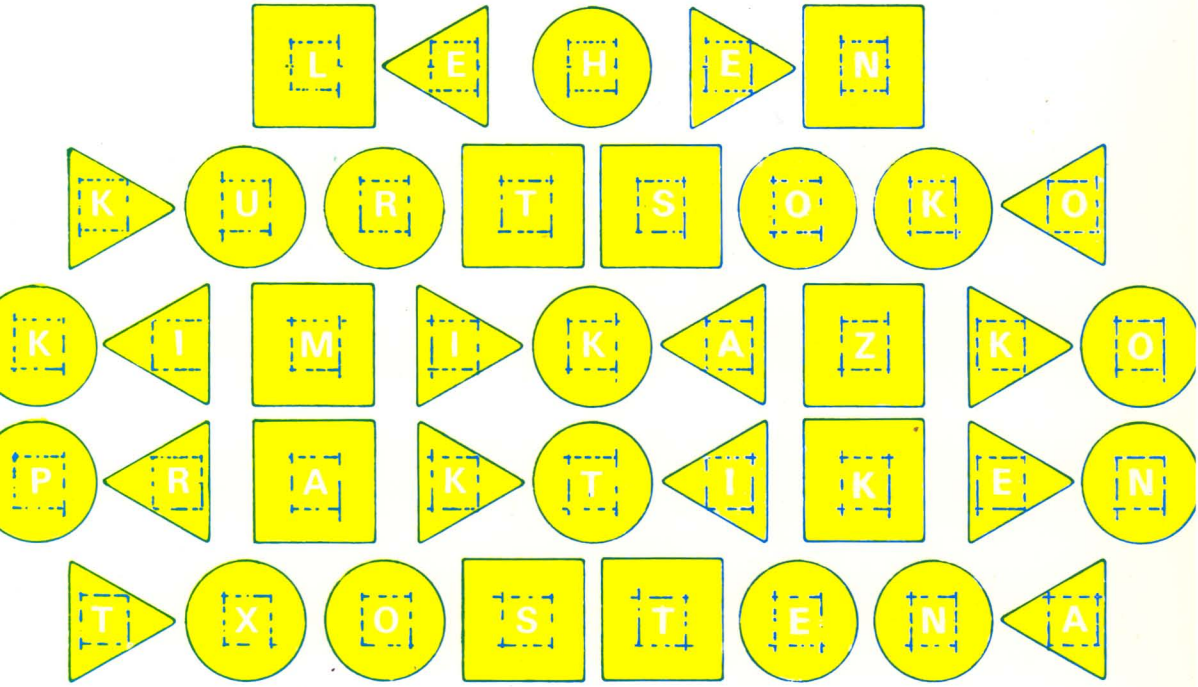


FERNANDO

MIJANGOS

udako euskal unibertsitatea

IRUÑEA 1987

udako euskal unibertsitatea

LEHEN KURTSOKO KIMIKAZKO PRAKTIKEN TXOSTENAK

DR. FERNANDO MIJANGOS

UDAKO EUSKAL UNIBERTSITATEA
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

EUSKO JAURLARITZAREN LAGUNTZAZ

c U.E.U.KO KIMIKA SAILA

LEGE-GORDAILUA: BI-1812-87

ISBN: 84-404-0706-8

INPRIMITEGIA: BOAN S.A. Partikular de Costa 12-14 BILBO

AURKIBIDEA

Hitzaurrea 1

Erreakzioaren Etekina 3

Gasen Askapena 11

Disoluzioak. Neutralizazio-Bolumetria 17

Gatzen Eraketa eta Kristalizazioa 27

Kontzentrazioa eta tenperaturaren Eragina
Erreakzio-Abiadura 35

Redox Bolumetria-Permanganimetria 45

Prezipitazioa, Disolbagarritasuna, Katioien Ezagumendua 55

Disoluzio Indargetzaileak 67

HITZAURRE MODURA

Gaur egun agortuta dagoen "Kimika; Lehen kurtsoko praktikak" deituriko liburua argitaratu zenetik hona, zazpi urte luze pasatu dira. Urte hauetan Unibertsitatea, orohar, sendotuko eta aberastuko zela espero genuen, baina, ostera, oso diru publiko gutxi inbertitzen denez beraren egoera larri ikusten dugu. Honen ondorioz, Unibertsitateko laborategiak, ikasleentzako laborategiak batez ere, ez dira gaurkotasunez janzten.

Zer esanik ez, urte hauetan ikasitako esperientziarekin, eta borontate onez, lehen kurtsoko praktiken aldatzeari eta gaurkotzeari ekin genion, baina dirua zela medio, ahalegina alferrik zen. Ikasleen premiaren aurrean bi irtenbide desberdin ikusi genituen: laborategiko praktikak aldatzea dirurik gabe, edo praktiken edukia konstante mantendu arren, liburuaren berrargitaratzera jo.

Hori dela eta, gaur egun Zientzi Fakultatean egiten diren praktikei buruzko liburua idaztea ezinbestekotzat jotzen dugu. Liburua izan baino, egindako praktiken txostenak direla azpimarratu behar da, zeren oso praktika interesgarri batzu gure errealitatetik at geratzen bait dira, eta liburuxka honek ezin bait du programa esperimental osoa bete.

Bukatzeko, neure ikasleak eskertu nahi eta behar ditut, batez ere beraiek emandako laguntza, izandako patzientzia, eta egindako iradokizunak, beraiek gabe gureak zentzurik ez bait du. Beste irakaslekideen izenak ere aipatu nahi ditut: hala nola Luis, Matilde, Jazinto, eta Itziar. Nirekin batera lan egiten dutelarik, ni jasotzeagatik eta animatzeagatik eskertzen ditut.

ERREAKZIOAREN ETEKINA

ERREAKZIOAREN ETEKINA

Sarrera

Praktika honetan mole kontzeptua finkatu nahi genuke. Esperimentalki, noski, zientzilariak bait gara, edo izan nahi genuke behintzat. Erreakzioa nola den, molea zer den, eta erreakzioaren etekina nola kalkulatzen den ikusi nahi dugu. Praktika hau egitean, klasean sarritan esaten digutena (A-ren mole batek B-ren mole birekin erreakzionatzen duela etabar) praktikaren bidez ikusiko dugu.

Esperimentalki frogatu izan denez, erreakzio kimikoetan ia ezinezkoa dela 100% etekina lortzea jakina da, arrazoi desberdinengatik hala nola substantzien galera, edo oreka-konstantearen baloreagatik.

Praktikan erabilitako tresneria eta konposatuak.

1 Erloju-beira
1 100cc-tako prezipitatu-ontzi
1 Beirazko ziri
Iragazpapera
1 25cc-tako probeta
1 Buchner onil
1 Kitasato
1 Huts-ponpa
1 500cc-tako erlenmeyer
1 Bunsen metxero
1 Tripode
1 Amiantodun sare
Erabilitako produktuak egoera eta baldintza hauetan daude:
$CaCl_2 . 3,5 H_2O$
H_2SO_4 10% bolumenetan

Oinarri teorikoa

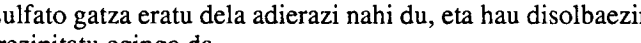
Laborategiko saio guztietan lortzen diren emaitzak ez dira inoiz teorian bezain ondo betetzen. Balore teorikoak, erreakzioaren estekiometria eta datu termodinamikoak (oreka-konstantea) jakin eta gero kalkula daitezke. Balore teorikoak jakin ondoren, bien arteko konparaketa eginez erreakzioaren etekina kalkulatzea lor dezakegu.

Erreakzioaren etekina ez da inoiz 100%-a izango, eta kalkulaturiko produktu-kantitatea baino gutxiago lortzen da beti. Ondoko erlazio honen bidez erreakzioaren etekina kalkula daiteke %-tan:

$$\text{etekina, \%-tan} = \frac{\text{esperimentalki lorturikoa}}{\text{teorikoki kalkulaturikoa}} \times 100$$

Oinarri praktikoa

Erreaktibo bezala, azido sulfurikoa eta kaltzio kloruroa erabiliko ditugu, eta produktu bezala, ondoko erreakzioan ikusten denez, kaltzio sulfatoa eta azido klorhidrikoa lortuko da :



$$H_2SO_4 + CaCl_2 \text{ ------> } CaSO_4(s) + 2\,HCl$$

Erloju-beiran gutxi gorabehera 2,5g $CaCl_2$ 3,5 H_2O pisatzen da. Ondoren, prezipitatu-ontzian, gutxi gorabehera 10cc ur distilatua ipintzen da, bertan $CaCl_2$ 3,5 H_2O konposatua disolbatuz. Disoluzioa errazago eta arinago disolba dadin beirazko ziriz nahastuko da, $CaCl_2$ guztia desagertu eta disoluzioa garden bihurtu arte. Disoluzio honen gainera, probetaz neurturiko bolumenetan 10% den H_2SO_4 -aren 10cc botatzen da. Oso denbora gutxi pasatu ondoren, disoluzioak kolore zuria hartuko du. Honek, kaltzio sulfato gatza eratu dela adierazi nahi du, eta hau disolbaezina denez ($Ps = 2,5 \times 10^{-5}$) prezipitatu egingo da.

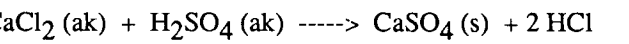
Lortutako prezipitatua hutsean iragazten da. Horretarako, Buchner onila kitasatoaren gainean jarri, eta azken hau huts-ponpari atxekiko zaio. Buchner-aren hondori zehazki iragazpapera jarriko da; ondo itsatsi eta enkaja dadin ur distilatu pixka bat erabili behar da papera buztitzeko.

Gero, Buchner beraren gainera prezipitatua botatzen da. Prezipitatu-ontziko ormatan prezipitatu hondakinak itsatsirik geratuko direnez, ur bero ugariz garbirtu eta ikuziko da. Urari, berotu baino lehen, zenbait H_2SO_4 tanta gehituko dizkiogu. Era honetan, prezipitatu-ontzian geratzen den prezipitatu guztia biltzea lortuko dugu, eta prezipitatu kantitate guztia prest daukagu Buchner onil gainean hutsez iragazteko eta ura kentzeko.

Produktua lehor samar dagoenean, erloju-beirara pasatuko da eta labera sartu da lehor dadin. Ondo lehortu ondoren (ordu erdi bat igaro ondoren) hozten utzi eta pisatu egingo dugu. Lortutako pisua, e.b., ondoko hau da: 1,2g . Azken eragiketa hau behin eta berriz errepikatuko da, pisaketa konstantea lortu arte.

Kalkuluak

Erreakzionatzaile bakoitzetik erabilitako mole kopurua kalkulatuko dugu, ondoko erreakzioa kontutan hartuz:



$$CaCl_2\,(ak) + H_2SO_4\,(ak) \text{ -----> } CaSO_4\,(s) + 2\,HCl$$

$CaCl_2$ 3,5 H_2O = 2,5 gramo

Bere pisu molekularra = 174 g/mol

mole-kopurua = 2,5 / 174 = 0,0014 mol

Ondoren, H_2SO_4 -aren mole-kopurua kalkulatuko dugu, azidoaren kontzentrazioa 18 M dela eta 10% bolumenetan prestatuta dagoela jakinik. Beraz:

mole-kopurua = 18 M x 0,010 l. x 0,10 = 0,018 mol H_2SO_4

Bi erreaktiboen mole-kopurua aztertuz, erreakzio honen mugatzailea $CaCl_2$ -a dela esan dezakegu.Erreakzioaren estekiometriari so egiten badiogu:

1 mole $CaCl_2$ ------ 1 mole $CaSO_4$
0,014 mole --------- X X = 1,904 g delarik.

Beraz, kalkulaturiko balio teorikoa 1,9 g da. Orduan:

etekina = (1,2 / 1,9) x 100 = 63%-a

Beste aldetik, $CaCl_2$ -a disolbatzeko erabilitako ur-kantitateak, etekina ez duela aldatzen baina erreakzioaren abiaduran eragiten duela aipatu behar da. Erreakzioaren zinetikak, bere abiadura nolakoa den aztertzen du, eta zeintzu diren bertan eragiten dituzten faktoreak agertzen dizkigu (tenperatura, solutoen kontzentrazioa ....). Honek dioenez, zenbat eta erreakzionatzaileen kontzentrazioa haundiago izan, erreakzioaren abiadura gero eta bizkorrago izango da (beste praktika batetan ikusiko da).

ur-kantitate >> ====> v <<

Ezaugarri hau gure kasuan aplikatuz, zera esan dezakegu: 10cc-tako ur-kantitatea erabili beharrean, 60cc-takoa izango bagenu, denbora luzeagoan itxaron beharko genuke erreakzioa gerta zedin.

Bi arrazoi desberdin aipatu behar genituzke prezipitatua ur bero azidifikatuarekin zergatik garbitzen den azaltzeko. Lehena, ur beroak ur hotzak baino disolbatzeko ahalmen haundiago daukalako, tenperatura igoez solugarritasuna ere handitu egiten bait da. Orduan, $CaSO_4$ -arekin hondakina bezala produzituriko HCl guztia ateratzeko ur beroa gehituko da. Bigarrena, ur honi H_2SO_4 -aren tanta batzu botatzen zaizkio, ioi amankomunaren efektuaz (SO_4^{-2} -arena, hain zuzen) $CaSO_4$ disolba ez dadin. Hortarako zera gogoratu behar genuke:

$$P_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{-2}] = 2{,}5 \times 10^{-5}$$

eta SO_4^{-2}-a soberan daukagunez, mugatzailea $CaCl_2$ -a delarik, ur gehiago bota arren ez da prezipitatua disolbatuko. Bestela, ur purua botako bagenio, solugarritasuna tenperaturaren arauera handitzen denez gehienetan, lortutako $CaSO_4$ -aren prezipitatua birdisolba ahal izango litzateke.

Arrazoi kualitatibo bezala, ondoko hau ere komenta daiteke: tenperatura zenbat eta altuago izan disoluzioaren biskositatea gero eta baxuago da, ondorioz, iragaztea errazago izango da eta prezipitatua ez da atxekita geratuko.

Taula termodinamiko batetatik ateratako ondoko datu hauekin, parametro termodinamikoak kalkulatuko ditugu, baldintza estandarretan gaudela suposatuz:

	ΔH_f^o (kcal / mol)	ΔS_o (u.e.)
$CaCl_2$ (ak)	-209,82	13,1
$CaSO_4$ (ak)	-342,42	25,5
HCl (ak)	- 40,02	13,17
H_2SO_4 (ak)	-216,90	4,1

baldintza estandarrak: T = 298 K, P = 101313 Pa, erreaktibo eta produktuen kontzentrazioa = 1 M direlarik.

Erreakzioaren entalpia-aldaketa egoera-funtzioa da, eta zera betetzen da:

$$\Delta H^o = \Delta H_f \text{ (produktuak)} - \Delta H_f \text{ (erreak)} =$$
$$= 2 \times \Delta H_f(HCl) + \Delta H_f(CaSO_4) - \Delta H_f(CaCl_2) - \Delta H_f(H_2SO_4) =$$
$$= (-2 \times 40{,}02) + (-342{,}42) - (-209{,}82) - (-216{,}90) =$$
$$= 4{,}26 \text{ kcal / mol.}$$

Orduan, $\Delta H_f > 0$ denez prozesua endotermikoa da.

Erreakzioaren entropiak ez dago bidearen menpean, hots:

$$\Delta S^o = S^o \text{ (produktu)} - S^o \text{ (erreak.)} =$$
$$= 2 \times 13{,}17 + 25{,}5 - (13{,}1 + 4{,}1) = 34{,}64 \text{ u.e.}$$

Erreakzio honen partaide guztiak solido eta likidoak direnez, bolumen-aldaketa zero izango da, hau da:

$\Delta V = 0$ eta hemendik sistemak egiten duen lan mekanikoa:

$$W = \int P.dV = 0$$

eta ondorioz $\Delta H = \Delta E$ edo entalpia-aldaketa eta barne energiarena berdinak dira.

Erreakzioaren izaera aztertzeko orduan, ez da nahiko bere entalpiaren edo entropiaren aldaketa jakitea berez gertatzen denentz jakiteko. Horretarako, Gibbs-en energia definitu behar dugu:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \,.\, \Delta S^o = 4{,}26 \times 10^3 \text{ cal/mol} - 298\text{K} \times 34{,}64 \text{ cal/(mol.k)}$$
$$= -6{,}06 \text{ kcal/mol}$$

eta $\Delta G^o < 0$ denez, erreakzioa espontaneoa izango da.

Erreakzioaren oreka-konstantea:

$\Delta G^o = - R.\, T \,.\, \ln K$; eta baloreak ordezkatuz zera lortuko da: K = 29001

K-ren balioa oso haundia izateak zera adierazten du: erreakzioa zeharo eskubi aldera desplazaturik dagoela, eta ondorioz ez dagoela orekarik.

GASEN ASKAPENA

GASEN ASKAPENA

Sarrera.

Gure kasuan, CO_2-a dela askatzen dena egiaztatzeko,CO_2-ak erreaktibo bezala jokatuko duen bi erreakzio desberdin prestatuko ditugu. Kualitatiboa da, norberaren ahalmena lantzekoa.

Praktikan erabilitako tresneria eta produktuak

1 Erreakzio-matraze
Beirazko ziri hutsa
1 kortxozko tapoi
1 Onil
1 Tripode
Iragazpapera
Goma zati
2 Saio-hodi
1 Amintodun sare
1 ontzi, parafinarekin
1 goilaratxo
Bunsen metxeroa
Erabilitako produktuak egoera eta baldintza hauetan daude:
$CaCO_3$ (s)
HCl (2 M)
NaOH (0,1 M)
$Ba(OH)_2$ saturatuta

Oinarri teorikoa

Azido karbonikoa azido ahula da, hots, oso gutxi disoziatuta dago, eta lortzeko nahiko da beraren gatz bat, hala nola kaltzio karbonatoa, azido sendo batekin erreakzionaraztea, azido klorhidrikoarekin adibidez. Gertatzen den erreakzioa hau da:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow H_2CO_3 + CaCl_2$$

Sortutako azido karbonikoa berez deskonposatzen da:

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2(g) + H_2O$$

CO_2-a askatzen denez, erreakzioa eskubirantz desplazatuko da. Askatutakoa CO_2 -a dela egiaztatzeko, substantzia basiko batekin, adibidez sodio edo bario hidroxidoarekin erreakzionarazten da; horrela, aipaturiko baseen ur-disoluzioetan CO_2 -a burbuilatzerakoan sortzen den azido karbonikoak, dagozkion gatzak, formatuko ditu.

NaOH delakoaren disoluzioari fenolftaleinezko tanta batzu gehitzen bazaizkio, NaOH guztiak erreakzionatzen duenean kolore-trukaketa behatuko da, arrosatik kolorgera hain zuzen; eta hau, CO_2 askapenaren adierazlea izango dugu. Fenolftaleinaren funtzioa NaOH guztiak erreakzionatu duenaren adierazlea da.

H_2CO_3 delakoak, azido diprotiko denez, disoziazio bi emango ditu, bere disoziazio-konstanteak hurrengoak izanik:

$$H_2CO_3 + H_2O \xrightarrow{K_1 = 10^{-7}} HCO_3^- + H_3O^+ \xrightarrow{K_2 = 10^{-11}} CO_3^{-2} + H_3O^+.$$

Hemen, sodio karbonatoa eta sodio bikarbonatoa solugarriak direnez biak eratuko dira, baina $K_1 = 10^4 \cdot K_2$ dela medio bikarbonatoa karbonatoa baino hamar mila aldiz gehiago agertuko da (pH = kte. eta 7 denean beteko da).

$Ba(OH)_2$ delakoaren kasuan, CO_2-a disoluziora heltzen denean, $BaCO_3$ delakoaren prezipitatua behatuko da. Prezipitatua CO_2 -zko askapenaren ondorioa da.

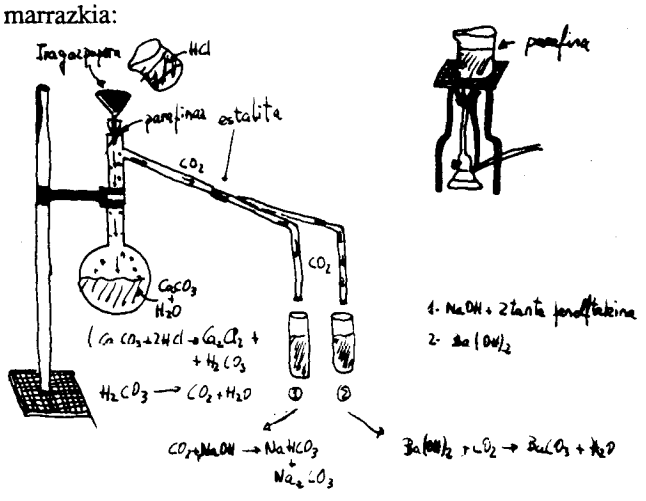
Oinarri praktikoa

Errekzio matraze batetan $CaCO_3$ delakoaren zenbait gramo hauts jartzen dira (3 goilarakada gutxi gorabehera) eta ur distilatuz estaliko dira. Matrazaren ahoan, kortxoan sartuta, onila jarriko da, iragazpapera bertara amoldaturik, eta onilean zehar HCl-a gehituko dugu tantaka. Bai kortxoaren eta onilaren artean, eta bai matrazaren ahoan, parafina ezarriko da, CO_2 -ak ihesbiderik eduki ez dezan. Horrela, CO_2 -aren produkzioa etengabe lortuko da, $CaCO_3$ eta HCl-aren arteko erreakzioaren ondorioz.

Askapen matrazea beira-ukondo batekin lotuko dugu goma baten bidez,eta honela, askatutako CO_2 -a saio-hodi batetara eramango dugu, zeinetan disoluzio basikoarekin aurkituko bait da; bi saio-hoditan, mota desberdinetako konposatuak ditugu: 1-) NaOH-aren disoluzioa + 2 fenolftaleina tanta. 2-) $Ba(OH)_2$ -aren disoluzioa.

Muntaia egiteko, beira-ziria okertu egin behar da, 90º inguruko angelua; horretarako, ziri huts zati bat hartuko da, eta metxeroaren garrean jarriko da (alde urdinean, alde erreduktorean) eta bertan jarraikiro biraka mantenduko da, 4-5 cm-tako zonan zehar berotuz; tutua biguntzen ari dela nabaritzen denean, garretik atera eta nahi den angelua okertuko da, tutua irekita gera dadin kontuz ibilirik.

Hauxe da muntaiaren marrazkia:



Orain, praktikan gertatutako erreakzioak aztertuko ditugu. $CaCO_3$ solugaitza denez, zera izango dugu:

$$CaCO_3 \text{ (solidoa)} \Longleftrightarrow CaCO_3 \text{ (disolbatuta)} \longrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{-2}$$

eta klorhidrikoa botatzerakoan

$$Ca^{2+} + CO_3^{-2} + 2\,HCl \longrightarrow H_2CO_3 + CaCl_2$$

eta azido karbonikoa berez deskonposatuko da:

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2(g) + H_2O$$

Askatutako CO_2 hori, iheste hodiaren bidez bilduko da, NaOH-a neutralizatuz:

$$NaOH + CO_2(g) \longrightarrow NaHCO_3 + Na_2CO_3$$

eta bestean, $Ba(OH)_2$ delakoarekin, prezipitatu zuria emanez:

$$Ba(OH)_2 + CO_2(g) \longrightarrow BaCO_3\,(s)$$

Ikus daitekeenez, lehen kasuan $NaHCO_3$ konposatua eratu da nagusiki, baina bigarrenean $BaCO_3$-a soilik. Izatez, erreakzioa hauxe da:

$$2\,Ba(OH)_2 + 3\,CO_2(g) \longrightarrow BaCO_3 + Ba(HCO_3)_2 + H_2O$$

eta $BaCO_3$-aren solugarritasun-biderkadura, $Ps = 1{,}9.10^{-8}$, oso txikia denez, Ba^{2+} eta CO_3^{-2} kontzentrazioak oso baxuak direnean $BaCO_3$ prezipitatuko da berehala. Beste modu batetan esanda, ia ez dago $Ba(HCO_3)_2$-a formatzeko posibilitaterik.

$BaCO_3$ delako prezipitatua berehala agertuko da eta, ostera, fenolftaleina duen disoluzioaren kolorea desagertzeko denboralditxoa behar da, jarritako NaOH-aren mole guztiak neutralizatu behar bait dira.

Demagun 5cc NaOH ipintzen dugula:

NaOH-aren mole-kopurua = $0{,}005(l) \times 0{,}1\ M = 5 \times 10^{-4}$ mol

eta CO_2-k, gas bezala beteko lukeen bolumena baldintza estandarretan neurtuta:

1mole --------- 22,4 l.
5×10^{-4} ----- X $X = 1{,}1 \times 10^{-2}$ l. izanik.

Ondorioak

Gertatzen diren erreakzioekin, askatzen den gasa CO_2-a dela frogatzen da. Muntaiarekin CO_2-a biltzen da eta beraren izaera azidoa egiazta daiteke. Geure gorputzean, urdailean, janaria digeritzeko HCl-a, pH = 1 , dugu. Baina noizbehinka, HCl-a soberan ekoizten da eta HCl gehiegi dagoelako sentzazio aztuna izaten dugu. Orduan, askotan, antiazidoa (adibidez, bikarbonatoa, Alka Seltzer-a...) hartzen dugu: gure urdaila distilazio matrazea da eta ahotik antiazidoa botatzen diogu; honela, HCl desagertu egingo da eta CO_2 agertuko da (Horregaitik , noizbat, korrokada egiten da, gas hori, kanporatuz).

Beiraren propietate bereziei esker ukondoa prestatuko dugu, beira berotuz bigunduko delarik. Beiraren propietate bereziak eta ezaugarriak jakiteko beste liburu batzutan ikusi behar genuke, liburu honetatik kanpo geratzen bait da azalpen hori.

DISOLUZIOAK. NEUTRALIZAZIO-BOLUMETRIA

DISOLUZIOAK. NEUTRALIZAZIO-BOLUMETRIA

Sarrera

Praktika honetan bi eratako esperimentuak burutuko ditugu: A-) Alde batetik,disoluzioak aztertuko ditugu, hau da, beharrezko diren kalkuluak egin ondoren, disoluzioaren kontzentrazioa jakin, neur eta determina dezakegu. B-) Beste aldetik, azido-base bolumetria erabiliko dugu, substantzia basiko bat baloratzeko asmoz. Disoluzioan ematen den pH-aren aldaketa nabaritzeko, fenolftaleina indikatzailea erabiliko da.

Praktika hau kuantitatiboa izango denez, neurketak ondo eta garbitasuna errabiliz hartuko ditugu.

Praktikan erabilitako materiala

1 100 cc-tako prezipitatu-ontzi
1 250 cc-tako matraze aforatu
1 10 cc-tako pipeta
1 100 cc-tako erlenmeyer
1 25 cc-tako bureta
Beirazko ziria

Oinarri teorikoa

A.- Disoluzioak

Nahasteak bi substantzia puru edo gehiagoz osaturik daude. Nahasteak bi eratakoak izan daitezke:

- homogeneoak: fase bakar bat
- heterogeneoak : zenbait fase

Nahaste homogeneoei disoluzioa deritze. Hauk hiru egoeren konbinazio desberdinak izan daitezke: solidoak, likidoak, eta gas-egoerakoak. Disoluzioak bere osagaietan bereiz daitezke prozedura fisikoen bidez, adibidez, distilazioa, kristalizazioa.... Kantitate haundienean aurkitzen den osagaiari disolbatzailea deritzo, eta disolbaturik dauden substantziei solutua esaten zaie.

Disolbaturik dagoen substantzia, disolbatzailearekin konparatuz, nahiko kantitate txikia denean, disoluzioari diluitua esaten zaio. Solutu gehiago botatzen bazaio disoluzioa kontzentratu egiten da, eta disoluzioak solutu gehiago onartzen ez duen unea iritsiko da; une horretan disoluzioa saturatuta dagoela esaten da.

Disoluzio batetan, disolbatzaile eta solutuaren arteko erlazioa edo proportzioa jakiteko kontzentrazio-unitateak erabiltzen dira. Kontzentrazio-unitate asko dago, hala nola frakzio molarra, normaltasuna... Guzti hauen artean erabiliena eta IUPAC elkarteak gomendatzen duena molaritatea da, mole-unitatea bait da zihurrena.

$$\text{Molartasuna} = \frac{\text{Solutuaren mole-kopurua}}{\text{Disoluzioaren litro-kopurua}}$$

B.- Azido/base bolumetria

Balorazioa, disoluzio batetan dagoen substantziaren kantitate ezezaguna determinatzeko bide azkarra, zehatza eta hedatua da. Balorazioa, substantzia ezezagunarekin erreakzionatzeko behar den disoluzio estandar baten bolumena zehazki gehituz egiten da. Disoluzio estandarra kontzentrazio ongi dakigun disoluzio bat da, eta disoluzio baloratzaile deitzen da.

Balorazioa egiteko zerak bete behar dira:

- erreakzioaren estekiometria ezaguna izan behar da, hots, erreakzionatzaileen artean zenbaki osoen proportzio definituak egon behar du.
- erreakzioak bizkorra izan behar du.
- balorazio-puntua determinatzeko metodoren bat euki behar da.

Baloratzaile eta baloratzeko substantzia azido eta basea (edo alderantziz) direnean, azido/base bolumetria deitzen da, gertatzen den erreakzioa ondoko hau delarik:

Azido + base -----> gatza + ura

Azido/base balorazioaren azken puntua, azido-base indikatzailearen kolore-aldaketa behatuz fixatzen da. Indikatzailea koloratzaile organikoa ohi da, eta bere koloreak baloratzen den disoluzioko H_3O^+ kontzentrazioarekiko menpekotasuna dauka. Indikatzaileen kolore-aldaketa, balorazio-puntuaren inguruan gertatzen ohi den pH-aren aldaketa supituaren kausaz gertatzen da. Ondoko taula honetan, indikatzaile erabilienak pH desberdineko disoluzioetan hartzen duten kolorea agertzen da:

kolorea		kolorea	
Indikatzailea	**In. azidoa**	**pH-aren tartea**	**In.basikoa**
Metil morea	Horia	0-2	Morea
Malakita berdea(az)	Horia	0-1,8	Berde-urdina
Timol urdina	Gorria	1,2-2,8	Horia
Bromofenol urdina	Horia	3,0-4,6	Urdina(purpura)
Metil laranja	Gorria	3,1-4,4	Horia-laranja
Bromokresol berdea	Horia	3,8-5,4	Urdina
Metil gorria	Gorria	4,4-6,3	Horia
Tornasol	Gorria	4,5-6,3	Urdina
Bromokresol purpura	Horia	5,2-6,8	Purpura
Bromotimol urdina	Horia	6,0-7,6	Urdina
Fenol gorria	Horia	6,4-8,2	Gorria
mKresol purpura	Horia	7,6-9,2	Purpura
Timol urdina	Horia	8,0-9,6	Urdina
Fenolftaleina	Kolorgea	8,3-10,0	Gorria
Timolftaleina	Kolorgea	9,3-10,5	Urdina
Alizarina horia	Kolorgea	10,1-11,1	Lila
Malakita berdea(ba)	Horia	11,4-13,0	Gardena
Trinitrobentzeno	Berdea	12,0-14,0	Laranja

Azido/base balorazioan pH-aren aldaketa behatzeko beharrezkoa da indikatzailea. Beste edozein disoluziotako osagai batek, kolorea pH-aren arauera aldatzen duenean ez da indikatzailerik erabili behar, hurrengo praktika batetan ikusiko denez.

Azterketa honetan erabiltzen den tresneria antzekoa da kasu guztietan:
- baloratu behar dugun disoluzioaren bolumen jakina sartuko den prezipitatu-ontzia.
- goian azaldutako disoluzioari gehituko zaion indikatzailea.
- kontzentrazio estandarra duen disoluzioaren bolumena zekazki neurtuko duen bureta.

Honen bidez, kontzentrazio ezezaguneko disoluzioari, kontzentrazio ezaguneko substantzia gehituz joaten zaio, kolore-aldaketa behatu arte.

Oinarri praktikoa

A.- Praktika honetan bi mota desberdineko disoluzioak burutuko ditugu: solido-likido eta likido-likido disoluzioak.

solido-likido: $Na_2S_2O_3$-zko 250 cc, 0,1 M

Solidoa, prezipitatu-ontzian (garbia eta sikua) pisatzen da, pisaketa diferentziaz eginik. Pisatu behar diren $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ gramoak jakiteko, beharrezko kalkuluak egingo dira; emaitza 6,2 g-takoa da,. Beraz, prezipitatu-ontzian 6,2 g $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ pisatazen dira. Gero, ur distilatua gehituko diogu, solutu guztia disolba dadin, beirazko ziriaren laguntzaz. Ondoren, disoluzioa, dagokion matraze aforatura pasatuko da, azken hau ur distilatuz parekatu (pipetaz lagundurik), bere bolumena zehazki 250 cc-takoa izan dadin.

Likido-likidoa: HCl-zko 100 cc, 0,5 M, HCl-tan 2 M den disoluziotik hasita.

Hasteko, lehendabizi, beharrezko diren kalkuluak egingo dira; hau da, zenbat HCl 2 M behar den neurtuko da 100 cc HCl 0,5 M izateko. Emaitza 25 cc-takoa da.

Honela, likidoen disoluzioak prestatzeko, beharrezko den kantitatea, gure kasuan HCl 2 M-aren 25 cc-tako bolumena, pipetaz edo buretaz hartuko da, eta dagokion matraze aforatura eramango da, gero disolbatzailez, ur distilatuz, zehazki parekatuz, disoluzioaren bolumena eskatutakoa izan dadin.

B.- Kontzentrazio ezezaguna duen NaOH-zko disoluzioa baloratuko dugu, aurretik prestaturiko HCl-zko 0,5 M disoluzioa erabiliz, eta indikatzailea fenolftaleina izanik (disoluzio basikotan kolore gorria-arrosa hartuko du).

Horretarako, NaOH-zko disoluzioaren 10 cc hartuko dira, pipetaren laguntzaz zehazki neurtuak, eta erlenmeyerra botako dira; indikatzailearen 2 edo 3 tanta gehitu ondoren, disoluzioa gutxi gorabehera 100 cc-tara diluituko dugu. Balorazioan, erlenmeyerrean jartzen den disoluzioaren diluzioak ez dauka eraginik, zeren azken puntua edo neutralizazio-puntua ez bait da aldatzen. Beste modu batetan esanda, mole-kopurua konstante mantentzen denez neutralizazio-puntua berdina izango da. Baina erreakzioaren zinetika kimikoak dioenez, kontzentrazioa zenbat eta baxuago izan erreakzioaren abiadura motelago izango da. Hots, disoluzioaren diluzioak, erreakzioaren abiaduran eragiten du.

Gero , prestaturiko HCl 0,5 M delakoaz beteko da bureta; behe aldea ere beteko da airearik gera ez dadin, eta parekatu egingo da. HCl-a poliki poliki kontzentrazio ezezaguna duen disoluzioari gehitzen diogu, bien bitartean erlenmeyerra irabiatzen edukiz, disoluzioaren kolore-aldaketa eman arte (arrosatik kolorgera). Honek, balorazioa gertatu dela adieraziko du.

Buretan erabilitako HCl-aren bolumena irakurriko da, ondoren, kontzentrazio ezezaguna determinatzeko beharrezko diren kalkuluak egin ahal izateko. Balorazioa zehatzago izateko, hiru balorazio egingo dira, eta lortutako datu horiekin batezbestekoa egingo da.

Praktika honetan azido sendo eta base sendoaren arteko neutralizaketa egin denez, pH-aren aldaketa teorikoa ere aztertuko da. Hasieran ipinitako baldintzak hauek dira:

HCl-aren hasierako kontzentrazioa ; $[HCl]_o = 0,1$ M
HCl-aren hasierako bolumena = 25 ml
NaOH-aren kontzentrazioa = 0,1 M

HCl-z osaturiko disoluziora, NaOH konposatuaren bolumen desberdinak gehitu ondorengo pH teorikoak kalkulatuko ditugu. Lortutako balioekin taula bat osatuko dugu, eta ondoren adierazpen grafikoa egingo da.

Taula osatzen duten balioak lortzeko, honako ekuazioez baliatuko gara:

- Jarritako azido sendoaren mole-kopurua = $C_oV_o = [HCl].\ V_{HCl}$
- Gehitutako base sendoaren mole-kopurua = $C_rV_r = [NaOH].\ V_{NaOH}$

a-) Disoluzioaren pH-a azidoa denean:

$[H_3O^+] >> [OH^-] \implies pH<7$

$$[H_3O^+] = \frac{C_oV_o - C_rV_r}{V_o + V_r} \implies [H_3O^+] = \frac{[HCl]V_{HCl} - [NaOH]\ V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

b-) Neutralizazio-puntua lortzean $[H_3O^+] = [OH^-] \implies$

$C_oV_o = C_rV_r \implies pH = 7$

c-) Disoluzioaren pH-a basikoa denean;

$[H_3O^+] << [OH^-] \implies pH > 7$

$$[OH^-] = (C_r V_r - C_o V_o)/(V_o + V_r) = \frac{[NaOH].V_{NaOH} - [HCl].V_{HCl}}{V_{HCl} - V_{NaOH}}$$

pH-a kalkulatzeko ondoko formula hau erabiliko da:

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

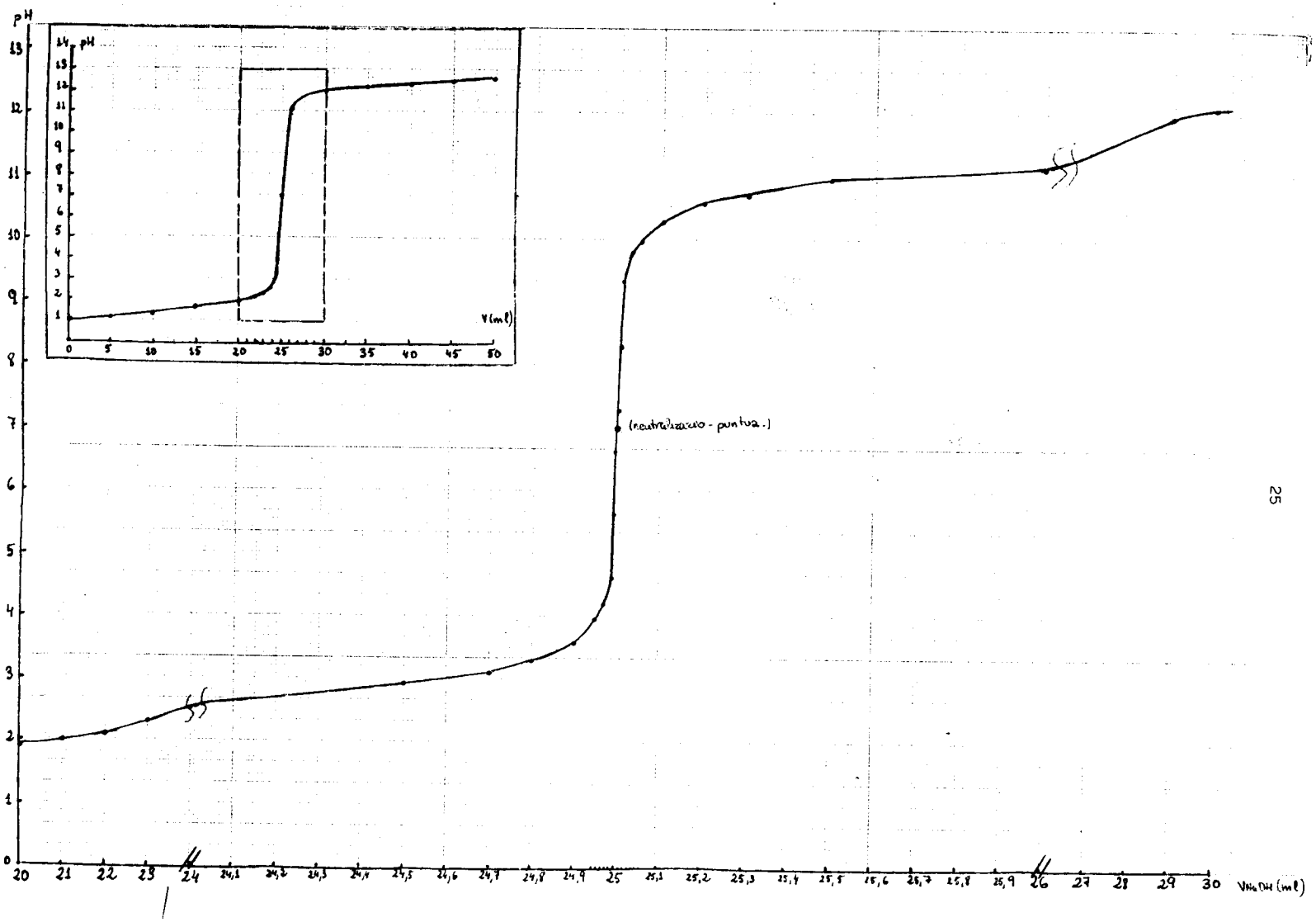
Hauxe da balio desberdinez osa daitekeen taula:

Erabilitako NaOH--aren bolumena/ ml	**$[H_3O^+]$//$[OH^-]$-en kontzentrazioa/ M**	**pH-a**
0	0,1	1
5	0,06	1,17
10	0,042	1,367
15	0,025	1,602
20	0,01	1,954
22	$6,38\ 10^{-3}$	2,19
23	$4,16\ 10^{-3}$	2,38
24	$2,04\ 10^{-3}$	2,69
24,5	$1,01\ 10^{-3}$	2,995
24,7	$6,03\ 10^{-4}$	3,219
24,8	$4,016\ 10^{-4}$	3,396
24,9	$2,004\ 10^{-4}$	3,698
24,95	$1,001\ 10^{-4}$	3,999
24,97	$6,003\ 10^{-5}$	4,221
24,99	$2,0004\ 10^{-5}$	4,698
24,999	$2,00\ 10^{-6}$	5,698
24,9999	$2,00\ 10^{-7}$	6,698
25	10^{-7}	7
	$[OH^-]$	
25,0001	$1,99999\ 10^{-7}$	7,301
25,001	$1,99\ 10^{-6}$	8,301
25,01	$1,99\ 10^{-5}$	9,301
25,03	$5,996\ 10^{-5}$	9,777
25,05	$9,99\ 10^{-5}$	9,999
25,1	$1,996\ 10^{-4}$	10,3001
25,2	$3,984\ 10^{-4}$	10,6003
25,3	$5,964\ 10^{-4}$	10,775
25,5	$9,9009\ 10^{-4}$	10,995
26	$1,9607\ 10^{-3}$	11,29
30	$9,09\ 10^{-3}$	11,95
35	0,016	12,22
40	0,023	12,36
45	0,028	12,45
50	0,03	12,52.

Aipatu beharra dago, NaOH-aren 24-26 ml-ren arteko bolumen tartea gehitzen dugunean, disoluzioak izugarrizko pH-aren aldaketa jasoko duela, izan ere azidotik basikora bortizki eta bapatean igaroko bait da.

20 tantak 1 ml betetzen dutenez (gutxi gorabehera) tanta bakoitzaren bolumena 0,05 ml-takoa da, eta bi tanten ondorioz pH-aren aldaketa, A pH, 6,3-takoa izango da.

Adierazpen grafikoa ondoko orrialdean dago, zeinean eskala desberdinetako grafiko bi irudikatuta bait daude.


pH
(neutralizzazione - punto.)
V NaOH (ml)
pH
V (ml)

GATZEN ERAKETA ETA KRISTALIZAZIOA

GATZEN ERAKETA ETA KRISTALIZAZIOA

Praktikan erabilitako materiala

2 100 cc-tako prezipitatu-ontzi
1 Erloju-beira
1 Beirazko ziri
1 Onil
Iragazpapera
pH papera
Porodun plater zatia
1 Tripode
1 Amiantodun sare
1 Kitasato
1 Buchner onil
Huts-ponpa
1 25 cc-tako probeta
Erabilitako produktuak hurrengoak dira;
NaOH
H_2SO_4
Na_2SO_4

Oinarri teorikoa

Praktika honetan, basea (NaOH) azidoarekin neutralizatuz, gatza (Na_2SO_4) lortuko da:

$$2\,NaOH + H_2SO_4 \text{ -----> } Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Mota honetako gatzak ez du hidrolisiarik jasango, eta ondorioz, neutralizazio-puntuaren pH-a zazpi izango da. Honela, Na_2SO_4 gatzez osatutako disoluzioa formatuko da. Sodio sulfatoaren disoluzioa berotu egiten bada, disolbatzailea ebaporatu egingo da, eta tenperatura horretan, disoluzioa saturatuta egongo den unea helduko da. Saturazio-puntura iristeak zera esan nahi du: gatza bere solugarritasun-biderkaduraren balio maximora heldu dela.

Disoluzio saturatu hau hozten uzten bada, Na_2SO_4 -aren solugarritasuna gutxitu egingo denez kristalizatu egingo da; hots, disoluzioan solido kristalinoa eratu da. Kristalizazio-teknika, ez-purutasunak dituzten substantziak purifikatzeko erabiltzen da maiz, zeren substantzia uretan disolbatzen denean, ez-purutasun solugaitzak iragaziz bereiz bait daitezke, eta solugarriak, disoluzio saturaturik ez dutenez eratzen, ez dute kristalizatzen.

Oinarri praktikoa

Lehenengoz, NaOH-zko 2,5 g pisatuko da erloju-beiran, eta prezipitatu-ontzian disolbatuko dira ur distilatuz. Neutralizazioa lortzeko H_2SO_4-a erabiltiko da, eta tantaz tanta azido apur bat botako da pH = 6 ingurukoa izan arte. Hori, pH paperaz egiaztatuko da.

Disoluzioa prestatu ondoan, saturazioa lortu nahian, berotu egingo da, disolbatzailea lurrin dadin. Horretarako, porodun plater zati batzu ipiniko dira. Irakiten jarri, ura lurrintzen hasi, eta gutxi gorabehera 25cc-tako bolumena (disoluzioa saturatuta dagoenean) lortu dugunean, sutik kanpora aterako da prezipitatu-ontzia. Ez-purutasun solugaitzak kentzeko, disoluzioa, berotan iragazi egingo da onila iragazpaperaz erabiliz. Disoluzioa hoztuta dagoenean, Na_2SO_4 -zko bi edo hiru kristal zati gehitzen dira, kristalizaziogune gisa, beronen inguruan hasiko bait da kristalizazioa. Honela, disoluzioa hurrengo egunerarte utziko da, ontzia erabat estalirik hauts partikulak sar ez daitezen.

Biharamunean, kristalak eratu ondoren ontzi azpira hauspeatu direla konprobatuko da. Kristalak huts-ponparen bitartez iragaziko dira, erloju-beiran ezarri, eta bertatik ur guztia kentzeko labe barnean sartuko dira. Pisu iraunkorra lortu arte sikatu egingo dira.

Kristalen forma, sikatu ondoren aldatu egiten dela ikusiko dugu; hasieran, labean sartu aurretik, egitura geometrikoa daukate, berotu ondoren hauts antzeko itxura daukatelarik. Kristalak labean sartu eta berotu ondoren, kristalizazio-ura kanporatu egin dela suposa daiteke itxura tetraedrikotik hauts antzera pasatuz.

Kalkuluak

Praktika honetan egin daitezkeen kalkulu batzu burutuko dira:

Estekiometria erabiliz teorikoki zenbat gatz-kantitate lortu behar liratekeen kalkulatuko da. Hortarako, NaOH-zko 2,5 g pisatu dugula suposatuko da. Erreakzioa doituz:

$$2\,NaOH + H_2SO_4 \text{------>} Na_2SO_4 + H_2O$$

NaOH-aren mole- kopurua = 2,5 g / 40 $g.mol^{-1}$ = 0,0625 mol

2 mole NaOH ------ 1 mole Na_2SO_4
0,0625 ---------- X
X = 0,0313 mol Na_2SO_4 = 4,44 g delarik.

Teorikoki lor genezakeen Na_2SO_4-aren kantitate maximoa 4,44 gramotakoa da. Baina, praktikan, 1,36 g-takoa dela demagun. Orduan, kristalizazioaren etekina zera izango litzateke:

% = (1,36g /4,44g) x 100 = 30,6 %

Jarritako NaOH-aren gramoak neutralizatzeko zenbat H_2SO_4 erabili behar den kalkulatuko dugu. Laborategian dagoen azido sulfurikoa (1:5) dela kontutan hartuko dugu, hau da, disoluzioaren bost partetik bat da soilik sulfuriko kontzentratua. Erreakzioaren estekiometriaren araueran:

2 mol NaOH ---- 1 mol H_2SO_4
0,0625 ---------- X X = 0,0313 delarik.

Erabilitako azido sulfuriko kontzentratuaren kontzentrazioa (66º Baumé) 18 M izan da, eta azido hau diluitua izan da. Beraz:

18 M = mol-kop. / l. disol = 0,0313 /l
bolumena (l) = 0,0174 litro, berauek kontrentratuarenak direlarik.

Azido sulfurikoaren (1:5) bolumena zera izango da:

Bolumena = 0,0174 x 5 = 8,7 cc

Azido sulfurikoaren (1:5) 8,7 cc zehazki gehitu ondoren, jarritako NaOH guztia neutralizatuta egongo litzatekeela kalkulatu dugu teorikoki. Baina NaOH guzti guztia desagertu denaren zihurtasun osoa lortzeko soberan pixka bat azido sulfuriko gehituko da; horregatik, neutralizazioa egin ondoren pH-ak neutroa edo ahulki azidoa izan behar duela esaten da.

Disoluzioa saturatzeko emandako kaloriak kalkulatuko ditugu:

Demagun Na_2SO_4 -zko disoluzioaren hasierako bolumena 100 cc-takoa zela (H_2SO_4-a gehitu ondoan) eta bukaerakoa 25 cc-takoa, eta uraren bero espezifikoa $1 cal.gradu^{-1}.g^{-1}$. Disoluzioaren hasierako tenperatura laborategikoa izan da, hots, 25 ^oC-takoa, eta 100 cc hauek berotu egin dira 100 ^oC-tako tenperatura lortu arte:

$$Q = m .m_e.\Delta T = 100g \times 1 \text{ cal. } g^{-1}. \text{ gradu}^{-1} \times (100\text{-}25)^oC = 7500cal.$$

zeren disoluzioaren dentsitatea 1 g. ml^{-1} dela pentsa bait dezakegu, disoluzioa diluitua bait da.

Orain, 100 ^oC-tan dauden 100 mlililitro horietatik 25 ml-tara pasatu behar denez, 75 ml lurrintzeko emandako kaloriak kontutan hartu behar:

$$Q = m. \Delta H_b = 75 \text{ g} \times 540 \text{ cal. } g^{-1} = 40.500 \text{ cal.}$$

non, ΔH_b baporatze-beroa, edo likido egoeratik gas egoerara pasatzeko ur gramo batek behar duen beroa den.

Emandako bero totala izango da:

$$Q = 40.500 + 7.500 \text{ cal} = 48.000cal.$$

Ikus daitekeenez, baporatzeko emandako beroa berotzekoa baino askoz haundiago da.

Azter dezagun zein den Na_2SO_4 -aren solugarritasuna, eta disoluzio-entalpia ere. Aurretik, solugarritasuna solutoaren kontzentrazio maximoa dela jakin behar da, eta solugarritasuna beti konstante mantenduko dela tenperatura ez bada aldatzen.

Marrazkiaren bidez adieraziko da prozesua:

bolum.:100cc	bolum.:100cc	bolum.:25cc	bolum.:25cc
tenpe.:25ºC	tenpe.:100ºC	tenpe.: 100ºC	tenpe.:25ºC
asetzeke	asetzeke	ase	ase +krist.

Lehen kalkulaturiko mole-kopuruarekin:

Na_2SO_4-arenak = 0,0313 mol

Disoluzioaren kontzentrazioa, 100 ^oC-tan, saturatuta dagoenean:

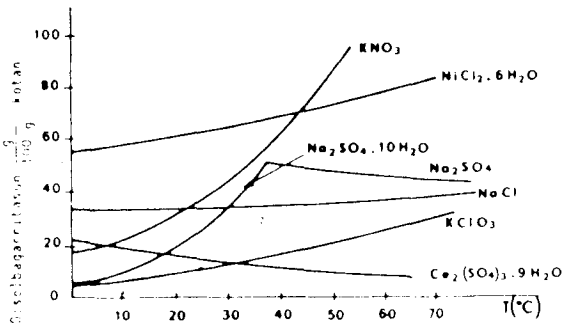
solugarritasuna (100 ^oC-tan) = 0,0313mol/ 0,025 l. = 1,25M.

Disoluzioa hozten utzi ondoren, Na_2SO_4-aren kristalak 1,36 g pisatu dute. Disolbaturik dagoen kantitatea hauxe da:

s (25 ^oC-tan) = [(0,0313-1,36) g /142 g.mol^{-1}]/0,025 l. = 0,86 M

Ondorioz, solugarritasuna tenperaturaren arauera aldatzen dela, eta beraz, tenperaturarekiko menpekotasuna daukala esan dezakegu.

Orokorki, zenbat eta tenperatura haundiago izan solugarritasuna haundiago izango dela esan daiteke, ondoko irudikapen grafikoan ikusten denez. Dena dela, Na_2SO_4-aren kasu berezi da kristalizazio-ura galdu egiten bait du tenperatura igotzen denean. Hau dela eta, 100 eta 25°C-tako solugarritasun baloreak berdintsuak direla ikus daiteke grafikoan.



Lortutako datuei termodinamikoa aplikatzen badiegu, disoluzio-entalpia lor daiteke. Solubilitate-biderkaduraren estekiometria kontutan hartuz, zera daukagu:

$$Na_2SO_4\,(s) \Longleftrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{-2}$$

$$[Na^+] = 2\,[SO_4^{-2}]$$

eta

$Ps = [Na^+]^2 [SO_4^{-2}] = 4 s^3$ non $s = [SO_4^{-2}]$ izendatuta bait da.

Tenperatura desberdinetan neurtutako oreka-konstanteek ez dituzte balore berdinak hartzen, tenperaturaren arueran aldakorrak bait dira. Beraz, ondoko ekuazio termodinamikoak erabiliz:

$$\Delta G^o = -R.\ T.\ \ln K = -R.\ T.\ \ln Ps$$

eta $$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\ \Delta S^o$$

Ekuazio bi hauk berdinduz, ln Ps aterako da:

$$\ln Ps = -(\Delta H^o / R.\ T) + \Delta S^o / R$$

Bi tenperatura desberdinetan kalkulatutako Ps-ak erlazionatu nahi denez, eta ΔS^o kontante mantentzen dela suposatuz, zera lortuko da:

$$\ln(Ps_1/Ps_2) = \Delta H^o/R\ [\ (1/T_1) - (1/T_2)]$$

Esperimentalki lortutako baloreak (guk suposatutakoak) ordezkatuz :

$T_1 = 298$ K $s_1 = 0{,}86$ M $Ps_1 = 2{,}60$
$T_2 = 373$ K $s_2 = 1{,}25$ M $Ps_2 = 7{,}81$

$\Delta H^o = 13{,}50$ kJ.mol^{-1} lortzen da, R delakoaren balorea 8,31 J.mol^{-1}K^{-1}-takoa delarik. Disoluzio-prozesua, beraz, endotermikoa da.

Praktika hau bukatu baino lehen, oinarri praktikoan komentatu gabeko esaldi batera bueltatuko gara. Zergatik disoluzioa irakin erazterakoan porodun plater zatiak jarri behar dira? Badakigunez, likido guztiak gainazal-tentsioa daukate, molekulen arteko indarrak sortutakoa alegia. Honen ondorioz, airearekin kontaktuan dagoen azalean mintz antzeko geruza eratzen da. Ura berotu egiten denean sortutako burbuiak ezin dute gainazal-tentsioa gainditu eta ez dira kanporatuko errazki, eta hauok presioa egingo dute. Estanda gertatuko den momentua iritsiko da, eta disoluzio guztia batera baporatuko da, ondorioz likido guztia ontzitik kanpora irtengo da likidoa gainberoturik bai dago.

Goian esandakoa gerta ez dadin porodun plater zatiak gehitzen dira, hau da, airea daukaten zatiak; honela, aire-burbuilak hasieratik emango dira eta gainazal-tentsioa "apurtu" egingo da.

KONTZENTRAZIO ETA TENPERATURAREN ERAGINA ERREAKZIO-ABIADURAN

KONTZENTRAZIO ETA TENPERATURAREN ERAGINA ERREAKZIO-ABIADURAN

Sarrera

Praktika honetan, erreakzio baten zinetika aztertuko da, ondoko erreakzioa aukeratu delarik:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow H_2SO_3 + S\,(s) + 2\,NaCl$$

Dakigunez, erreakzio-zinetikan zenbait faktorek eragiten dute, hala nola erreakzionatzaileen eta produktuen kontzentrazioa, tenperatura, eta katalizatzaileen presentzia. Praktika honetan, erreakzionatzaileen kontzentrazioak eta tenperaturak sortarazten dituzten eraginak aztertuko dugu .

Praktikan erabilitako tresneria:

1 Tentegailu
2 Saiodi
1 Termometro
1 250 cc-tako prezipitatu-ontzi
1 Tripode
1 Amiantodun sare
Bureta
Bunsen metxeroa
Paper milimitratua
Erlojua (Kronometroa)

Oinarri teorikoa

Erreakzio-abiadura, denbora unitateko desagertzen den erreaktibo baten kantitatea edo sortzen den produktu baten kantitatea da. Kontzentrazioak $mol.l^{-1}$-etan neurtuta daudenez, erreakzio abiadura, beraz, $mol.l^{-1}s^{-1}$-etan adierazi ohi dira.

Erreakzio kimikoen abiadura asko aldatzen da denboran zehar. Oso komenigarria da, aldiuneko erreakzio-abiadura definitzea: t aldiunean erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioaren deribatua denborarekiko. Definizio hau orokorra izateko koefiziente estekiometrikoak sartzen dira eta zenbaki positibo bihurtuta. Hots, demagun ondoko erreakzioa:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$v = -(1/a)(d[A]/dt) = -(1/b)(d[B]/dt) = (1/c)(d[C]/dt) = (1/d)(d[D]/dt)$$

Jeneralean, erreakzio zuzenaren hasierako abiadura aztertzen da soilik.

Abiadura eta bi erreaktiboen hasierako kontzentrazioak, [A] eta [B], erlazionatzen dituen adierazpen matematikoari, abiadura-lege diferentziala edo abi-

dura-ekuazio izena ematen zaio, eta era honetakoa izan ohi da:

$$v = k\,[A]^x\,[B]^y$$

non,x berretzailea A erreaktiboarekiko erreakzioaren ordena partziala, y B erreaktiboarekikoa, x+y erreakzioaren ordena osoa, eta k abiaduraren konstantea diren.

Erreakzio kimikoen teoriari buruzko kontzeptuak ez dira sartuko atal honetan, baizik eta talka-teoriak aztertzen dituela gogoratuko dugu. Talken teoriaren arauera, erreakzioa gerta dadin erreaktiboen molekulek talka egin behar dute, eta teoria zinetikaren arauera talken kopurua erreaktiboen kontzentrazioarekiko proportzionala da.

Abiadura-lege diferentziala ekuazio estekiometrikotik atera ahal izango bagenu, erreakzioaren ordenak eta beren koefiziente estekiometrikoak berdinak izango lirateke, eta hau ez da beti horrela gertatzen. Beste modu batetan esanda, x eta y berretzaileak ez dira beti ekuazio estekiometrikoaren koefizienteen (a, b) berdinak izaten. Berdintasuna hau erreakzio elementaletan betetzen da beti.

Erreakzioak fase bakar batetan gertatzen direnean homogeneoak direla esaten da. Erreakzio heterogeneotan erreaktiboak fase desberdinetan aurkitzen dira, e.b. solido batek likido edo gas batekin erreakzionatzen duenean. Kasu hauetan, erreakzioa ukipen-gainazalean bakarrik gertatzen da, eta erreakzioaren abiadura asko haunditzen da beronen azalera handitzerakoan. Erreakzioak arinak izateko baldintza egokienak, erreaktiboak gas egoeran edo disoluzioan egotea da, orduan lortzen bait da zatiketa mailarik handiena.

Edozein erreakzio kimikoren abiadura asko handitzen da tenperaturarekin. Orokorki, tenperatura igotzerakoan molekulen abiadura handitu egiten da, eta honekin batera talka guztien kopuru osoa.

Arrhenius izan zen, 1899. urtean, erreakzio-abiadura eta tenperaturaren arteko erlazio kuantitatiboa aztertu zuen lehena, ondoko ekuazio esponentziala proposatuz:

$$k = A\,e^{(-Ea/R\,T)}$$

non, k abiadura-konstantea, E_a erreakzioari dagokion aktibazio-energia, R gasen konstantea, eta A maiztasun-faktorea deiturikoa, bait dira.

Praktika honetan aztertu nahi den erreakzioa hauxe da:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \text{ -----> } H_2SO_3 + S + 2\,NaCl$$

hots, sodio trioxodisulfato (II) , izen arruntez sodio tiosulfatoa, gehi azido klorhidrikoa produktu gisa hidrogeno trioxosulfuriko (IV) gehi sodio kloruroa emateko. Beraz, erreakzio-abiadura, sufre-agertzearen abiadura bezala definitzen badugu, ekuazio zinetikoa honela geratuko da:

$$d[S] / dt = k\,[Na_2S_2O_3]^x\,[HCl]^y$$

eta Δt, denbora finitoan formaturiko sufre-kantitatea txikia dela suposatuz, gastaturiko

erreakzionatzaileen kantitatea txikia izango da, eta ondorioz, sodio tiosulfatoaren eta azido klorhidrikoaren kontzentrazioa, denbora guztian zehar, konstante mantenduko dela ondoriozta daiteke, hau da, hasierako kontzentrazio bezalakoak:

$$\Delta[S] / \Delta t = k\ [\ Na_2S_2O_3\ ]_0^x\ [\ HCl]_0^y$$

Erreakzio-abiadura, erreakzionatzaileen hasierako kontzentrazioarekiko nola aldatzen den aztertuz, ordena partzialak eta erreakzioaren ordena totala determina daitezke. Halaber, erreakzioaren abiadurak tenperaturarekiko nola aldatzen den ikusiz, erreakzioaren aktibazio-energia kalkula daiteke.

Oinarri praktikoa

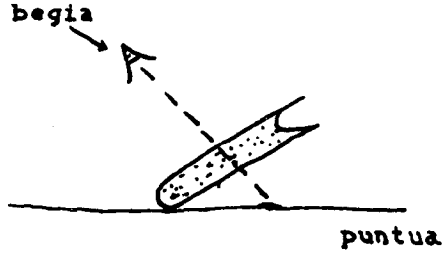
1.- Erreakzioaren ordena partzialaren determinazioa, HCl-arekiko

Lehen esperimentu honen bidez, erreakzio-abiadurak azido klorhidrikoaren kontzentrazioaz ez duela menpekotasunik egiaztatuko da, hots, HCl-arekiko erreakzio-ordena, zero dela. Horretarako, bi saiodi desberdinekin, esperimentu hauek burutuko ditugu:

Esperimentua / Saiodia	1	2	3
$Na_2S_2O_3$(ak)-zko ml-ak (1)	4	4	4
HCl(ak)-zko ml-ak } (2)	4	3	2
H_2O ml-ak } (2)	0	1	2
Neurtutako denbora (s-tan)(e.b.)	55	54	55

Esperimentu guztietan, $Na_2S_2O_3$-aren kontzentrazioa konstante dela azpimarratu behar dugu, eta HCl-arena aldatzen dela soilik. Erreakzio-abiadura esperimentu bakoitzean neurtzeko, era honetan arituko gara:

- Paper batetan, boligrafoz puntu bat marraztuko da.
- Arreta haundiz notatuko den denbora unean, 2. saiodiaren edukina 1.saiodira oso bizkor botako da, eraginez ondoren.
- 1.saiodia puntuaren gainean jarriko da, irudian adierazten den bezala:



- Denboran zehar, uherdura agertzen dela ikusiko da; uherdura areagotuz doan heinean, puntua saiodian zehar ikustezin bilakatuko da. Hori gertatzen deneko denbora-unea notatu egingo da.

Puntua ikustezin bilakatzeko behar den denbora zera da: Sufre-kontzentrazioak puntua ikustezin bihurtzeko behar duen denbora. Denbora-une horretan, erreakzio-abiadura hau izango da:

$$v = \Delta[S] / \Delta t$$

Puntua ikustezina bilakatzeko , $\Delta[S]$ beti berdina izango da, eta erreakzioaren ordena HCl-arekiko zero bada, zera gertatuko da:

$$v = \Delta[S] / \Delta t = k\,[Na_2S_2O_3]_o^{x}[HCl]_o^{0} = \text{konstante, eta } 1/\Delta t = \text{kte}$$

hots,hiru esperimentuetan (HCl-zko kontzentrazio desberdinekin) puntua desagertzeko neurtutako denbora berdina izango denez, esate baterako 55 segundutakoa, ordena zero da.

2.- Erreakzioaren ordena partzialaren determinazioa, $Na_2S_2O_3$-arekiko.

Hori determinatzeko esperimentu hauek burutuko dira:

Esperimentua / Saiohodia	1	2	3	4	5	6	7
$Na_2S_2O_3$ (ak)-zko ml-ak (1)	8	7	6	5	4	3	2
HCl(ak)-zko ml-ak } (2)	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ml-ak } (2)	0	1	2	3	4	5	6
Neurtutako denbora (s-tan)	35	39	46	57	67	100	154

Esperimentu guztietan, HCl-aren kontzentrazioa konstante mantentzen den arren, $Na_2S_2O_3$-aren kontzentrazioa aldatu egingo da. Esperimentu bakoitzaren erreakzio-abiadura neurtzeko, 1. ataleko prozedurari jarraituko zaio.

Sufre-kontzentrazioa puntua ez ikusteko bezainbestekoa denean, pasatutako denbora neurtu ondoren, abiadura, $v = \Delta[S]/\Delta t$ izango da. Erreakzioa $Na_2S_2O_3$-arekiko lehen ordenakoa dela suposatzen badugu, eta HCl-arekiko zero ordenakoa denez,

ekuazio zinetikoa zera izango da:

$$\Delta[S]/\Delta t = k_1[Na_2S_2O_3]^1{}_o$$

non k_1, 25°C-tako abiadura-konstantea den.

$Na_2S_2O_3$-aren kontzentrazioa behekoa dela kontutan hartuz:

$$[Na_2S_2O_3]_o = \frac{Na_2S_2O_3(ak)\text{-zko gehituriko ml-ak x M (botilan)}}{\text{Saiodian dauden ml guztiak.}}$$

Esperimentu guztietan zera beteko da:

$$[Na_2S_2O_3]_o = (MNa_2S_2O_3 / V_{totala}).\ VNa_2S_2O_3$$

Esperimentu guztietan baldintzak berdinak izan badira, $\Delta[S]$ beti berdina izango da, beraz:

$$\Delta[S] / \Delta t = k_1\ [Na_2S_2O_3] \quad =====> \quad 1/\Delta t = k_1'\ .\ VNa_2S_2O_3$$

non $k_1' = k_1\ [\ MNa_2S_2O_3/(Vosoa\ .\ \Delta[S])]$ den.

Erreakzioa $Na_2S_2O_3$-arekiko lehen ordenakoa izango balitz, $(1/\Delta t)$ -a $VNa_2S_2O_3$ (ak)-rekiko adierazpen grafikoa egiterakoan lerro zuzena lortu beharko litzateke, zeinaren aldapa k_1 izango bait litzateke, eta jatorrian zehar pasatuko alegia.

Praktika honetan, 25°C-tako tenperaturari dagokion abiadura-konstantea (k_1') kalkulatzeko, lortutako balio esperimentalez baliatuz, adierazpen grafikoa egin da (ikus 1 zenbakidun adierazpen grafikoa). Puntu esperimental guztiak errepresentazioan kokatu eta marraztu direnean, marra elkar lotu ditugu. Ondorio gisa, marra zuzen bat lortu dela esan daiteke. Honek, erreakzioa lehen ordenakoa dela egiaztatzen du, bere malda ondoko hau dela:

$$tg\ a = 0{,}021 / 6 = k_1' \qquad k_1' = 3{,}68\ 10^{-3}\ s^{-1}\ ml^{-1}$$

3.- Tenperaturaren eragina erreakzio-abiaduran. Aktibazio-energiaren kalkulua.

Azterketa hau egiteko, 2. ataleko 3. esperimentutik 7. erainoko esperimentuak berregingo dira, baina prezipitatu-ontzian dagoen uraren tenperatura 45 °C-takoa izanik, hau da, esperimentu berdinak errepikatuko dira, tenperatura altuagoan, beronen eragina ikus ahal izateko. 1 eta 2 saiodietako edukien nahastea egin baino lehen, eduki biak tenperatura berdinean termostatizaturik egon behar dute, tenperatura honetan 10 minututan mantendu behar direlarik gutxienez. Uraren tenperatura termometroaren bidez neurtuko dugu.

Prezipitatu-ontziko ura Bunsen metxeroz berotzen da. Aurreko ataleko baldintza berdinetan egiten badira esperimentuak, zera lortuko da:

$$1/\Delta t = k_2' \, VNa_2S_2O_3(ak) \quad \text{non } k_2' = k_2 \, . \, MNa_2S_2O_3 \, / \, (Vtotala \, . \, \Delta[S])$$

k_2 45°C-tako abiadura-konstantea den.

Hemen ere, $(1/\Delta t)$-a $VNa_2S_2O_3(ak)$-arekiko adierazpen grafikoa eginez, lerro zuzena lortuko da, bertan puntu esperimentalak kokatuz (ikus 2. grafikoa). Dakigunez, zuzen honi dagokion malda k_2' izango da, bere balorea hauxe izanik:

$$tg\ a = 0{,}0037 \, / \, 4 = k_2' \quad k_2' = 9{,}4 \, . \, 10^{-3} \, s^{-1} ml^{-1} \ (45^{o}C\text{-tan})$$

Erreakzio-abiaduraren balore birekin aktibazio-energia determina daiteke, Arrhenius-en legea kontutan hartuz:

$$k = A \, . \, e^{-(E_a/RT)} \implies \ln k = \ln A - Ea/RT$$

$$\text{hots,} \quad \ln (k_1/k_2) = Ea/R[(1/T_2)-(1/T_1)]$$

T_1 eta T_2 ezagunak direnez (273+25, eta 273+45 K hurrunez hurren), Ea ezagutzeko k_1/k_2 erlazioa jakin behar da. Horretarako:

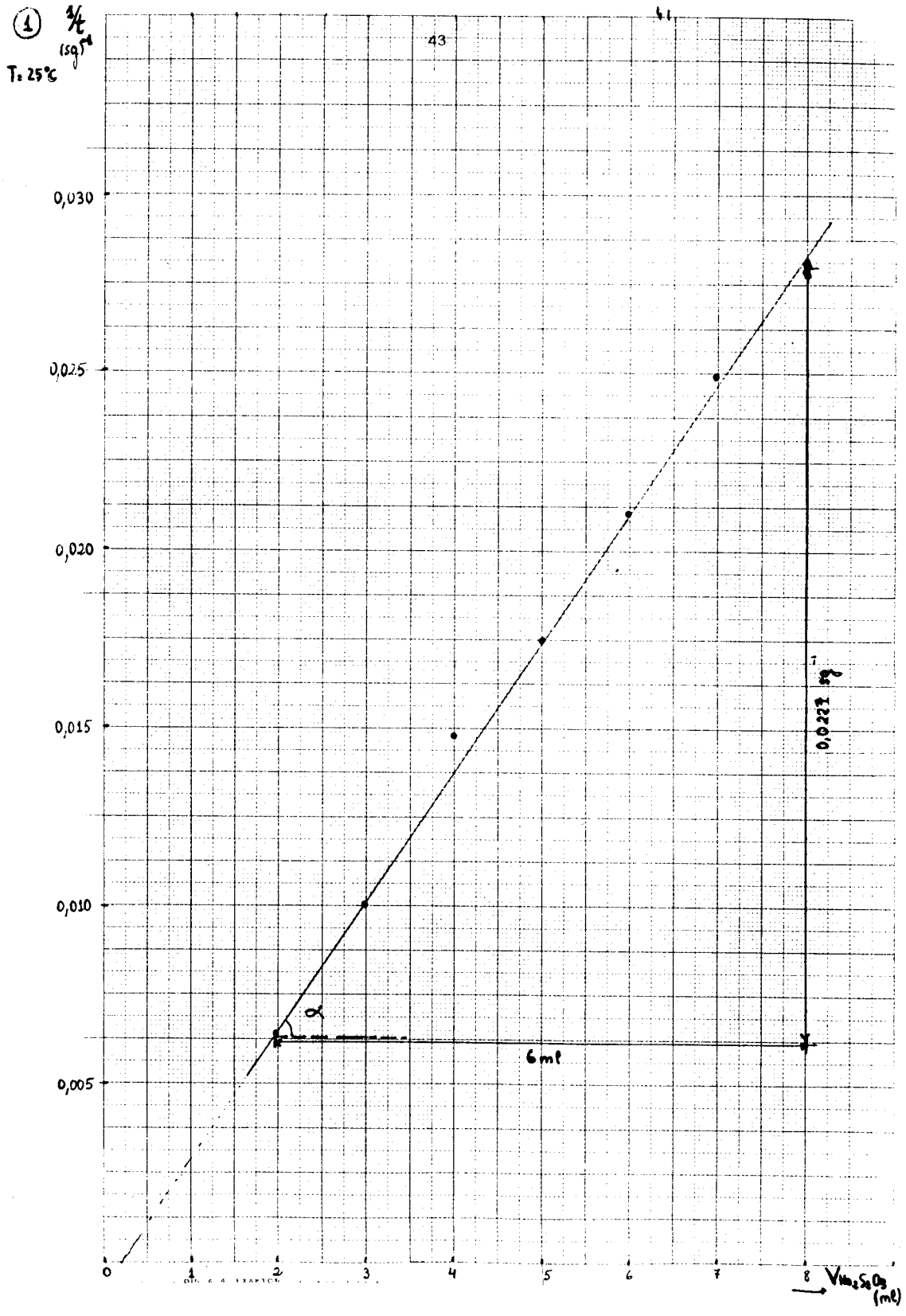
$$\frac{K_1'}{K_2'} = \frac{K_1 \, [\, MNa_2S_2O_3 \, /(Vtotala \, .\Delta[S])]}{K_2 \, [\, MNa_2S_2O_3 \, /(Vtotala \, .\Delta[S])]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Beraz, modu honetan aktibazio-energia determina daiteke. Gure kasuan, hauxe da lortutako emaitza:

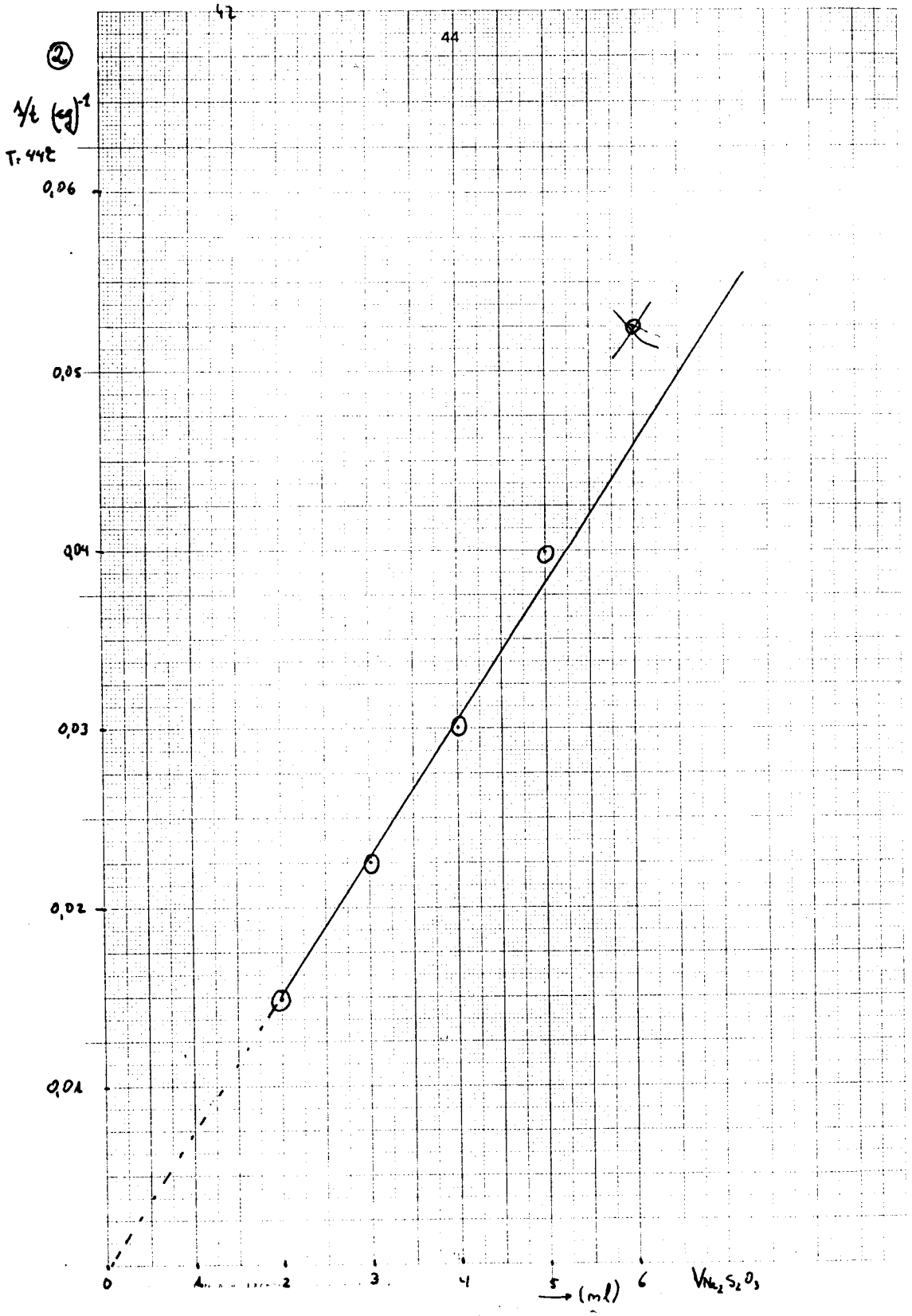
$Ea = 29{,}16 \, kJ \, . \, mol^{-1}$ R-ren balorea $8{,}31 \, J \, . \, mol^{-1} . \, K^{-1}$ -etakoa izanik.

HCl-arekiko ordena partziala kalkulatzerakoan $Na_2S_2O_3$-aren kontzentrazioa iraunkor mantendu behar da. Esperimentalki frogatu denez, $Na_2S_2O_3$-zko kontzentrazioaren menpe dago erreakzio-abiadura. Hau da, $Na_2S_2O_3$-zko kontzentrazioaren arauera erreakzio-abiadura aldatuz joango da. Horregaitik, bere kontzentrazioa iraunkor mantendu behar da, HCl-zko kontzentrazioaren aldaketaren ondorioz jasotzen diren emaitzak soilik behatzeko. Hau da, HCl-ak soilik sortarazten dituen ondorioak bakarrik ikus eta aztertu ahal izateko.

Orokorrean, konposatu baten erreakzioarekiko joera konprobatu nahi denean, beharrezkoa izaten da erreakzioan parte hartzen duen beste produktuen kontzentrazioa konstantea mantentzea.


1
1/t (sg)⁻¹
T = 25°C
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0
1
2
3
4
5
6
7
8
V Na2S2O3 (ml)
α
6 ml
0,0222 sg⁻¹

②



REDOX BOLUMETRIA. PERMANGANIMETRIA

REDOX BOLUMETRIA. PERMANGANIMETRIA

Sarrera

Zauri bat egiten dugunean, zergatik botatzen diogu (H_2O_2) ur oxigenatua zauriari eta zergatik agertzen dira burbuila zuriak ? Bi faktore hauek kontutan hartu behar ditugu: alde batetik, zauriaren garbitzea; bestetik, O_2 oxigenoaren ematea, eta oxigenoarekin bakteria anaerobikoak (bizitzeko oxigenoa behar ez dutenak) hiltzea.

Beste praktika batean esan genuenez, bolumetria egiteko metodo batzu daude. Orain, aurreko galdereei erantzuteko, redox (oxidazioa-erredukzioa) bolumetria egingo dugu.

Praktikan erabilitako tresneria

1 100 cc-tako prezipitatu-ontzi
1 250 cc-tako prezipitatu-ontzi
1 Onil
Ziria
1 250cc-tako erlenmeyer
1 Bureta
1 Probeta
Beirazko artilea
Tripodea
Amiantodun sarea
Bunsen metxeroa

Oinarri teorikoa

Redox erreakzioak elektroi-transferentzia gertatzen denekoak dira, adibidez

$$Zn + Cu^{2+} \Longleftrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

bertan Zn metalak elektroi bi eman dizkio Cu^{2+} ioiari.

Gaur egungo oxidazioaren kontzeptuak zera dio: substantzia, elektroiak galtzen dituenean oxidatzen da. Galera honen ondorioz, beste substantzia batek jasoko ditu elektroi hauek, honela bera erreduzitu egingo da. Orduan, erredukzioa elektroi irabazi bati deritzaio.

Elementu edo konposatu bat oxidatzen denean, erreduzitzen den beste substantzia bat dago, eta prozesu biak batera gertatzen dira. Substantzia bat oxidatu edo erreduzitu egin den jakiteko, bere hasierako eta erreakzionatu ondorengo oxidazio-egoera determinatzea da komenigarri, eta konparaketa egitea. Oxidazio-egoeraren gutxiketa edo handiagotzea erredukzio edo oxidazioari dagokio hurrunez hurren.

Orokorrean, konposatu poliatomikoaren oxidazio-egoera aurkitzeko, arau batzuei jarraitu behar zaie:

- Oxigenoaren oxidazio-egoera beti -2 da, peroxidotan ezik, -1-ekoa izanik kasu honetan.
- Bere egoera normalean aurkitzen den edozein elementuren oxidazio-egoera zero da.
- Beste guztien oxidazio-egoera ioi edo molekula osoaren karga totala egokia izan dadin aurkitzen dira.

Lehen esan denez, redox prozesua batera, simultaneoki, ematen da. Hala ere, bana daiteke prozesu biak, nahiz eta hauek batera gertatu. Erdierreakzio hauek, elkar konbinatuz, redox prozesu osoaren ekuazio orokorra ondorioztatuko dute. Erdierreakzio batek, ez dauka zentzu fisikorik, bere erdierreakzio osagarriaz lagundurik ez badoa; hau da, nahiz eta prozesua bi ontzi desberdinetan banatu, beti agertuko da lotura elektrikoa eta materialen bat, bestela ezinezko izango litzateke erreakzioa ematea.

Erdierreakzio bi horietatik, bat erreduzitu egingo da eta bestea oxidazioari dagokio. Redox prozesu bat bi erdierreakzioetan banatzeak, bere abantail eta zergatiak dauzka, berauetariko bat erreakzioaren berdinketa erraztean datza.

- Banaketa honek, redox-prozesuaren ulerketa erraztuko du, konposatuen joera desberdinak argiago adieraziz.
- Erdierreakzioek, oxidatzaile edo erreduktore desberdinen indar eta ahalmenak konparatzea ahalbidetzen dute, honela elementu bakoitzaren izaera kimikoa sakonago ezagut daiteke.
- Redox prozesuetan ekuazio asko eta asko oso zail dira begiz berdintzeko eta ajustatzeko. Honetarako, zenbait metodo erabilgarri asmatu dira, komenigarriena ioi-elektroi metodoa deritzona da.

Metodo honek, erdierreakzioaren kontzeptuak erabiltzen ditu, fenomeno kimikoa ulertuz eta erreakzioaren berdinketa erraztuz honela. Honetarako jarraitzen zaion metodologiari ekingo diogu hitz gutzitan:

1- Egokitu gabeko erreakzioak idatzi
2- Oxidatzen eta erreduzitzen diren substantziak identifikatu
3- Oxidazio eta erredukzioari dagozkien erdierreakzioak idatzi
4- Erdierreakzio bakoitza ajustatu, beren karga eta atomo kopuruari dagokienez. Atomoei buruzko doiketan, atal batetan H^+ ioiak jarriko dira ingurua azidoa bada edo OH^- ingurua basikoa bada, eta bestean ur-molekulak.
5- Trukaketako elektroiak berdindu eta erdierreakzioen batura egin.
6- Azkenik, bi erdierreakzioen konbinaketa egokia burutu, ekuazio orokorra berdindurik lortzen bait da emaitza gisa

Redox balorazioa

Oxidazio/erredukzio balorazioak, garrantzi haundia dauka kimika analitikoan. Mota honetako balorazioa honela burutzen da: kontzentrazio ezezaguneko substantzia, bere bolumena neurtuta dugularik, prezipitatu-ontzian jartzen da, eta indikatzaile tanta batzu botatzen dira. Baloratu behar dugun substantziak kolore desberdinak hartzea bere egoera oxidatuan eta erreduzituan gerta daiteke , honela inolako indikakatzailerik gabe kolore-aldaketa nabarituko da, ingurunearen egoera aldatzerakoan. Kasu honetan ez da indikatzailearik behar, konposatuak berak betetzen bait du indikatzailearen papera.

Ondoren, buretaren laguntzaz kontzentrazio ezaguneko disoluzioa gehituz joango da prezipitatu-ontzira, kolore-aldaketa somatu arte. Momentu horretan, gehitutako disoluzioaren bolumena zehazki neurtuko da; kalkuluak eginez gero konposatuaren kontzentrazio ezezaguna lor daiteke.

Permanganimetria, redox balorazio-mota garrantzitsua da, eta oxidatzaile bezala $KMnO_4$-a erabiltzen dugu. Potasio tetraoxomanganato (VII) ez da patroi primario, zeren nahiz eta puruki lortu ahal daitekeen, bere disoluzioak berehala partzialki dekonposatzen bait dira, MnO_2-a emanez; horregatik, patroi primarioarekin baloratu behar da, hala nola $K_2C_2O_4$-a , potasio oxalatoa alegia.

Gertatzen den erreakzioa hau da:

$$KMnO_4 + K_2C_2O_4 + H_2SO_4 \text{------>} MnSO_4 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

non H_2SO_4 delakoak, erreakzioarako premiazko ingurune azidoa ematen bait du.

Potasio oxalato delakoez baloratutako permanganatoa, ur oxigenatua baloratzeko erabil daiteke, oxigenoa ondoko erreakzioaren arauera askatzen delarik:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \text{---->} MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$$

Balorazio hauetan indikatzailerik ez da beharrezko, zeren manganesoa forma erreduzituan kolorgea bait da eta forma oxidatuan kolore moregorrizka bait dauka.

Oinarri praktikoa

Bi balorazio mota burutuko dira:

1- $KMnO_4$-aren balorazioa, $K_2C_2O_4$-aren bidez
2- H_2O_2-aren balorazioa, $KMnO_4$-aren bidez.

1-) Behean deskribatuko den prozedura birritan errepikatuko da, balorazio guztietan bezala.

$KMnO_4$-tan 0,1 M, gutxi gorabehera den disoluzioaren 150 cc hartuko dira, eta beirazko artilez iragaziko da, aurretik eratutako MnO_2-a kentzeko, permanganatoa, dioxidora deskonposatuko delarik berez.

$K_2C_2O_4$-aren kantitate zehatz mehatza pisatuko da, 0,7g inguru, prezipitatu-ontzian, eta ur distilatuz disolbatuko da. Erlenmeyerra pasatuko da ur distilatua gehituz 100 cc-tako bolumenara iritsi arte. Prestaturiko disoluzio honetara, probetaz neurturiko 25 cc-tako H_2SO_4-aren (1:5) bolumena gehituko da, ingurune azidoa ipintzeko arren.

Ondoren, bureta $KMnO_4$-zko disoluzioz beteko da, eta erlenmeyerreko disoluzioara botako da. Aurretik, $K_2C_2O_4$-a baloratzeko gastatu behar den $KMnO_4$-aren bolumen aproximatua kalkulatuko da.

$KMnO_4$-a poliki poliki gehituko da, buretatik oxalatoa duen erlenmeyerra etengabe eraginez; teorikoki kalkulatutako neutralizazio-puntuaren kantitatera heltzeko 5 cc faltatzen direnean, erlenmeyerrean dagoen disoluzioa berotu egingo da, kolore guztia galdu arte eta disoluzioa gardena izan arte. Segidan, permanganatoaren adizioari jarraituko diogu kolore arrosa ahul iraunkorra (30 segundu baino gehiago) agertu arte. Guztira gastatutako $KMnO_4$-aren bolumena neurtuz, eta pisatutako $K_2C_2O_4$-aren kantitatea kontutan hartuz, $KMnO_4$-aren kontzentrazio exaktua kalkulatuko da.

Erdierreakzioen egokiera:

$$(MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \text{----->} Mn^{2+} + 4\,H_2O) \times 2$$
$$(C_2O_4^{2-} - 2e^- \text{---->} 2\,CO_2) \times 5$$

eta batura eginez, eta konbinazioak ongi eginez honela gelditukо da:

$$2KMnO_4 + 5K_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \text{-->} 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + 6\,K_2SO_4$$

Demagun 0,7 g pisatu dugula. Jarritako $K_2C_2O_4$-aren mole-kopurua hau izango da:

$$0{,}7\ g\ /\ 184\ gmol^{-1} = 3{,}8 \times 10^{-3}\ mol$$

Erreakzioaren estekiometria kontutan hartuz:

5 mol $K_2C_2O_4$ --- 2 mol $KMnO_4$

0,0038 ---------- X $\qquad$ X = $1{,}52 \times 10^{-3}$ $KMnO_4$

Hartutako $KMnO_4$-ak 0,1 M kontzentrazioa izango balu ondoko bolumena gastatu behar izango litzateke balorazioan:

0,1 M = mol-kop. / bolum.(l) ===> bolumena = 15,2 cc.

Hau da, 10 cc. gehituta daramagunean erlenmeyerrean dagoena berotu egin behar da.

Demagun errealitatean gastaturiko $KMnO_4$-aren bolumen totala 18,1 cc izan dela, bere benetako kontzentrazioa hauxe izango litzateke:

Molaritatea = $1{,}52 \times 10^{-3}$mol / 0,0181 l. = 0,084 M

2-) H_2O_2-aren balorazioa $KMnO_4$-aren bidez

H_2O_2 kontzentrazio ezezagunaren 10 cc hartuko dira, eta erlenmeyerrean jarriko dira, 100cc-taraino ur distilatuz diluituz. Ondoren, H_2SO_4-aren (1:5) 10 cc-z azidifikatuko da disoluzioa. Disoluzio hau aurrerago baloratutako $KMnO_4$-aren bidez baloratuko da, H_2O_2-z osaturiko erlenmeyerreko disoluziora $KMnO_4$-a gehituz, buretaren laguntzaz, kolore arrosa ahul iraunkorra agertu arte. Kolore hau errazago behatzeko, orrialde zuri bat ipiniko da erlenmeyerraren azpian. Ondoren erabilitako $KMnO_4$-aren bolumena zehazki neurtuz, ur oxigenatuaren kontzentrazioa kalkulatuko da bolumenetan.

Ur oxigenatua "A" bolumenatakoa dela, deskonposatzerakoan (ikus ondoko erreakzioa) H_2O_2-zko disoluzioaren litro batek, baldintza normaletan neurtuta A litro O_2 ematen dituenean esaten da.

Ur oxigenatuaren berezko deskonposaketa hau da:

$$2\ H_2O_2 \text{ ---> } 2\ H_2O + O_2$$

Gertatzen den erreakzioa:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \text{ --> } MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$$

eta erreakzioa egokituz:

$$(MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \text{ ---> } Mn^{2-} + 4\ H_2O) \times 2$$
$$(O_2^{2-} - 2\ e^- \text{ ----> } O_2) \times 5$$

Batura egin, eta erreakzioa egokituz:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 \text{ --> } 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

Demagun erabilitako $KMnO_4$-aren bolumena 16,2 cc-takoa izan dela.

Ezarritako mole-kopurua = 0,0084 M x 0,0162 l = $1{,}36 \times 10^{-3}$ mol izan da

Erreakzioaren estekiometria erabiliz:

2 mol $KMnO_4$ --- 5 mol H_2O_2
$1{,}36 \times 10^{-3}$ ----- X

X = $3{,}4 \times 10^{-3}$ mol H_2O_2 deskonposatu ditu $KMnO_4$-ak, mole hauek hasieran hartutako 10 cc horietan egin direlarik. Hots, H_2O_2-aren molaritatea hau da:

Molaritatea = $3{,}4 \times 10^{-3}$ / 0,010 l = 0,34 M

Orain, H_2O_2-aren kontzentrazioa bolumenetan kalkulatuko dugu. Horretarako:

$$2\ H_2O_2 \text{--->} 2\ H_2O + O_2$$

eta, 2 mol H_2O_2 --- 1 mol O_2 = 22,4 l (B.N.) O_2

eta guk erabilitako ur oxigenatuaren litro batetan 0,34 mol daudenez zera daukagu:

$$X = 3{,}8\ l\ O_2$$

Lehen esan denez, permanganatoa oso substantzia oxidatzailea da, hots, beste substantzia bat oxidatzeko ahalmen haundia dauka. Ondorioz, oxidatzaile sendoa denez, berez deskonposatuko da argiz edo beroz:

$$KMnO_4 \xrightarrow{\text{argia,bero}} MnO_2$$

Honela, bere kontzentrazioa ezin da zehazki prestatu, denboran zehar aldatuz bait doa. Horregatik, praktikaren hasieran disoluzioaren kontzentrazioa gutxi gorabehera 0,1 M-ekoa dela esan da, prestaturiko kontzentrazio hau ez bait da zehatza. Patroi primario gisa jokatzen duten substabtzien ezaugarriak ondoko hauk dira:

a) Erraz purifikatzen eta lortzen diren substantziak izan behar dute. Ez dute deskonposaketarik jaso behar lehortze-prozesuan. Ez du hezetasuna xurgatu behar, beraz, kristaltze-ura daukaten substantziak ez dira oso komenigarriak izango, oso egonkorrak ez badira behintzat.
b) Pisaketan zehar, airearekiko aldaezinak izan behar dute. Hau da , ez higroskopikoak, ez airearen bidez oxidagarriak, ez karbono dioxidoaren bidez aldagarriak.
c) Bere pisu molekularrak haundia izan behar du, pisaketaren errore erlatiboa txikia izan dadin.
d) Disoluzioan parte hartzen duen erreakzioan ongi definiturik, bizkor, arin eta osorik erreakzionatu behar dute.
e) Oso solugarriak izan behar dute aukeratutako disolbatzailetan.

Praktikan, ordea, patroi primario gisa jokatzen duten substantzia ugariek ez dituzte ezaugarri ideal guzti hauek betetzen.

Permanganatoaren kontzentrazio molarra ingurune desberdinetan berdina izan arrren, ezin dugu gauza berdina esan bere normaltasunari buruz. Demagun bere normalitatea 0,1 N dela ingurune azidotan. Zein izango litzateke bere normalitatea ingurune basikotan?

Inguru azidotan:

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \text{--->} Mn^{2+} + 4\ H_2O$ Hots, 5 elektoi tansferitu dira.

Inguru basikotan:

$MnO_4^- + 3\ e^- \text{-->} MnO_2 + 2\ OH^-$ Beraz, 3 elektroi transferituak

$$\text{Normalitatea} = \frac{\text{g-kop. /pisu baliokidea}}{\text{Bolumena(l)}}$$

eta pisu baliokidea = pisu molekularra / balentzia

non balentzia, transferitzen diren elektroi-kopurua den. Horrela, ingurune azidotan $KMnO_4$-aren balentzia 5 da, eta ingurune basikotan 3.

$$0,1 = (g / P_m)x(\text{balentzia/bolumena})=(\text{ mol-kop./bolumena})x\text{balen}=$$
$$= \text{Molaritatea x } 5$$

eta molaritatea orduan = 0,02

Ingurune basikotan: Normalitatea = molaritatea x balentzia . Hau da
Normalitatea = 0,02 x 3 = 0, 06

Hots, normalitatea desberdina da ingurunearen araueran, horregaitik IUPAC-ekoek molaritatea erabiltzea gomendatzen dute.

PREZIPITAZIOA, DISOLBAGARRITASUNA, KATIOIEN EZAGUMENDUA

PREZIPITAZIOA,DISOLBAGARRITASUNA,KATIOIEN EZAGUMENDUA

Helburua

Aurreko praktikak kuantitatiboak izan arren praktika hau kualitatiboa izango da. Izenburuak dioen bezala, prezipitazioa, disolbagarritasuna, eta katioien ezagumendua aztertuko dira.

Substantzia batzu disolbagarriak diren bitartean, beste batzu solugaitzak dira eta prezipitatu edo hauspeakina agertuko da. Honi esker ioi desberdinak ezagut eta idendifika daitezke.

Praktikan erabilitako tresnaria

1 Tentegailu
9 Saio-hodi
1 Onil
Iragazpapera
Bunsen metxero
Amiantodun sarea
Tripodea
1 250 cc-tako prezipitatu-ontzi

Oinarri teorikoa

Gatz gehienak uretan solugarriak dira, baina ia disolbaezinak diren beste gatz batzu badaude. Askotan, kimikariek substantzien banaketaren problemarekin topo egiterakoan, metodorik erabiliena hauspeatzea izaten dute.

Likidora soluto solidoa eransterakoan, hasiera batetan disolbatu egiten da tenperatura konstantepean, baina puntu batetara ailegaturik ez da gehiago disolbatuko; une horretan disoluzioa saturatu egiten da solutoarekiko. Orduan, fase bien artean, fase solidoa eta fase likidoaren artean, oreka dinamikoa sortuko da (oreka heterogeneoa); hau da, solidoa disolbatzen deneko abiadura eta alderantzizko prozesuarena berdinak dira.

Beraz, disolbagarritasuna zera da: disoluzio saturatuetako solutoaren kontzentrazio maximoa. Normalean $mol.l^{-1}$-etan adierazten da. Substantzia bat beste batetan disolbagarria izateak ez du esan nahi beste guztietan ere disolbagarria denik, disolbatzailearekiko erlatiboa bait da. Hori bai, edozein substantziaren disolbagarritasuna, tenperatura eta disolbatzailean jakinean, konstantea da.

Gatz bat uretan disolbatzen denean, bere sare kristalinoa apurtu egiten da, eta horretarako kontrako kargako ioien arteko erakarpen-indarrak gainditu beharra dago, hau da, gatzaren sare-energia gainditu behar.

Hidratazio-energia sare-energia baino txikiago izan ohi da, disoluzio-prozesua endotermikoa delarik, eta beraz, ia gatz guztien disolbagarritasuna tenperaturarekin haunditzen da. Beste aldetik, disoluzio-prozesuan normalki desordena haunditzen da, hots, entropia haunditu egiten da, disolbagarritasunaren aldeko faktorea izanik. Beraz, kontrakoak diren bi faktorerekin topo egiten da: entalpikoa, zeina disolbagarritasunaren

kontra bait doa, eta entropikoa aldekoa dena. Horrela, tenperaturarekiko disolbagarritasun-oreka gertatzen da.

Sare-energiak hidratazio-energiak baino askoz haundiagoak direnean, disoluzio-prozesua motela eta neketsua da. Horrela, nahiz eta disolbaturiko ioien kontzentrazioa oso txikia izan, disoluzio-abiadura eta birkristalizazioarena berdinak dira; hau da, gatzaren kantitate txikia disolbatzerakoan disoluzioa saturatu egiten da, eta gatzari disolbaezina deritzo.

Gatzen disolbagarritasuna aurresatea oso zaila da, baina arau enpiriko batzu eman daitezke:

Disolbagarri	Salbuesp	Disolbaezin	Salbuespena
NO_3^-	----------	OH^-	alkali.,Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+}
Cl_4^-	----------		
Cl_3^-	----------	S^{2-}	alkali.,lur alkali.,NH^{4+}
CH_3COO^-	----------	CO_3^{2-}	alkali , H^+ , NH_4^+
Cl^-, Br^-, I^-	Cu^+,Hg_2^{2+}, Tl^+ Pb^{2+},Ag^+ HgI_2,$BiCl_3$	PO_4^{3-}	alkili., H^+,NH_4^+
SO_4^{2-}	Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+},Pb^{2+}	AsO_4^{3-}	alkili.
Na^+, Li^+, eta NH_4^+-en gatzak	----------		

Horrela, hauspeakin batzu aurresan daitezke, adibidez, bario kloruroak eta sodio sulfatoak erreakzionatzerakoan:

$$Ba^{2+}(ak) + SO_4^{2-}(ak) \text{ ---- } BaSO_4\,(s)$$

Kasu honetan Cl^- eta Na^+ ioiak "behatzaileak" dira, hau da, erreakzioan ez dute parte hartzen.

Konposatu ionikoen disolbagarritasunean eragiten duten faktoreak:

- Solbatazioa.

Solidotik datozen ioiek eta disolbatzailearen molekulek elkar topo egiten dutenez gero, konposatu ionikoak disolbatu egingo dira. Konposatu hauentzako disolbatzailerik onena ura da. Uraren jokaera dipolo txikiaren da, hau da, uretan substantzia ionikoa disolbatzerakoan, dipolo elektrikoaren karga negatiboek, katioia inguratu egingo dute.

Hau dela eta, solutoaren ioien arteko erakarpena txikiagotu egitngo da, eta sistemaren egonkortasuna handitu. Efektu honi, "ioien solbatazioa" deritzo, eta disolbatzaile polarretan gertatzen da maiz.

- Aldaketa energetikoa eta entropikoa azalduta dago lehenago

-Tenperatura

Tenperatura handituz doan heinean kristalaren bibrazioa handiago egingo da, eta beraz, ioien arteko erakarpen indarra erraz gaindi daiteke. Hau da, tenperatura handitzean katioiak eta anioiak elkarrengandik aldentzeko behar den energia txikitu egiten da, substantziaren solugarritasuna erraztu delarik.

Prezipitazioa

Prezipitazioa, disoluzioaren barruan fase solidoaren agerpena da.

Gatz gutxi disolbagarriz saturatutako ur-disoluzio puruan, eta tenperatura batetan, zera betetzen da: gatz horrek sortutako ioien kontzentrazio totalaren biderkaketak (kontzentrazio bakoitza potentzia batetara berretuta, potentzia hori, disoziazio-prozesuaren ekuazio ionikoan koefizientea izanik) balore konstante duela. Azken honi disolbagarritasun-biderkadura deritzo.

Honako ekuazio hau edukirik, disolbagarritasun-biderkadura ondokoa izango litzateke:

$$A_mB_n\ (s) \Longleftrightarrow m\ A^{n-} + n\ B^{m+}$$

$K_{Ps} = [A^{n-}]^m.[B^{m+}]^n$ non K_{Ps} solubilitate-biderkadura den.

Substantzia batek prezipitatzeko bete behar duen baldintza zera da:

$$[A^{n-}]^m.[B^{m+}]^n > K_{Ps}$$

Demagun ondoko adibide hau:

$$AgCl\ (s) \overset{H_2O}{\Longleftrightarrow} Ag^+\ (ak) + Cl^-\ (ak)$$

Nahiz eta gatza disolbaezina izan, zerbait disolbatuko da, disolbaturik gabe dagoen gatz solidoa eta disoluzioan dauden ioien arteko oreka emango delarik. Hots, oreka heterogeneoa da. Oreka kimikoaren legea aplikatzen badugu:

$$K_c = \frac{[Ag^+(ak)][Cl^-(ak)]}{[AgCl\ (s)]}$$

eta [AgCl(s)] konstante denez, zera izango dugu:

$$K_c\,[AgCl(s)] = K_{Ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

$[Ag^+][Cl^-] < K_{Ps}$ baldin bada disoluzioa ez dago saturatuta eta oraingoz substantzia gehiago disolba daiteke.

$[Ag^+]Cl^-] > K_{Ps}$ disoluzioko ioien kontzentrazioa orekari dagokiona baino haundiago da, horrela ioien sobera hauspeatu egingo da oreka lortu arte.

$[Ag^+][Cl^-] = K_{Ps}$ denean disoluzioa saturatuta dago.

K_{Ps}-ren balorea, gehienetan, solubilitate txikiko substantzietan definitzen da ,eta beraz, ondorioz beren balioak txiki samarrak izan ohi dira.

Prezipitazioa era desberdinez gerta daiteke: bai disoluzioaren kontzentrazioz, disolbatzailea ebaporatuz edo solutua gehituz, eta bai erreaktibo baten gehiketaz, zeinak disoluzioan dauden ioietariko batekin elkartuz konposatu disolbaezina emango bait du.

Oinarri praktikoa

Praktika honetan, lehen aipatu denez, elementuen solugarritasuna eta katioen ezagumendua burutu eta aztertuko da. Honetarako, praktika atal bitan bereiztuko da:

1- Ioien prezipitazioa eta prezipitatuen solubilizazioa
2- Ag^+, Pb^{2+}, eta Hg_2^{2+} direlakoen determinazioa

1-) <u>Ioien prezipitazioa eta prezipitatuen solubilizazioa.</u>

Ioi desberdinen prezipitazioa aztertzeko, zenbait ioi mota aukeratuko dira, eta substantzia desberdinekin erreakzionaeraziko ditugu. Aukeratutako katioiak hauek dira:

$$Fe^{3+},\ Mg^{2+},\ Cu^{2+},\ Hg^{2+},\ Hg_2^{2+}$$

Erreakzio desberdinak egiteko, saiodi multzoa erabiliko da. Saiodi bakoitzari ioi determinatua duen disoluzioaren kantitate txikia (2 cc gutxi gorabehera) gehituko zaio, laborategiko botilatatik eskuratuko delarik.

Beharrezkoa dugun materiala urez ongi garbitu behar. Saiodi bakoitzean ipinitako disoluzioak, ondoren adiraztiko diren erreaktibo desberdinekin tratatuko dira, bakoitzean ondorio desberdinak jasoko ditugularik.Erreakzioak idazten hasi baino lehen, hauxe azpimarratu behar da: praktikan erabilitako ioiak, ez dira ioi bakar moduan agertuko disoluzioan, berauetaz osaturiko gatz-disoluziotik dizoziatzen dira.

1.a) $+ NaOH$
Fe^{3+} ----------> $Fe(OH)_3$ (s) arre gorrixka

$$Fe(OH)_3\ (s) \xrightarrow{+HCl} \text{prezipitatua disolbatu egingo da}$$

Fe^{3+} ioia base sendoarekin, NaOH-arekin , erreakziona erazterakoan $Fe(OH)_3$ -aren prezipitatua lortuko da. Demagun:

$$FeA \longrightarrow Fe^{3+} + A^{3-}$$

$$Fe^{3+} + A^{3-} + NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + Na_3A$$

eta honen solubilitate-biderkadura hauxe da

$$K_{Ps} = [OH^-]^3\,[Fe^{3+}] = 10^{-36}$$

Disoluzio honetara azido sendoa botatzen denean, HCl-a, K_{Ps}-ak libre uzten dituen hidroxiloak, azidoak emandako protoiekin erreakzionatuko dute, ondorioz OH^--aren kontzentrazioa txikitu egingo da. Le Chatelier-en araueran oreka eskumarantz desplazatuko da oreka berria lortu arte, hots, $Fe(OH)_3$ (s)-a disolbatuko da.

1.b)

$$Mg^{2+} \xrightarrow{+NaOH\ 2\ M} Mg(OH)_2(s)\ \text{zuria}$$

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{+NH_4Cl\ 2\ M} \text{prezipitatua disolbatu egingo da.}$$

Konprobatuko denez, magnesio ioia sodio hidroxidoarekin erreakzionatzerakoan magnesio hidroxidozko prezipitatu zuria ($K_{Ps} = 3{,}4.10^{-11}$) agertuko da. Ondoren, NH_4Cl-aren tanta batzu botatzen badira, prezipitatua disolbatu egingo da:

$$Mg(OH)_2\ (s) \overset{K_{p_s}}{\Longleftrightarrow} Mg^{2+} + 2\,OH^-$$

$$NH_4\,Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

hots, botatako NH_4Cl-a guztiz disoziatuta dagoenez, hidroxiloak amonio ioiekin elkartuko dira, eta honen ondorioz NH_4OH-a eratuko da. Dakigunez, NH_4OH-a amoniako gasaren ur disoluzoa besterik ez da, honela amoniakoa (NH_3-a) askatuko da eta halaber hidroxiloaren kontzentrazioa txikitu egingo da; prezipitatua disolbatu egingo da hidroxilo gehiago emateko asmoz.

1.b)

$$Mg^{2+} \xrightarrow{NH_4OH\ 0{,}5\ M} Mg(OH)_2\ (s)\ \text{zuria}$$

$$Mg(OH)_2(s) \xrightarrow{HCl\ 2\ M} \text{prezipitatua disolbatuko da}$$

Kasu honetan zera gertatuko da:

$$Mg(OH)_2\ (s) \overset{Kp_s}{\Longleftrightarrow} Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

$$HCl \xrightarrow{H_2O} Cl^- + H_3O^+$$

Aurreko adibidean bezala, azido sendoa disoluzioara botatzerakoan, bertatik disoziatutako protoiak (H_3O^+-ak) hidroxiloekin elkartuko dira, emaitzatzat ura emanez. Honela, OH^--aren orekako kontzentrazioa mantentzeko $Mg(OH)_2$ gehiago disolbatuko da.

1.c)

$$Cu^{2+} \xrightarrow{NaOH\ 2\ M} Cu(OH)_2\ (s)\ \text{urdina}\ \ (K_{Ps} = 1{,}6\ 10^{-19})$$

$$Cu(OH)_2\ (s) \xrightarrow{NH_4OH\ 0{,}5\ M} [Cu(NH_3)_4]^{2+} \text{prezipitatua disolbatu egingo da}$$

Disoluzoari amoniakoa gehitzen zaionean, prezipitatua disolbatu egingo da, ioi konplexua eratzeko kobreak erreakzionatu egingo bait du. Ioi konplexu hau oso egonkorra denez, disoluzioa erraz disolbatzen da prezipitatua desagertuz.

1.c)

$$Cu^{2+} \xrightarrow{KI\ 0{,}5\ M} Cu_2I_2\ (s)\ \text{zuria} + I_2\ (\text{gorria})$$

$$Cu_2I_2(s) + I_2 \xrightarrow{CCl_4} I_2\text{-a ateratzen da}$$

Cu^{2+} ioiaren disoluzioara potasio ioduroa gehitzerakoan redox prozesua gertatuko da zeinean ioi kobre (II)-a ioi kobre (I) delakora erreduzitzen den, eta ioduroa iodo elementura oxidatuko den. Iodoa ,I_2-a, solido gorria da eta uretan oso solugaitza. Prezipitatua eta iodoa bereizteko ondoko prozedura hau egiten da:

$$Cu_2I_2(s) + I_2\ (\text{gorria}) \xrightarrow{CCl_4} Cu_2I_2(s) + I_2\ (CCl_4\text{-tan disolbatuta})$$

Iodoaren solubilitatea karbono tetraklorurotan, uretan baino askoz haundiago denez (Nerst-en koefizientea 1:40), CCl_4-a botatzerakoan I_2-a fase organikora pasatuko da, uretan Cu_2I_2-aren prezipitatua geratuz soilik. Prozedura honekin ez dugu prezipitatua disolbatuko, ur fasean dagoen I_2-a fase organikora pasatu baizik.

1.d) $Hg^{2+} \xrightarrow{HCl}$ ez da prezipitatzen

Hots, ioi Hg(II)-k ez du azido klorhidrikoz prezipitatuko.

$Hg^{2+} \xrightarrow{+KI} HgI_2$ (s) laranja

HgI_2 (s) $\xrightarrow{KI\ soberan}$ $[HgI_4]^{2-}$ prezipitatua disolbatu egingo da.

Disoluzioara KI-a konposatua botatzerakoan, prezipitatu gorrixka/laranja eratuko da, HgI_2-arena hain zuzen. KI gehiago botatzerakoan disoluzioan dagoen ioduroaren kontzentrazioa haunditu egingo da, eta ondorioz ioi konplexu egonkorra eratuko da, tetraiodo merkurato (II)-arena.

1.e) $Hg_2^{2+} \xrightarrow{HCl} Hg_2Cl_2$ (s) zuria

Hg_2Cl_2 (s) $\xrightarrow[dismutazioa]{NH_4OH}$ Hg^0 beltza + $Hg(NH_2)Cl$ disolbatu.

Lehenengoz ioi merkuriosoa , Hg_2^{2+}-a , dimeroa dela azpimarratu behar da, eta Hg^{1+} formulak ez dauka zentzurik. Ioi dimerkurio (II)-a azido korhidrikoaren gehiketaz prezipitatu egingo da, ioi merkurio (II)-arekin gertatzen ez dena. Ondoren, NH_4OH-a disoluzioara botatzerakoan, dismutazioa dela medio, hau da elementu berbera oxidatu eta erreduzitu egiten denean, Hg_2Cl_2-aren hauspeakina desagertu egingo da merkurio metalikoa eta ondoko konplexua emanez: merkurio (II) amidokloruroa, zeina uretan oso disolbagarri bait da. Merkurio metalikoa prezipitatu beltz moduan behatuko da.

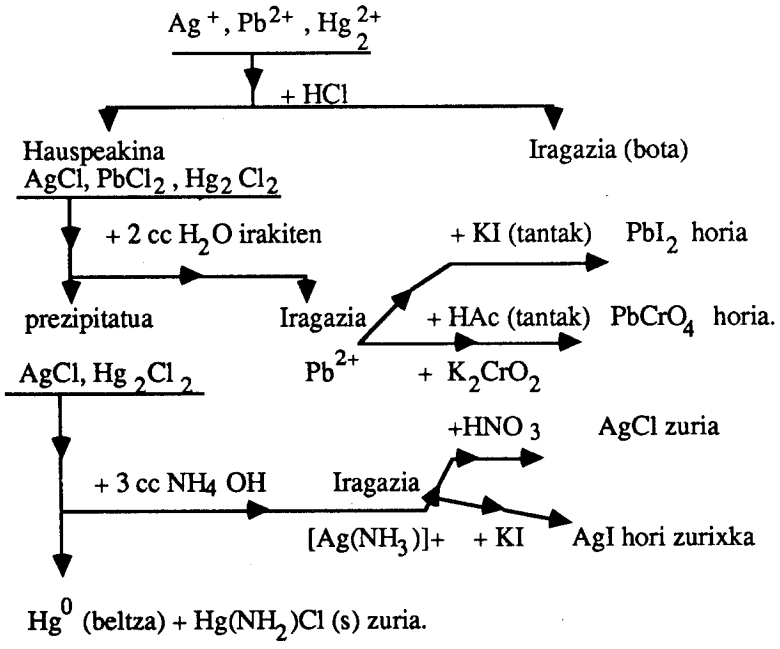
1.e) $Hg_2^{2+} \xrightarrow{KI} Hg_2I_2$ (s) berde horixka

Hg_2I_2 (s) $\xrightarrow{KI\ soberan}$ Hg^0 + $[HgI_4]^{2-}$ ioi disolbatua

Hg_2^{2+}-zko disoluzioara KI-a gehitzen denean Hg_2I_2 prezipitatua lortuko da, eta KI-a soberan gehituz ioi dimerkurio (II)-aren dismutazioa gertatuko da, alde batetik merkurio metalikora erreduzitu eta beste aldetik ioi merkurio (II) -ra oxidatuko delarik.

2- Ag^+, Pb^{2+}, eta Hg_2^{2+} direlakoen determinazioa

Bigarren atal honen helburua hiru katioi hauek identifikatzea da, konposatu desberdinekin erreakzinaeraztearen bidez. Honetarako, beheko eskeman adierazten diren pausoak segituz, lortutako emaitzak egiaztatuko dira:



Eskemaren azalpena:

Hiru katioi dituen disoluzioa, HCl diluituz tratatuko da, $AgCl$,Hg_2Cl_2, eta $PbCl_2$ direlakoen prezipitatua lortuko delarik. Prezipitatua iragazi egiten da, iragazpaperaz estalitako onilean, eta iragazia bota egingo da.

- $PbCl_2$ delakoak, solugarritasun haundi samarra dauka ur berotan, beraz, kloruroen prezipitatua ur beroz tratatzen bada, iragazi berean $PbCl_2$ delakoa disolbatuko da, ostera Hg_2Cl_2 eta AgCl direlakoak disolbaezin mantentuko dira. $PbCl_2$-a daukaten iragaziko urak bildu egingo dira, eta Pb^{2+} delakoaren identifikazioa bi eraz egingo da:

* Disoluzioaren parte bat, azido azetikoaren zenbait tantez eta dipotasio kromato (VI)-aren beste zenbaitez tratatuko da, eta berun(II) kromato(VI) delakoaren prezipitatu horia lortuko da.
* Disoluzioaren beste partea, KI-zko zenbait tantez tratatuko da, eta PbI_2 prezipitatu horia lortuko da. Berotzerakoan disolbatu egingo da, eta hoztean birkristaldu egingo da "urre euria" deritzonaren modura.

- AgCl eta Hg_2Cl_2 direlakoez osatutako prezipitatua, iragazpaperaren gainean NH_4OH-z tratatuko da, eta Hg_2^{2+} delakoaren dismutazioa gertatuko da, Hg^0 beltza eta $Hg(NH_2)Cl$ zuria emanik.

- Iragazitakoan dagoen Ag^+ delakoaren konplexua identifikatu egingo da bi era hauez:

*Iragazitakoaren parte bati, HNO_3-a gehituko zaio konplexua deseginez, eta ondorioz AgCl delakoa birprizipitatu egingo da.
* Iragazitakoaren beste parteari, KI-a gehituko zaio, eta horrela AgI (s)-a horia lortuko da.

Eginiko saioetatik prezipitatua disolbatzeko erak deduzi daitezke, ikusitakoak hauek izanik:

*Azido ahularen eraketaz, honen adibide argitzat burdin (III) ioiarekin gauzatutako erreakzioa delarik.
*Base ahularen eraketaz; atal honetan adibide egokitzat, magnesioarekin egindako lehen saioa da aipa daiteke.
*Egonkor samarra den konplexuaren eraketaz, hala nola kobreari lehen saioan gertatu zaion bezala.
* Prezipitatuaren dismutazioaren bidez, ioi merkuriosoarena adibiderik onena izanik.

DISOLUZIO INDARGETZAILEAK

DISOLUZIO INDARGETZAILEAK

SARRRERA

Disoluzio mota hauek daukaten garrantzi biologikoa aipatu beharra dago, batez ere gure barne-inguruneari dagokionez. Bere betebehar nagusia pH-a konstante mantentzea da. Bizitza mailan pH-aren aldaketa txiki batek izugarrizko ondorio larri eta kaltegarriak erakar ditzake, horregatik dira disoluzio indargetzaileak hain garrantzizkoak.

Praktikan erabilitako tresneria

2 prezipitatu-ontzi
Beirazko ziria
1 100 cc-tako matraze aforatu
1 250 cc-tako matraze aforatu
Pipeta
Bureta
pH-papera
pH-metro

Oinarri teorikoa

Disoluzio indargetzailek, pH-a konstante mantentzen dutenak, azido ahulez (edo base ahulez) eta bere base (azido) konjogatuaz, gatz eran, eraturik daude, adibidez: azido azetikoa gehi sodio azetatoa, amonio hidroxidoa gehi amonio kloruroa. Disoluzio hauen funtzioa pH-a konstante mantentzea da, nahiz eta disoluzioari azido edo baseren bat bota.

Nola jokatzen dute disoluzio indargetzaileak ?

Har dezagun azido azetikoa/ioi azetatoaren adibidea, 0,5 M den azido azetikoa eta 0,5 M den sodio azetatoa, zeina guztiz disoziatuta bait dago. Disoluzio honetan ondoko oreka hau gertatuko da:

$CH_3\text{-}COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$
(azido ahula denez, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$, ez da ia ezer disoziatuko)

$Na^+CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+(ak)$
(gatza denez guztiz disoziatuko da uretan)

Azetiko eta azetatoaren kontzentrazioak haundiak badira gehitutako azido edo baseen kontzentrazioarekin konparatuz, pH-a erregulatu egingo da oreka honen bidez. Disoluzioari azido kantitate txikia gehitzerakoan H_3O^+- aren kontzentrazioa handitu egingo da, eta Le Chatelier-en printzipioaren araueran oreka ezkerrerantz desplazatuko da CH_3COO^--aren parte bat kontsumitu egingo delarik, soberan dauden H_3O^+ ioiekin konbinatuz, berriz ere CH_3COOH-a eta H_2O-a emanez. Beraz, oreka berrian H_3O^+ -aren kontzentrazioa ez da ia ezer aldatuko.

Modu berean, basearen kantitate txikia gehitzerakoan, H_3O^+ ioiekin konbinatuko da eta H_3O^+-aren kontzentrazioa txikitu egingo da. Orduan, oreka eskubirantz desplazatuko da, CH_3COOH-aren parte bat kontsumitu egingo delarik.

Azidotasun-konstantearen araueran zera daukagu:

$$K_a = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} \quad \text{eta}$$

$$[H_3O^+] = K_a \times ([AcOH] / [AcO^-])$$

AcO^--aren kontzentrazioa haundia izatean, AcOH-a oso gutxi disoziatuta dago, ur hutsen dagoena baino gutxiago, bere disoziaketa ioi amankomunaren efektuaz murriztuta bait dago. Beraz, azido azetikoaren hasierako kontzentrazioa eta orekakoa berdintsutzat onar daitezke:

$$[CH_3COOH]_o = [CH_3COOH]$$

gure adibidean 0,5 M hain zuzen. Era berean, gatza guztiz disoziatuta dagoenez , azetatoaren hasierako kontzentrazioa eta orekan ematen dena berdinak dira (0,5 M)

$$\text{Hots, } [NaCH_3COO]_o = [CH_3COO^-]$$

eta goiko ekuazioan logaritmoa hartuz eta ordezkatuz zera daukagu:

$$pH = pK_a + \log([AcO^-] / [AcOH]) = pK_a + \log([\text{gatza}] / [\text{azidoa}])$$

Baldin [gatza] = [azidoa] bada, orduan $pH = pK_a$ eta gure adibidean $pH = pK_a = 4{,}75$; disoluzio indargetzaile hau pH = 5 inguruan erabil daiteke.

Praktikan zehar disoluzio indargetzaileen pH-a egiaztatzeko pH-metroa erabiliko da. pH-metroak, disoluzio kimiko edo beste edozein substantziaren pH-aren balorea zehaztasun handiz neurtzeko erabiltzen diren tresna elektrikoak dira.

Oinarri praktikoa.

I. <u>Disoluzio indargetzaileak prestatzeko erak.</u>

I.1 Bi substantzia desberdinetatik hasiz, bakoitzak bikotearen forma bat daukalarik.

Demagun, HAc/Ac^- delako bikotearen buffer disoluzioa prestatu nahi dugula, $[HAc] = [Ac^-] = 0{,}1$ M izanik. Hasierako laborategiko substantziak hauk dira:

- Azido azetikoa, CH_3COOH, 2 M
- Sodio azetatoa, $NaCH_3COO$, 1 M

Metodoa: Adierazitako 100 cc-tako disoluzio indargetzaile prestatzeko, hasierako disoluzio bakoitzatik hartu behar diren bolumenak kalkulatuko dira, ondoko moduan

$[HAc]_o = [Ac^-] = 0,1$ M , $100cm^3$. Mole-kopurua hauxe da:

mol-kop. = M x bol. = 0,1(M) x 0,1(l) = 1 x 10^{-2} mol, eta mol hauek hasierako disoluziotik datoz, hots:

$[HAc]_o$ 2 mol ----- 1 l
0,01 ------ X X = 0,005 l = 5 cm^3

$[NaAc]_o$ 1 mol'-------- 1 l
0,01 --------- X X = 0,01 l = 10 cc

Kalkulaturiko bolumenak, buretaren laguntzaz, 100 cc-tako matraze aforatura gehituko dira, ondoren pipetaz ur distilatuarekin parekatuz.

I.2 Bikotearen formetatik hasiz, eta azido edo base sendo batekin elkartuz.

Demagun 1.1. apartadukoa bezalako disoluzio indargetzaile prestatu nahi dela, $[Ac^-] = [HAc] = 0,1$ M eta bolumena 250 cc-takoa.

Hasierako laborategiko kontzentrazioak hauk dira:

- Azido azetikoa, 2 M
- Sodio hidroxidoa, 1 M

Hemen, bikotearen forma azidotik hasiko da eta base sendoa gehituz, forma basikoa, Ac^--a, lortuko da, ondoko erreakzioaren bidez:

$$HAc + (Na^+)OH^- \text{----->} (Na^+)Ac^- + H_2O$$

eta honela disoluzio indargetzailea lortuko da.

Adierazitako 250 cm^3-tako disoluzio indargetzailea prestatzeko, disoluzio bakoitzetik hartu behar diren bolumenak kalkulatuko da, ondoko moduan:

Ac^-= HAc-aren mole-kopurua = 0,1 M x 0,025 l = 2,5 x 10^{-2}

	HAc	+ NaOH	----->	NaAc	+ H_2O
t=0	X	Y		0	0
t=t	0,025	0		0,025	0,025

eta $[HAc]_o = 2$ M , $[NaOH]_o = 1$ M direnez, zera daukagu:

HAc-zko bolumena (2 M dena) = 25 cc
NaOH-zko bolumena (1 M dena) = 25 cc

Kalkulaturiko bolumenak, buretaz neurtuta, 250cc-tako matraze aforatura gehituko dira, ondoren pipetaz lagundurik ur distilatuarekin parekatuz.

II. Tanpoi-disoluzioen pH-aren egiaztapena

Bigarren atal honetan, azido edo base sendoaren kantitate txikiak gehituko dira, sortarazten dituzten ondorioak ur distilatuz soilik osaturiko erreferentzi disoluzioarekin konparatuz. Ohar gaitezkeenez, disoluzo hauen pH-a konstante mantenduko da, uraren pH-a aldatuz doan bitartez.

Bi matraze aforatuetan prestaturiko disoluzio indargetzaile bietatik, lagin batzu eskuratu ondoren, heuren gainera azido/base sendo kantitate txikiak botako dira , bakoitzean pH-a pH-metroz neurtuz Pausu hauei jarraituko zaie praktikan zehar:

1-) Prestaturiko disoluzio indargetzaile bakoitzaren pH-a neurtuko da, lortutako emaitzak, adibide gisa, hauk direlarik:

1.a- 100 cc-tako matraze aforatuari dagokion pH-a = 4,65
1.b- 250 cc-tako matraze aforatuari dagokion pH-a = 4,65.

2-) Erreferentzi disoluzioaren (H_2O-aren) pH-a neurtuko da, bere balorea (adibidez) pH= 5,30-takoa suposaturik.

3-) Buffer disoluzio lagin bakoitzaren gainera, HCl-tan 0,1 M den disoluzioaren 1 ml botako da buretaz, ondoren pH-a neurtuz; lortutako emaitzak hauk dira (e.b.):

3.a- 100 cc-tako matraze aforatuari dagokioarena = 4,63
3.b- 250 cc-tako matrazearena = 4,63

4-) Hirugarrena bezalakoa da, baina HCl-a bota beharrean NaOH-a botako da. Lortutako emaitzak(e.b.):

4.a- 100 cc-tako pH-a = 4,69
4.b- 250 cc-tako pH-a = 4,69

5-) Erreferentzi disoluzioari 1 ml HCl-tan 0,1 M botako diogu, ondoren uraren pH-a neurtuz. Lortutako pH-a hau izan da: 2,92 , uraren bolumena 5 ml izan denean.

6-) Uraren bolumena berdina izanik, 1 ml NaOH-tan 0,1 M botako da orain. Bere pH-a 10,56-takoa izango da (e.b.)

Azken prozedura hauei esker, disoluzio indargetzaileen ekintza ikusi ahal izango dugu, esperimentalki disoluzio hauen pH-a konstante mantendu dela egiaztatuko bait dugu.

Prestaturiko disoluzio indargetzaile biak berdinak izan direnez, disoluzio baten pH teorikoak kalkulatuko ditugu atal honetan:

Erreakzioak:

$$CH_3COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \quad K_a = 1{,}8\ 10^{-5}$$

$$CH_3COONa + H_2O \text{ -------> } CH_3COO^- + Na^+$$

eta $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH] = 0{,}1$ M denez, eta ondoko formula aplikatuz:

$$pH = pK_a + \log([A^-]/[HA]) \text{ ===> } pK_a = -\log 1{,}8\text{x}10^{-5} = 4{,}75.$$

Esperimentalki lortutakoa 4,65-takoa izanik

Disoluzio indargetzaile honen 25 ml-tako laginari 1 ml HCl-tan 0,1 M botatzen badiogu, bere pH teorikoa hauxe izango da:

$$CH_3\text{-}COOH + H_2O \text{ <====> } CH_3\text{-}COO^- + H_3O^+$$
$$HCl + H_2O \text{ -----> } Cl^- + H_3O^+$$

HCl-a azido sendoa denez guztiz disoziatuta egongo da. Lehenago azaldu denez, Le Chatelier-en printzipioaren arauera, H_3O^+ -a CH_3COO^- ioiekin konbinatuko da, azido azetikoa emanez. Ondorioz, oreka berri honetan CH_3COO^- eta CH_3COOH-aren kontzentrazioa ez dira berdinak izango, txikiago eta haundiago baizik hurrunez hurren.

Mole-kopurua kontutan hartuz orekako kontzentrazio berriak kalkulatuko ditugu:

$$[CH_3COO^-] = \frac{(\text{zegoena - kontsumitutakoa})}{\text{bolumen berria}} = \frac{(0{,}025\text{x}0{,}1\text{-}0{,}1\text{x}0{,}001)}{0{,}026} =$$

$$= 0{,}092 \text{ M}$$

Zegoen mole-kopurua = Molaritatea x bolumena = 0,025(l) x 0,1 M
Kontsumitu dena = Botatako HCl-aren mole-kop. = 0,1 M x 0,001 (l)
Bolumen berria = zegoena gehi HCl-arena = 25+1 ml = 26 ml

$$[CH_3COOH] = \frac{(\text{zegoena + formatutakoa})}{\text{Bolumen berria}} = \frac{(0{,}025\text{x}0{,}1 + 0{,}1\text{x } 0{,}001)}{0{,}026\ \text{l}} =$$

$$= 0{,}1 \text{ M}$$

eta pH-aren formula aplikatuz:

$$pH = pK_a + \log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH]) = 4{,}75 + \log(0{,}092/0{,}1) =$$

= 4,71. Esperimentalki neurtutakoa 4,69 izan da.

Tanpoiaren beste bolumen berdineko lagin bati base sendoaren kantitate txiki bat gehitu ondoren, pH teorikoa kalkulatuko da:

$$CH_3COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$NaOH + H_2O \longrightarrow Na^+(ak) + OH^-$$

NaOH-ak askatzen dituen OH^--ak, disoluzioan duden H_3O^+ ioiekin konbinatzera zuzenduko dira, ondorioz, disoluzioko $[H_3O^+]$ txikitu egingo da. Oreka berri honetan zera izango dugu:

$$[CH_3COO^-] = \frac{\text{(zegoena + formatutakoa)}}{\text{bolumen berria}} = \frac{0{,}025 \times 0{,}1 + 0{,}001 \times 0{,}1}{0{,}026}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{\text{(zegoena -kontsum.)}}{\text{bolumen berria}} = \frac{0{,}025 \times 0{,}1 - 0{,}001 \times 0{,}1}{0{,}026}$$

$$pH = pK_a + \log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH]) = 4{,}75 + \log(0{,}1/0{,}092) =$$

$= 4{,}79$. Esperimentalki neurtutakoa 4,69 izan da.

Ur puruaren pH teorikoa (pH = 7) eta esperimentalki neurtutakoa ez datozela bat esan behar. Dena dela, ur desgasifikatua ez erabiltzeagatik, ura zertxobait azido izaten denez, zeren anhidrido karbonikoa uretan disolbatuta egoten bait da, ondoko prozesua gertatuko da:

$$CO_2(g) + H_2O \Longleftrightarrow H_2CO_3\,(ak)$$

eta eratutako azido karboniko honek, ur distilatua azidifikatu egingo du.

Azidoa bota ondorengo ur disoluizioaren pH-a:

$[HCl]_o = 1$ M, bere bolumena 1 ml izanik
H_2O-aren bolumena = 5 ml

Gertatzen diren erreakzioak:

$$H_2O + H_2O \Longleftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14}$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}017 = 1{,}77$$

zeren klorhidrikoa diluitu egin bait da urari gehitu ondoren.