

TOP SECRET
ACCESS RESTRICTED
to AUTHORIZED
C.S.I. BRUSSELS
OFFICERS

XΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ
CHEMICAL ANALYSIS

C.S.I. BRUSSELS SUPERVISORS:

LUC LEYNS

ROBERT FINSY

MARIJKE HENDRICKX

C.S.I. BRUSSELS SPECIAL ASSISTANTS:

TIM SIERENS

ANJA VAN GEERT

AMAIA MARCILLA

DIANE SORGeloos

Αποστολή II: Χημική Ανάλυση

Μια άγνωστη ποσότητα φωσφορικού οξέος προστέθηκε σε ορισμένες παρτίδες του νέου αναψυκτικού. Στη κανονική παραγωγή αυτών των νέων παρτίδων υπάρχει μια γνωστή και καθορισμένη ποσότητα φωσφορικού οξέος. Εσύ, ένας χημικός αναλυτής και αστυνομικός του ειδικού Τμήματος Εξιχνίασης Εγκλημάτων (CSI) Βρυξελλών, πρέπει να ανακαλύψεις ποσοτικά, ποιες παρτίδες περιέχουν αυξημένες ποσότητες φωσφορικού οξέος. Έχετε προμηθευτεί με δείγμα των 5 παρτίδων. Τουλάχιστον μια παρτίδα δεν έχει μολυνθεί από τον εγκληματία.

Οι επιπλέον ερωτήσεις που πρέπει εσύ (ο αναλυτής) να απαντήσεις είναι:

1. Ποιο είναι το ολικό ποσό του επιπλέον φωσφορικού οξέος που προστέθηκε στις 5 παρτίδες των 100.000 λίτρων η κάθε μια;
2. Πως μπορείς να εξουδετερώσεις την επιπλέον ποσότητα φωσφορικού οξέος;
3. Πόση ποσότητα υλικού χρειάζεται για την εξουδετέρωση;

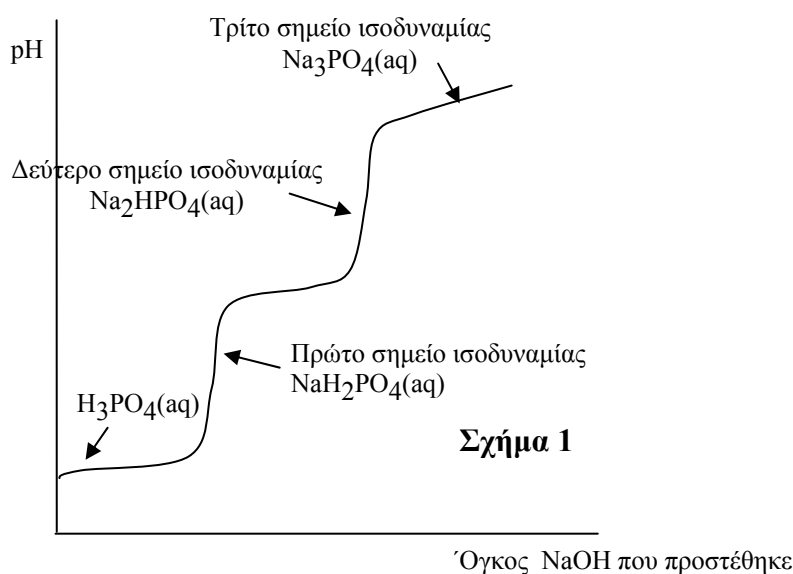
1.!!! Προειδοποίηση: Μη πιείτε από τα διαλύματα.

2. Μέθοδος

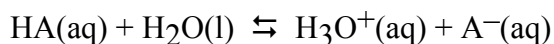
Η συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος σε κάθε δείγμα, πρέπει να βρεθεί με ογκομέτρηση με διάλυμα 0,1 M NaOH. Στη διάθεσή σας υπάρχουν διάφοροι δείκτες .

2.1 Προκαταρκτική ενέργεια

Για να επιλέξετε ένα κατάλληλο δείκτη, οι τιμές pH των ισοδύναμων σημείων της καμπύλης της ογκομέτρησης (σχήμα 1) πρέπει να υπολογιστούν.



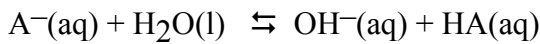
Το pH στο σημείο ισοδυναμίας μπορεί να υπολογιστεί από τη σταθερά ηλεκτρολυτικής διάστασης του οξέος. Αυτές οι σταθερές είναι οι σταθερές ισορροπίας για την ηλεκτρολυτική διάσταση του οξέος σε υδατικό διάλυμα.



Το HA είναι το οξύ και A⁻ είναι η συζυγής του βάση. Η σταθερά ηλεκτρολυτικής διάστασης K_a του οξέος αυτής της αντίδρασης είναι:

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

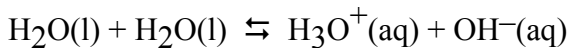
Είναι δυνατό με τον ίδιο τρόπο να ορισθεί μια σταθερά διάστασης K_b μιας ασθενούς βάσης A^- ως ακολούθως:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Το A^- είναι η βάση και το HA το συζυγές της οξύ.

Η σταθερά K_w του νερού ορίζεται από την πιο κάτω ισορροπία ως ακολούθως:



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

Ο πίνακας 1 δίνει τα K_a , $\text{p}K_a$, K_b και $\text{p}K_b$ για το φωσφορικό οξύ ($\text{p}K = -\log_{10} K$)

Οξύ	K_a	$\text{p}K_a$	Συζυγής βάση	K_b	$\text{p}K_b$
H_3PO_4	5.93×10^{-3}	2.23	H_2PO_4^-	1.69×10^{-12}	11.77
H_2PO_4^-	6.32×10^{-8}	7.20	HPO_4^{2-}	1.58×10^{-7}	6.80
HPO_4^{2-}	4.84×10^{-13}	12.32	PO_4^{3-}	2.07×10^{-2}	1.68

Πίνακας 1

Από τις τιμές του K_a και του $\text{p}K_a$ είναι φανερό ότι το ανιόν H_2PO_4^- είναι **όξινο**, ενώ τα ανιόντα HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} είναι **βασικά**.

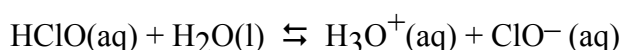
Σημειώστε ότι το φωσφορικό οξύ είναι τριπρωτικό, δηλαδή κάνει τρεις διαδοχικές διαστάσεις. Οι διαδοχικές σταθερές διάστασης αυξάνονται περίπου κατά 10^{-5} φορές η κάθε μία από την προηγούμενη. Κατά συνέπεια η δεύτερη και η τρίτη διάσταση του H_3PO_4 (και η πρόσληψη πρωτονίων από το H_2O) μπορούν να αγνοηθούν στον υπολογισμό του pH του πρώτου σημείου ισοδυναμίας, δηλαδή του όξινου H_2PO_4^- ανιόντος. Για τον υπολογισμό του pH του δεύτερου

σημείου ισοδυναμίας (δηλαδή του ανιόντος HPO_4^{2-}) μπορούν να αγνοηθούν η πρώτη και η Τρίτη διάσταση και για τον υπολογισμό του pH του τρίτου σημείου ισοδυναμίας (δηλαδή του ανιόντος PO_4^{3-}) μπορούν να αγνοηθούν η πρώτη και η δεύτερη διάσταση του H_3PO_4 .

Σαν παράδειγμα των υπολογισμών των pH των όξινων και βασικών ιόντων δίνονται οι ακόλουθοι δύο υπολογισμοί pH.

Παράδειγμα 1: υπολογισμός του pH υδατικού διαλύματος 0,05 M υποχλωριώδους οξέος (ασθενές οξύ).

Η τιμή του K_a για το υδατικό διάλυμα του υποχλωριώδους οξέος $\text{HClO}(\text{aq})$, είναι 3.0×10^{-8} M. Η χημική ισορροπία είναι



Η μόνη άλλη πηγή του $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ είναι από την αντίδραση αποβολής πρωτονίων (διάσταση) του $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Αλλά, λόγω του ότι το K_a είναι κατά πολύ μεγαλύτερο του K_w , στην περίπτωση αυτή μπορούμε να αγνοήσουμε εκείνη την πηγή των $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ και να σχεδιάσουμε τον πιο κάτω πίνακα των συγκεντρώσεων για τις αρχικές συγκεντρώσεις και τις συγκεντρώσεις ισορροπίας των διαφόρων ουσιών που βρίσκονται στο διάλυμα.

Συγκέντρωση	$\text{HClO}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{ClO}^-(\text{aq})$
Αρχική	0.050 M		-		περίπου 0		0
Ισορροπία	$0.050 \text{ M} - [\text{ClO}^-]$		-		$[\text{H}_3\text{O}^+]$		$[\text{ClO}^-]$
Ισορροπία	$0.050 \text{ M} - [\text{H}_3\text{O}^+]$		-		$[\text{H}_3\text{O}^+]$		$[\text{H}_3\text{O}^+]*$

* (αντικαταστήσαμε τα $[\text{ClO}^-]$ με $[\text{H}_3\text{O}^+]$)

Πίνακας 2

Αν συνδυάσουμε τις τιμές που φαίνονται σε αυτόν τον πίνακα με την έκφραση του K_a , τότε έχουμε

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,050 \text{ M} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Χρησιμοποιούμε τη μέθοδο των διαδοχικών προσεγγίσεων για να λύσουμε αυτή την εξίσωση. Αγνοώντας τη $[\text{H}_3\text{O}^+]$ σε σχέση με το 0,050 M, παίρνουμε τη πρώτη κατά προσέγγιση λύση.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(0,050 \text{ M})(3,0 \times 10^{-8} \text{ M})} = 3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Επειδή η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ είναι πολύ μικρή σε σχέση με το 0,050 M, η δεύτερη κατά προσέγγιση τιμή δίνει την ίδια τιμή για τη $[\text{H}_3\text{O}^+]$ όπως η πρώτη κατά προσέγγιση τιμή, δηλαδή:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,050\text{M} - 3,9 \times 10^{-5}\text{M}} = 3,0 \times 10^{-8}\text{M}$$

Και

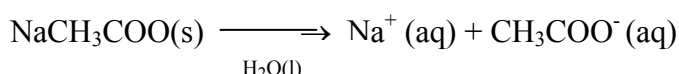
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(0,050\text{M} - 3,9 \times 10^{-5}\text{M})(3,0 \times 10^{-8}\text{M})} = 3,9 \times 10^{-5}\text{M}$$

Το pH του διαλύματος είναι:

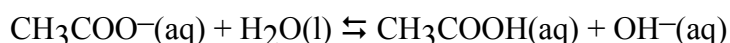
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3,9 \times 10^{-5}) = 4,41$$

Παράδειγμα 2: Υπολογισμός του pH υδατικού διαλύματος 0,05 M NaCH₃COO.

Όταν το NaCH₃COO(s) διαλυθεί στο νερό, παράγονται διαλυμένα ιόντα νατρίου και οξικά ιόντα



Τα ιόντα νατρίου είναι ουδέτερα και έτσι δεν μπορούν να αντιδράσουν με το H₂O(l), αλλά τα οξικά ιόντα επειδή είναι συζυγείς βάσεις ασθενών οξέων, είναι βασικά και αντιδρούν ως ακολούθως:



Για την αντίδραση αυτή $K_b = 5,75 \times 10^{-10}$ M. Επειδή το K_a είναι πολύ μεγαλύτερο του K_w , σε αυτή την περίπτωση αγνοούμε τα $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ της αντίδρασης αποβολής πρωτονίων από το νερό και έτσι έχουμε:

Συγκέντρωση	CH ₃ COO ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	CH ₃ COOH(aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχική	0.050 M		-		0		περίπου 0
Ισορροπία	0.050 M - [CH ₃ COOH]		-		[CH ₃ COOH]		[OH ⁻]
Ισορροπία	0.050 M - [OH ⁻]*		-		[OH ⁻]*		[OH ⁻]

*(αντικαθιστώντας τα [CH₃COOH] με [OH⁻])

Πίνακας 3

Η έκφραση για το K_b είναι:

$$5,75 \times 10^{-10}\text{M} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,050\text{M} - [\text{OH}^-]}$$

Αγνοώντας τη $[\text{OH}^-]$ σε σχέση με το 0.050 M, παίρνουμε

$$[\text{OH}^-] = (0.050 \text{ M} \times 5.75 \times 10^{-10} \text{ M})^{1/2} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Αυτό είναι αμελητέο σε σχέση με το 0.050 M, όπως αυτό επιβεβαιώθηκε από διαδοχικές προσεγγίσεις. Η τιμή του pOH μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή της $[\text{OH}^-]$:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(5.4 \times 10^{-6}) = 5.27$$

Το pH του διαλύματος είναι:

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 8.73$$

Ενέργεια 1

Να υπολογίσετε το pH των τριών σημείων ισοδυναμίας από την ογκομέτρηση του φωσφορικού οξέος 0,100 M με NaOH 0,100 M.

Ενέργεια 2

Επιλογή του δείκτη. Έχετε στη διάθεσή σας 4 δείκτες. Στον πίνακα 4 δίνεται η εργάσιμη ζώνη του δείκτη/pH και η αλλαγή του χρώματος.

Δείκτης	εργ. Ζώνη του δείκτη/pH	Αλλαγή χρώματος
1) Methyl orange (M.O.)	3.1 – 4.4	κόκκινο σε πορτοκαλί
2) Methyl red (M.R.)	4.4 – 6.2	κόκκινο σε κίτρινο
3) Bromthymol blue (B.T.B.)	6.2 – 7.6	κίτρινο σε μπλε
4) Phenolphthalein (f.f)	8.0 – 10.0	άχρωμο σε κόκκινο

Πίνακας 4

Ποια από αυτά θα επιλέξεις για το πρώτο και δεύτερο σημείο ισοδυναμίας; Να αναφέρεις τον αριθμό του δείκτη στο φύλλο απαντήσεων. Για να βρεις ποσοτικά τη συγκέντρωση του οξέος, πρέπει να επιλέξεις ποιο σημείο ισοδυναμίας θα χρησιμοποιήσεις.

Ενέργεια 3

Να επιλέξετε το σημείο ισοδυναμίας και να δικαιολογήσετε την απάντησή σας. (Να επιλέξετε την απάντηση από το φύλλο απαντήσεων).

2.2. Ογκομετρήσεις

Υλικά που έχετε στη διάθεσή σας:

- 1 προχοίδα των 25 ml
- 1 σιφόνιο των 5 ml
- 3 κωνικές φιάλες των 100 ml
- Διάλυμα NaOH 0,100 M
- 1 ποτήρι ζέσεως +1 χωνί
- 4 δείκτες
- 5 άγνωστα δείγματα
- Απολυμαντικά
- Αποσταγμένο νερό
- Προστατευτικά γυαλιά
- Χαρτί υγείας

Ενέργεια 4

Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος που περιέχεται στα 5 άγνωστα διαλύματα. Να γίνουν 3 ογκομετρήσεις για κάθε άγνωστο διάλυμα. Να σημειώσετε στο φύλλο απαντήσεων για κάθε άγνωστο διάλυμα, τα ακόλουθα:

- Τον όγκο του άγνωστου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε
- Τον όγκο του διαλύματος του NaOH που προσθέσατε (μέσος όγκος των 3 ογκομετρήσεων)
- Τη συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος

Ενέργεια 5

Να αναγνωρίσετε το/α διάλυμα/διαλύματα στα οποία προστέθηκε φωσφορικό οξύ από τον διαρρήκτη. Πόσο οξύ σε kg προστέθηκε;

Ενέργεια 6

Ποιο από τα πιο κάτω διαλύματα θα χρησιμοποιούσατε για να κάνετε τις παρτίδες των αναφυκτικών πόσιμες ξανά: NH_3 , CaCO_3 , NaOH , KOH or NaHCO_3 ;

Να αναφέρετε το χημικό τύπο του αντιδραστηρίου της εξουδετέρωσης, τη συγκέντρωση του και τη συνολική ποσότητα σε kg του αντιδραστηρίου αυτού, για κάθε παρτίδα. Ο όγκος του διαλύματος εξουδετέρωσης πρέπει να είναι το 10% του όγκου της κάθε παρτίδας.

ΦΥΛΛΟ ΑΠΑΝΤΗΣΕΩΝ

Ομάδα:

Ενέργεια 1: pH των τριών σημείων ισοδυναμίας

1. Σημείο ισοδυναμίας 1 pH:
- Σημείο ισοδυναμίας 2 pH:
- Σημείο ισοδυναμίας 3 pH:

Ενέργεια 2: Επιλογή δείκτη

2. Σημείο ισοδυναμίας 1 δείκτης n°
- Σημείο ισοδυναμίας 2 δείκτης n°

Ενέργεια 3: Επιλογή σημείου ισοδυναμίας

- 3.1 Σημείο ισοδυναμίας πρώτο
 δεύτερο
 τρίτο

Αιτιολόγηση (βάλτε \checkmark στη σωστή απάντηση)

- 3.2 Ο μικρότερος όγκος του NaOH είναι προτιμότερος για την ογκομέτρηση
 Ο μεγαλύτερος όγκος του NaOH είναι προτιμότερος για την ογκομέτρηση
 Μπορεί να παρατηρηθεί καλύτερη αλλαγή χρώματος.

Ενέργεια 4: Ογκομετρήσεις

Άγνωστο διάλυμα	όγκος του αγνώστου που χρησιμοποιήθηκε	όγκος NaOH που προστέθηκε	συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος
1 ml	1 ml M
 ml	2 ml	
 ml	3 ml	
	μέσος όρος	ml	
2 ml	1 ml M
 ml	2 ml	
 ml	3 ml	
	μέσος όρος	ml	
3 ml	1 ml M
 ml	2 ml	
 ml	3 ml	
	μέσος όρος	ml	
4 ml	1 ml M
 ml	2 ml	
 ml	3 ml	
	μέσος όρος	ml	
5 ml	1 ml M
 ml	2 ml	
 ml	3 ml	
	μέσος όρος	ml	

ΦΥΛΛΟ ΑΠΑΝΤΗΣΕΩΝ

Ομάδα:

Ενέργεια 5: Αναγνώριση της παρτίδας στην οποία προστέθηκε το φωσφορικό οξύ.

5. Παρτίδα n°	Προσθήκη φωσφορικού οξέος	Ολική μάζα οξέος που προστέθηκε
1	<input type="checkbox"/> kg
2	<input type="checkbox"/> kg
3	<input type="checkbox"/> kg
4	<input type="checkbox"/> kg
5	<input type="checkbox"/> kg

Ενέργεια 6: Εξουδετέρωση της περίσσειας του φωσφορικού οξέος

6. Παρτίδα n°	Αντιδραστήριο εξουδετέρωσης	Συγκέντρωση	Ολική μάζα του αντιδραστηρίου εξουδετέρωσης
1 M kg
2 M kg
3 M kg
4 M kg
5 M kg

Πρόγραμμα (λεπτά)	Ενέργειες
0 – 30'	Διαβάστε προσεκτικά τις οδηγίες και οργανώστε καλά την ομάδα σας για πιο αποτελεσματική εργασία. Συστήνεται όπως ένα μέλος της ομάδας να ασχοληθεί με τη χημική ανάλυση των παρτίδων, ένα άλλο μέλος να ξεκινήσει τη διαδικασία ταυτοποίησης του DNA και το τρίτο μέλος να συντονίζει και να αναλύει τα αποτελέσματα.
30' - 1h00	Να γίνει ο υπολογισμός του pH των σημείων ισοδυναμίας και η επιλογή του κατάλληλου δείκτη και του ισοδύναμου σημείου. Αν δεν μπορείτε να βρείτε τις απαντήσεις, μπορείτε να τις προμηθευτείτε όταν περάσει μια ώρα. Όμως δεν θα πάρετε μονάδες για την ενέργεια 1. Εκπαίδευση στη χρήση του εξοπλισμού για την ογκομέτρηση. Συνιστούμε να κάνετε μια (δοκιμαστική) ογκομέτρηση προσανατολισμού για να εντοπίσετε την αλλαγή του χρώματος στο σημείο ισοδυναμίας.
1h00' -3h30	Για τις ογκομετρήσεις των 5 άγνωστων διαλυμάτων, να υπολογίσετε περίπου 30 λεπτά για κάθε διάλυμα.
1h30-3h45	Να γίνει ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των άγνωστων διαλυμάτων, η ολική μάζα του οξέος που προστέθηκε στις παρτίδες και η ολική μάζα του αντιδραστηρίου εξουδετέρωσης. Να κάνετε τον υπολογισμό για κάθε διάλυμα αμέσως μετά την ογκομέτρηση.
3h30-4h00	Να καταγράψετε τα αποτελέσματα και να συμπληρώσετε το φύλλο απαντήσεων.