

ANALIZA OBJĘTOŚCIOWA-MIARECZKOWA

- W analizie objętościowej czynność polegającą na dodawaniu do oznaczonego roztworu małych porcji – miarek roztworu o dokładnie znanym stężeniu, czyli roztworu mianowanego (titranta), nazywa się **miareczkowaniem**.
- Punkt miareczkowania, w którym oznaczany składnik przereagował ilościowo i stechiometrycznie z titrantem, nosi nazwę **punktu równoważności miareczkowania** (PR).
- Wyznacza się go metodami wizualnymi – dodając odpowiedni wskaźnik lub instrumentalnymi i wówczas określa się go jako **punkt końcowy miareczkowania** (PK).
- Bardzo rzadko końcowy punkt miareczkowania pokrywa się z punktem równoważności (PK=PR).
- Różnica między objętością titranta zużytą do osiągnięcia punktu końcowego, a objętością potrzebną do osiągnięcia punktu równoważności miareczkowania nazywa się **błędem miareczkowania**.

Analiza ilościowa **miareczkowanie**

- Duża prostota większości oznaczeń miareczkowych umożliwia ich wykonanie w czasie o wiele krótszym niż przy stosowaniu metod wagowych.
- W analizie objętościowej wykorzystuje się do oznaczeń znacznie więcej reakcji chemicznych niż w analizie wagowej.
- Warunki wykorzystania reakcji w ilościowych oznaczeniach objętościowych:
 - substancja oznaczana musi reagować stechiometrycznie z dodawanym odczynnikiem
 - reakcja powinna być możliwie nieodwracalna i musi przebiegać z dużą szybkością
 - inne substancje znajdujące się w roztworze nie mogą reagować z odczynnikiem użytym do miareczkowania
 - koniec miareczkowania musi być wyraźnie widoczny bezpośrednio lub dostrzegany po wprowadzeniu do roztworu miareczkowanego wskaźnika

KLASYFIKACJA METOD OBJĘTOŚCIOWYCH

Podział według typu zachodzącej reakcji i związku będącego titrantem (typ reakcji będącej podstawą oznaczenia):

- 1. Alkacymetria** – opiera się na reakcji kwas – zasada; obejmuje dwa działy:
 - a) acydymetria
 - b) alkalimetria
- 2. Redoksymetria** – obejmuje metody wykorzystujące reakcje utleniania i redukcji.
 - a) oksydymetria (manganometria, cerometria, chromianometria, bromianometria)
 - b) reduktometria (tytanometria, ferrometria, askorbinometria, jodometria)
- 3. Precypitometria** (metody strąceniowe) oparta na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych związków o ściśle określonym składzie.
- 4. Kompleksometria**, która obejmuje grupę metod analizy miareczkowej polegających na tworzeniu rozpuszczalnych i trwałych związków kompleksowych.

Analiza ilościowa miareczkowanie

Podział według sposobu prowadzenia oznaczania miareczkowego

miareczkowanie bezpośrednie
miareczkowanie pośrednie
miareczkowanie odwrotne

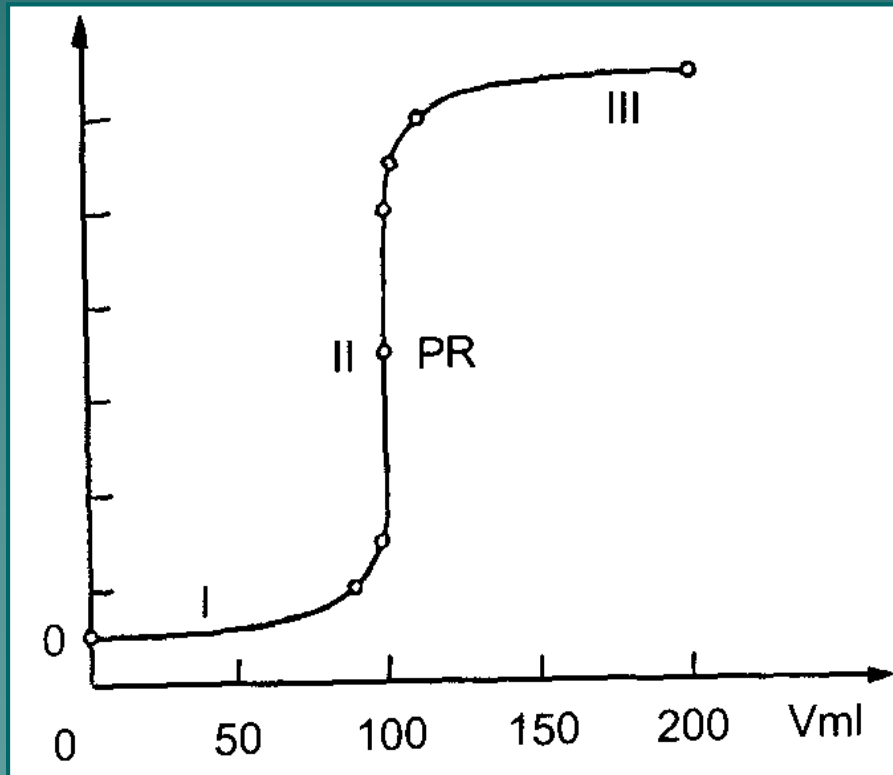
Podział w zależności od sposobu wyznaczania punktu końcowego.

- **metody instrumentalne**, takie jak: miareczkowanie potencjometryczne, konduktometryczne, amperometryczne, spektrofotometryczne;
- **metody wizualne**, gdzie detektorem jest ludzkie oko. Wizualne określenie PK miareczkowania polega na ogół na zauważeniu zmiany barwy wskaźnika, dodania nadmiaru silnie zabarwionego titranta, powstanie barwnego produktu utworzonego przez nadmiar titranta.

Analiza ilościowa miareczkowanie

KRZYWA MIARECZKOWANIA

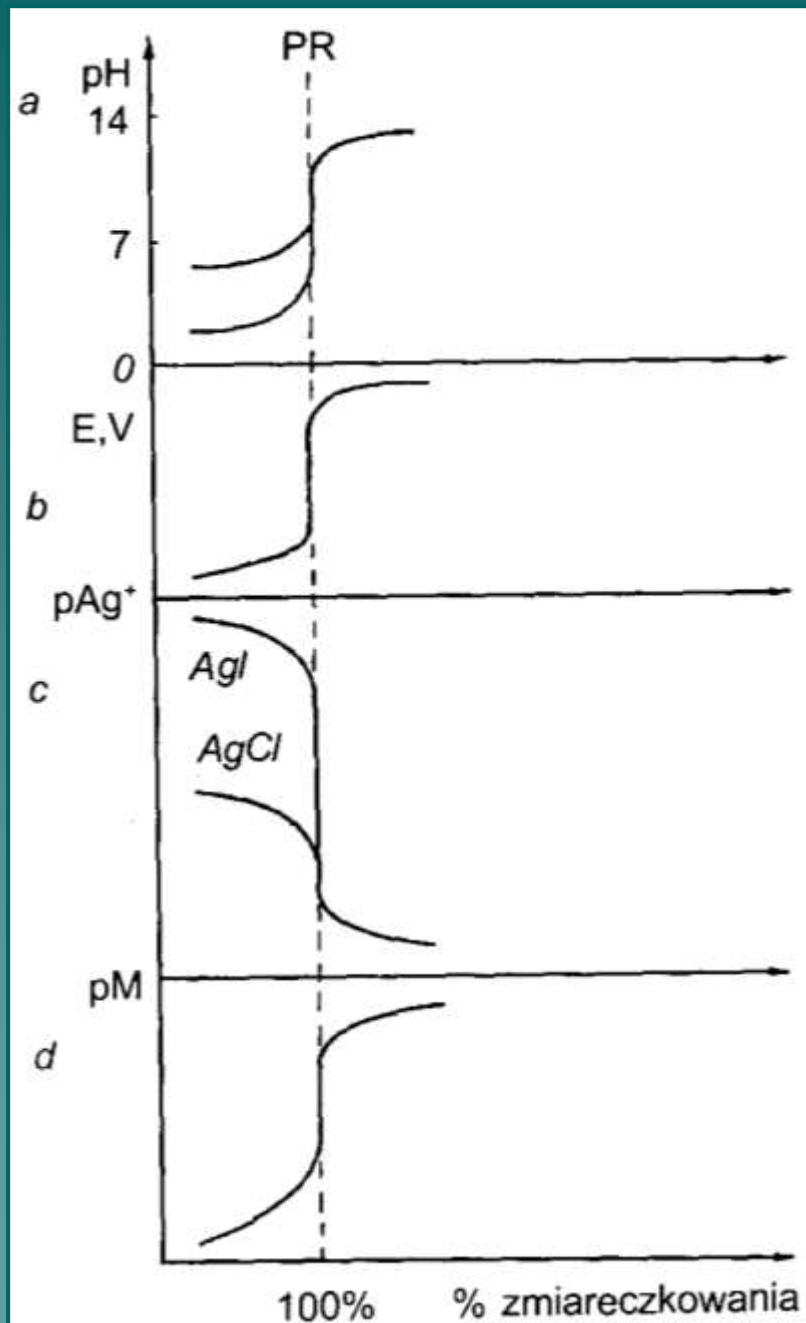
Graficznym przedstawieniem przebiegu miareczkowania jest krzywa miareczkowania.



Proces miareczkowania można podzielić na cztery etapy:

- przed przystąpieniem do miareczkowania,
- po dodaniu titranta w ilości, która nie wystarcza do osiągnięcia PR,
- po dodaniu titranta w ilości wystarczającej do osiągnięcia PR,
- po dodaniu titranta w ilości, która przekracza ilość potrzebną do osiągnięcia PR.

Analiza ilościowa miareczkowanie



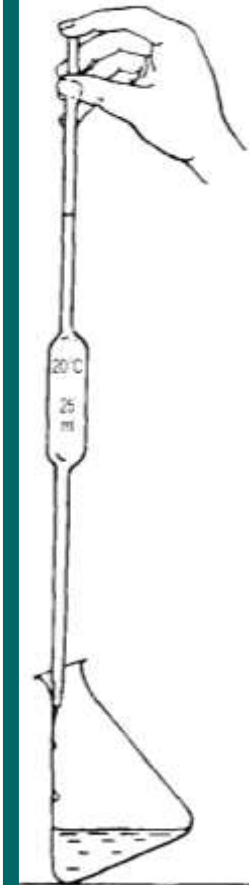
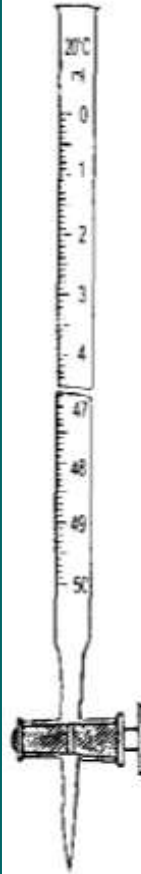
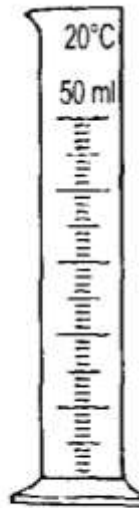
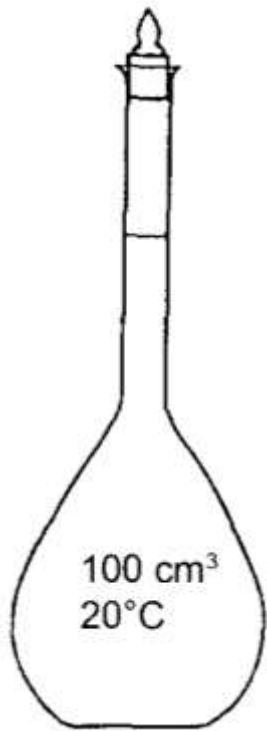
Krzywe miareczkowania:

a - kwasu – zasadą

b – redoks

c – strąceniowego

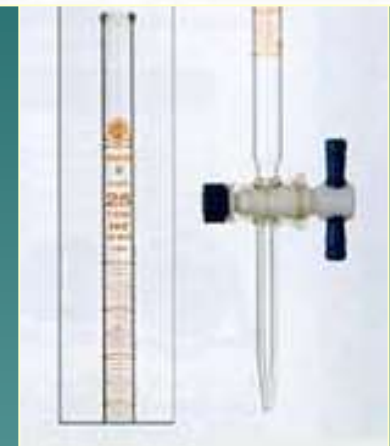
d - kompleksometrycznego



Analiza ilościowa miareczkowanie

TECHNIKA ANALIZY MIARECZKOWEJ

Naczynia miarowe



TECHNIKA ANALIZY MIARECZKOWEJ

Gęstość wody w zależności od temperatury

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

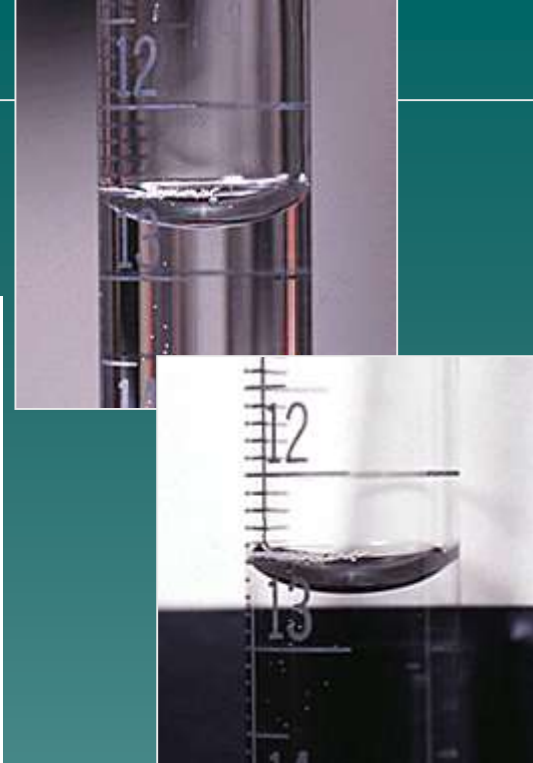
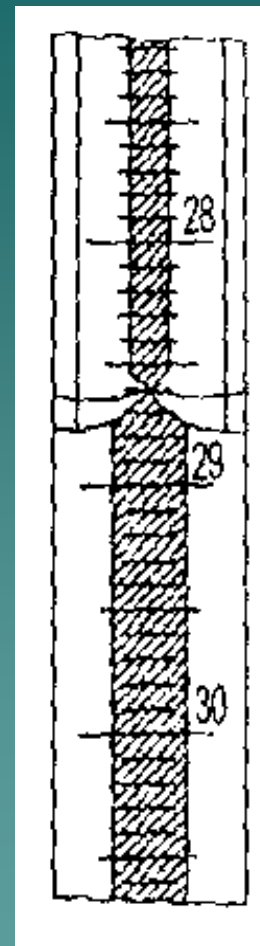
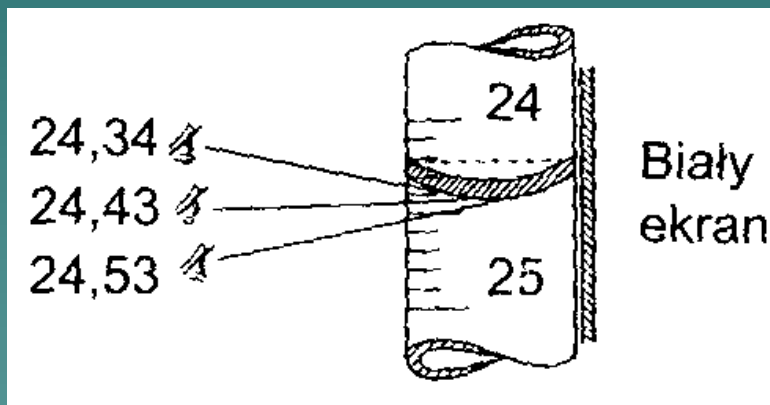
Temperatura [°C]	Gęstość [g ml ⁻¹]	Temperatura [°C]	Gęstość [g ml ⁻¹]
15	0,9979	21	0,9970
16	0,9978	22	0,9968
17	0,9977	23	0,9966
18	0,9975	24	0,9964
19	0,9974	25	0,9962
20	0,9972		

Analiza ilościowa miareczkowanie

TECHNIKA ANALIZY MIARECZKOWEJ

Prawidłowe pipetowanie

Błąd paralaksy



Analiza ilościowa miareczkowanie

Wykonanie miareczkowania

1. Biurety i kolby stożkowe z szeroką szyjką lub stosowane w jodometrii kolby z doszlifowanym korkiem umyć dokładnie;
2. umocować biuretę pionowo w statywie za pomocą odpowiednich łap;
3. sprawdzić szczelność kranu biurety;
4. przepłukać biuretę 2- 3-krotnie niewielkimi porcjami roztworu mianowanego;
5. napełnić biuretę nieco powyżej kreski zerowej roztworem mianowanym;
6. całkowicie usunąć powietrze z końcówki biurety;
7. doprowadzić poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej.

Analiza ilościowa miareczkowanie

Zasady miareczkowania:

1. każde miareczkowanie należy zaczynać od poziomu zerowego biurety;
2. palcami lewej ręki otwiera się kurek biurety, a prawą trzyma się kolbę stożkową;
3. roztwór mianowany spuszcza się z biurety początkowo dość szybko, a w miarę zbliżania się do PK miareczkowania wolniej, wreszcie po kropli;
4. poziom roztworu w biurecie po zakończeniu miareczkowania należy odczytywać zawsze po upływie stałego czasu od momentu zakończenia miareczkowania;
5. całe miareczkowanie należy przeprowadzać przy jednorazowym napełnieniu biurety;
6. należy dobrać stężenie roztworu badanego w celu zmniejszenia błędów związanych z odczytywaniem poziomu roztworu;

Zasady miareczkowania (c.d.):

7. miareczkowanie powinno się wykonywać w miejscu dobrze oświetlonym;
8. aby upewnić się, czy punkt końcowy został osiągnięty, należy odczytać objętość w biurecie, zapisać ją, po czym dodać jeszcze kroplę titranta;
9. miareczkowanie badanego roztworu powtarza się zwykle aż do uzyskania wyników zgodnych;
10. po zakończeniu miareczkowania należy biuretę dopełnić roztworem mianowanym do poziomu zerowego;
11. po zakończeniu serii miareczkowań należy biuretę przepłukać kilka razy zwykłą wodą.

Roztwory mianowane

Stężenie roztworu mianowanego, czyli titranta:

$$C_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$$

Obliczanie zawartości substancji oznaczanej

$$m_{B(g)} = \frac{c_A \cdot V_A}{1000} \cdot \frac{p_A}{p_B} \cdot M_B$$

$m_{B(g)}$ – masa analizowanej substancji w gramach;

c_A – stężenie titranta mol l⁻¹;

V_A – objętość titranta zużyta w czasie miareczkowania w ml;

p_A i p_B – współczynniki stechiometrii reakcji;

M_B – masa molowa oznaczanej substancji B.

Błędy w analizie objętościowej

Błędy metodyczne – błędy doboru techniki analitycznej

Błędy operacyjne wynikają głównie z mało starannej pracy analityka:

- niedokładne wymieszanie roztworu titranta po jego przygotowaniu;
- niedokładne wymieszanie analizy;
- niedokładne wyznaczenie współmierności kolby i pipety;
- błędne nastawienie miana titranta;
- zbyt szybkie miareczkowanie;
- niedokładne odczytanie objętości roztworu po zmiareczkowaniu próbki;
- zbyt małe ilości zużytego titranta;
- nietrwałość niektórych mianowanych roztworów;
- niedokładne mycie naczyń miarowych;
- błąd spowodowany niezdolnością analityka zaobserwowania zmiany barwy.

ALKACYMETRIA

Acydymetria

(oznaczanie zawartych
w badanym roztworze
zasad za pomocą miareczkowania
mianowanym roztworem kwasu)

Alkalimetria

(oznaczanie w roztworze zawartości
kwasów za pomocą miareczkowania
mianowanym roztworem zasady)

Czy jest możliwe $pH < 0$?

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

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(f_{H^+} \cdot c_{H^+})$$

$$= -\lg f_{H^+} - \lg c_{H^+} = p_a H - \lg c_{H^+}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

ALKACYMETRIA

- Alkacymetria to dział analizy miareczkowej, który opiera się na reakcjach kwas – zasada
- obejmuje dwie grupy metod: acydymetrię i alkalimetrię
- podczas miareczkowania roztworów kwasów roztworami zasad i odwrotnie zmienia się w pewien ciągły sposób stężenie jonów hydroniowych $[H_3O^+]$, a więc także pH roztworu.
- Końcowy punkt w alkacymetrii wyznacza się metodami wizualnymi, obserwując zmianę barwy odpowiednio dobranych wskaźników pH lub instrumentalnymi, np. potencjometrycznie lub konduktometrycznie.

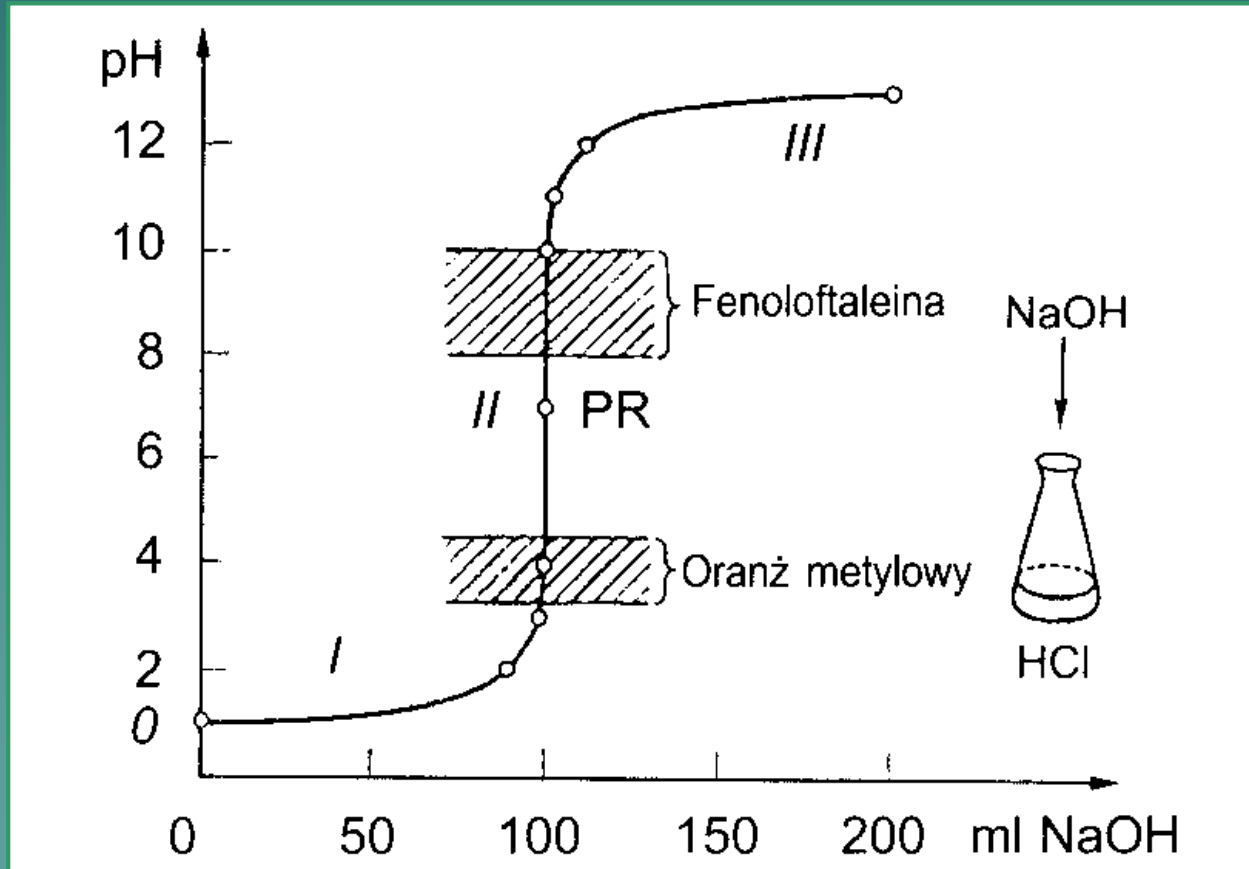
Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego

W praktyce analitycznej istotne znaczenie mają cztery typy miareczkowania alkacymetrycznego:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą;
- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem;
- miareczkowanie słabego kwasu, w także kwasów wieloprotonowych mocną zasadą;
- miareczkowanie słabej zasady, w tym zasad wieloprotonowych mocnym kwasem.

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

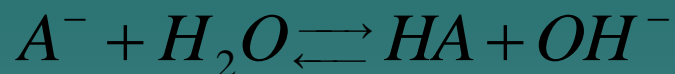
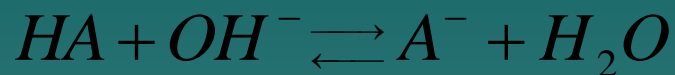
Obliczanie punktów krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą.

Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego NaOH	Skład roztworu	Stężenie nie zobojętnionego HCl [mol l ⁻¹]	Obliczenie pH roztworu	pH
0	0,0	HCl	0,1	pH = -lg[H ₃ O ⁺] = = -lg c _{HCl}	1,00
I	10,0	HCl, NaCl	$c_{\text{HCl}} = \frac{c_z \cdot V_k^0 - c_z \cdot V}{V_k^0 + V_z}$	pH = -lg[H ₃ O ⁺] = = -lg c _{HCl}	1,08 1,48 2,27 3,30 4,31
	50,0		$8,2 \cdot 10^{-2}$		
	90,0		$3,4 \cdot 10^{-2}$		
	99,0		$5,3 \cdot 10^{-3}$		
	99,9		$5,0 \cdot 10^{-4}$ $5,0 \cdot 10^{-5}$		
II (PR)	100,0	NaCl		pH = -lg√10 ⁻¹⁴	7,00
III		NaOH, NaCl	Stężenie nadmiaru zasady (mol l ⁻¹) c _z = [OH ⁻] = $= \frac{c_z \cdot V_z - c_k \cdot V_k^0}{V_k^0 + V_z}$	pH = pK _w - pOH = = 14 + lg c _z	
	100,1 101,0		$5,0 \cdot 10^{-5}$ $5,0 \cdot 10^{-4}$		

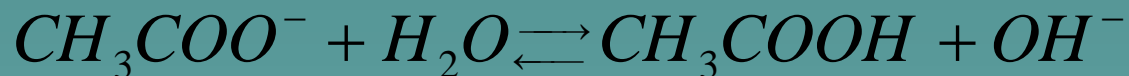
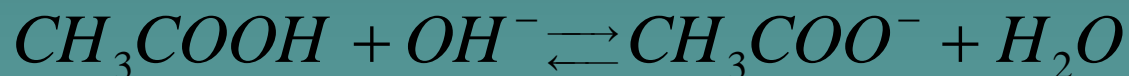
Skok miareczkowania

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

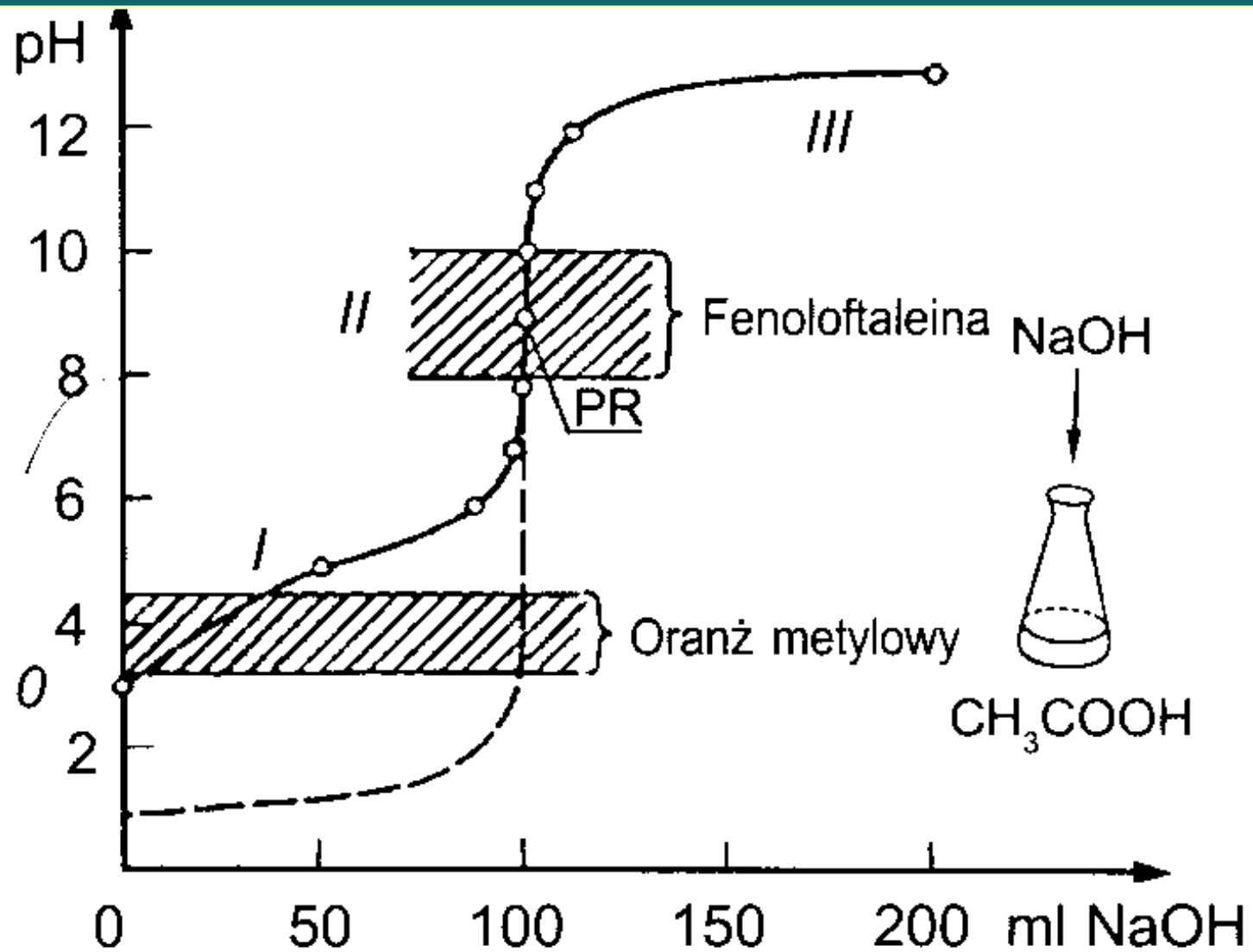
Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą



Przykładem takiej reakcji jest miareczkowanie 0,1 mol l⁻¹ kwasu octowego



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

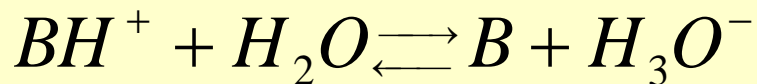
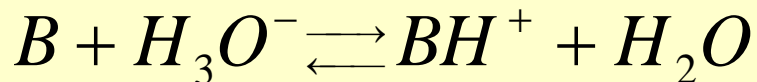
Obliczanie punktów krzywej miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą

Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego NaOH	Skład roztworu	Stężenie roztworu lub stosunek stężeń $\frac{c_s}{c_k}$ [mol l ⁻¹]	Wzór do obliczania pH roztworu	pH
0	0,0	CH ₃ OOH słaby kwas	$c_k = 0,1$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_k - \frac{1}{2} \lg c_k$	2,90
I	10,0	CH ₃ COOH CH ₃ COONa mieszanina buforowa	stosunek $\frac{c_s}{c_k}$ $\frac{c_z \cdot V_z}{c_k V_k^0 - c_z V_z}$	$\text{pH} = \text{p}K_k + \lg \frac{c_s}{c_k}$	3,80
	50,0				4,75
	90,0				5,70
	99,0				6,70
	99,9				7,70
II (PR)	100,0	Zasada anionowa CH ₃ COONa sól słabego kwasu i mocnej zasady	stężenie c_s $c_s = \frac{c_k \cdot V_k^0}{V_k^0 + V_z}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_k + \lg c_s$	8,70
III	100,1	NaOH, CH ₃ COONa nadmiar mocnej zasady	stężenie NaOH $c_z = [\text{OH}^-] = \frac{c_z \cdot V_z - c_k \cdot V}{V_k^0 + V_z}$	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	9,70
	101,0				11,70

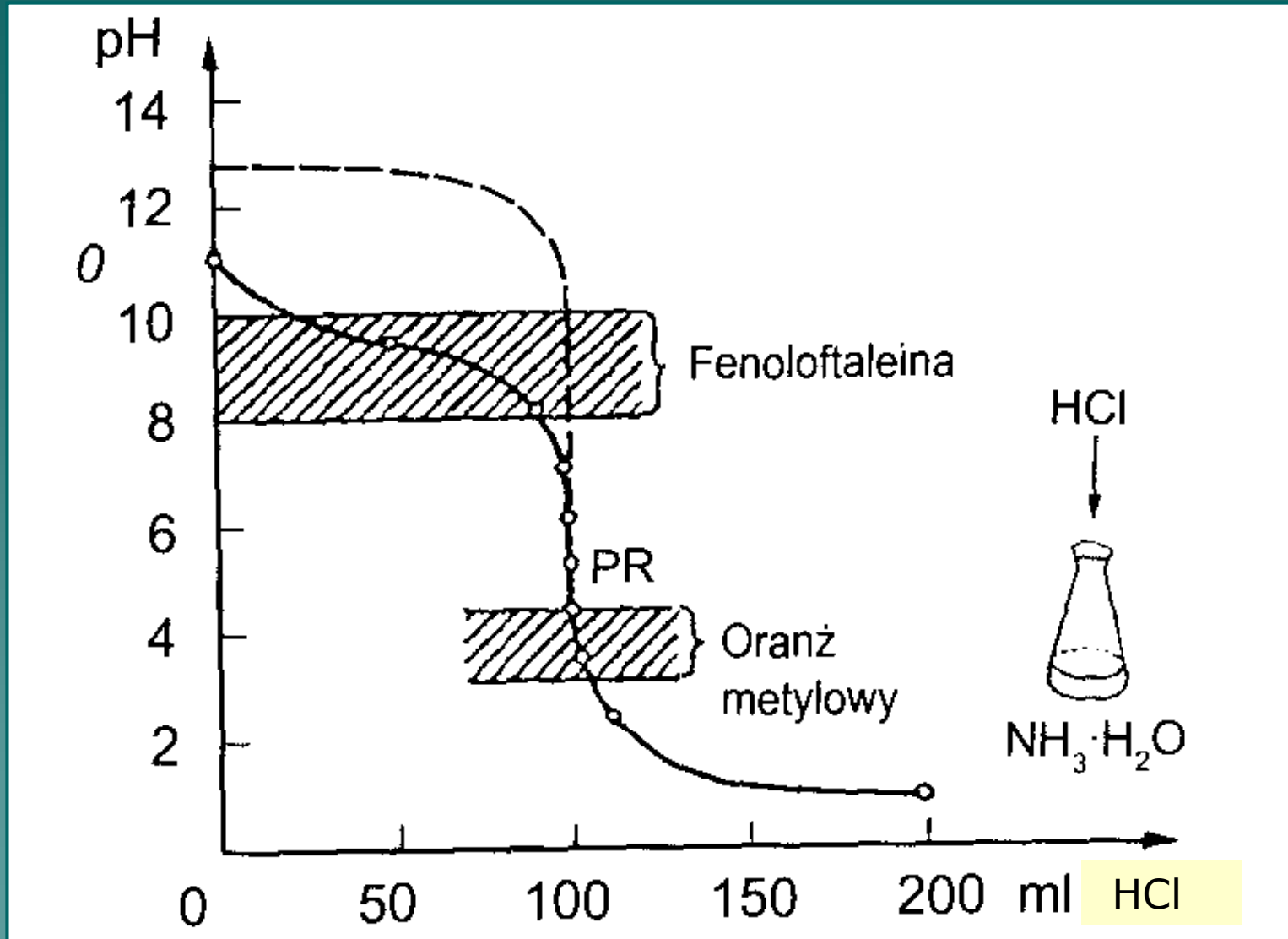
Skok miareczkowania

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

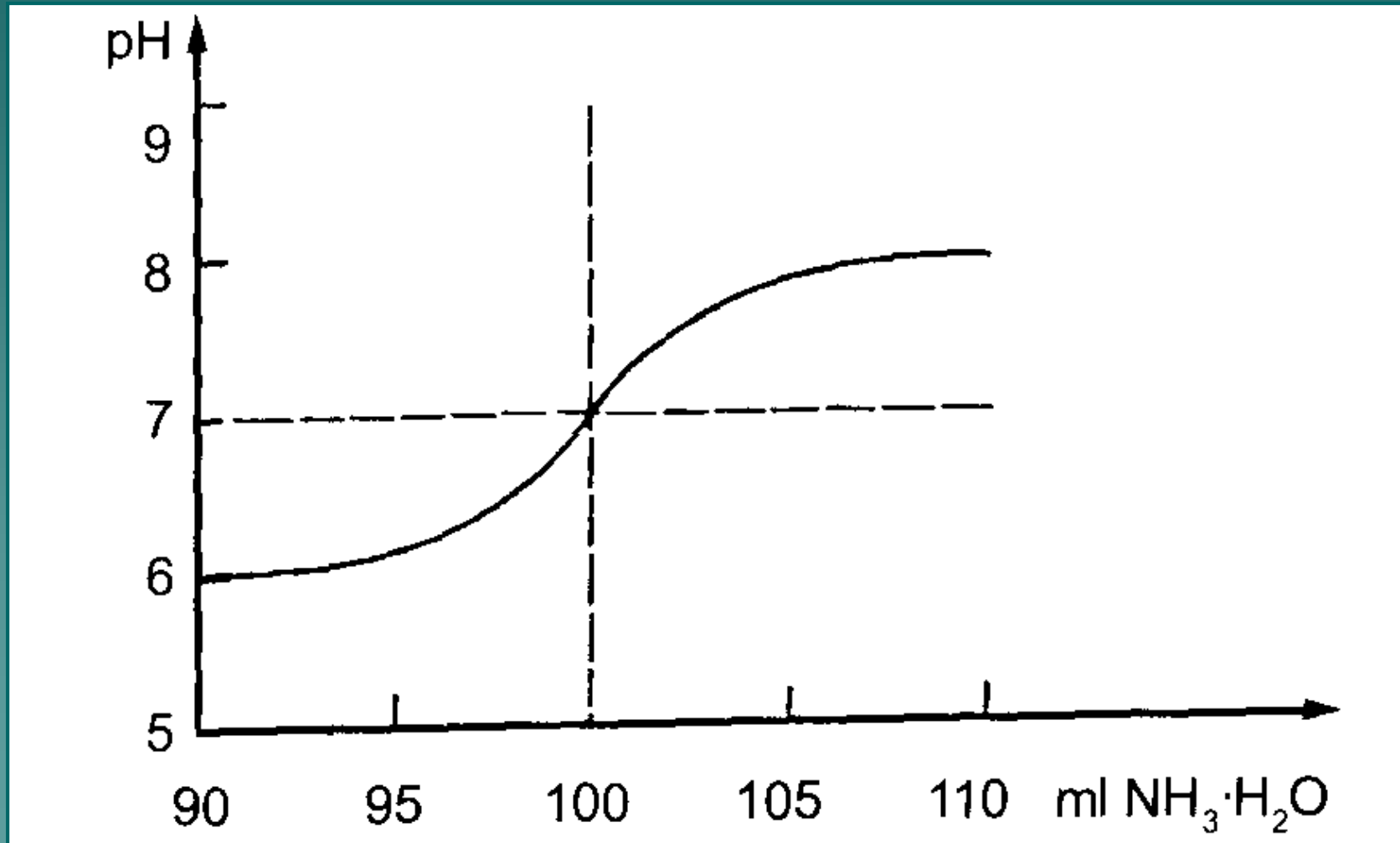
Obliczanie punktów krzywej miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem.

Etap miareczkowania	Ilość ml dodanego HCl	Skład roztworu	Stężenie roztworu lub stosunek stężeń $\frac{c_z}{c_s}$ [mol l ⁻¹]	Wzór do obliczania pH roztworu	pH
0	0,0	NH ₃ · H ₂ O słaba zasada	$c_z = 0,1$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_z - \frac{1}{2}\lg c_z$	11,1
I	10,0	NH ₃ · H ₂ O NH ₄ Cl mieszanina buforowa	stosunek $\frac{c_z}{c_s}$ $\frac{c_k \cdot V_k}{c_z V_z^0 - c_k V_k}$	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_z + \lg \frac{c_z}{c_s}$	9,42
	50,0				9,20
	90,0				8,20
	99,0				7,20
	99,9				6,20
II (PR)	100,0	kwas kationowy NH ₄ Cl sól mocnego kwasu i słabej zasady	stężenie c_s $c_s = \frac{c_z \cdot V_z^0}{V_z^0 + V_k}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_z + \lg c_s$	5,30
III	100,1	HCl NH ₄ Cl nadmiar mocnego kwasu	stężenie HCl $c_k = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_k \cdot V_k - c_z \cdot V_z^0}{V_z^0 + V_k}$	$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_k$	4,30
	101,0				3,30

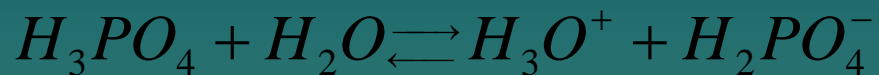
Skok miareczkowania

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

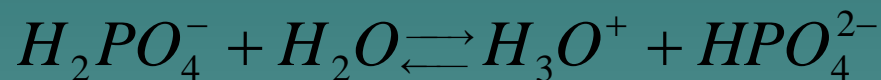
Miareczkowanie słabego kwasu słabej zasady



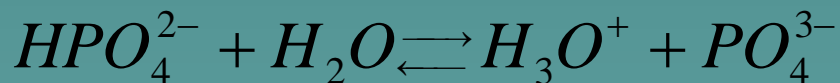
Miareczkowanie wieloprotonowych kwasów i zasad



$$K_1 = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}; \quad pK_1 = 1,96$$

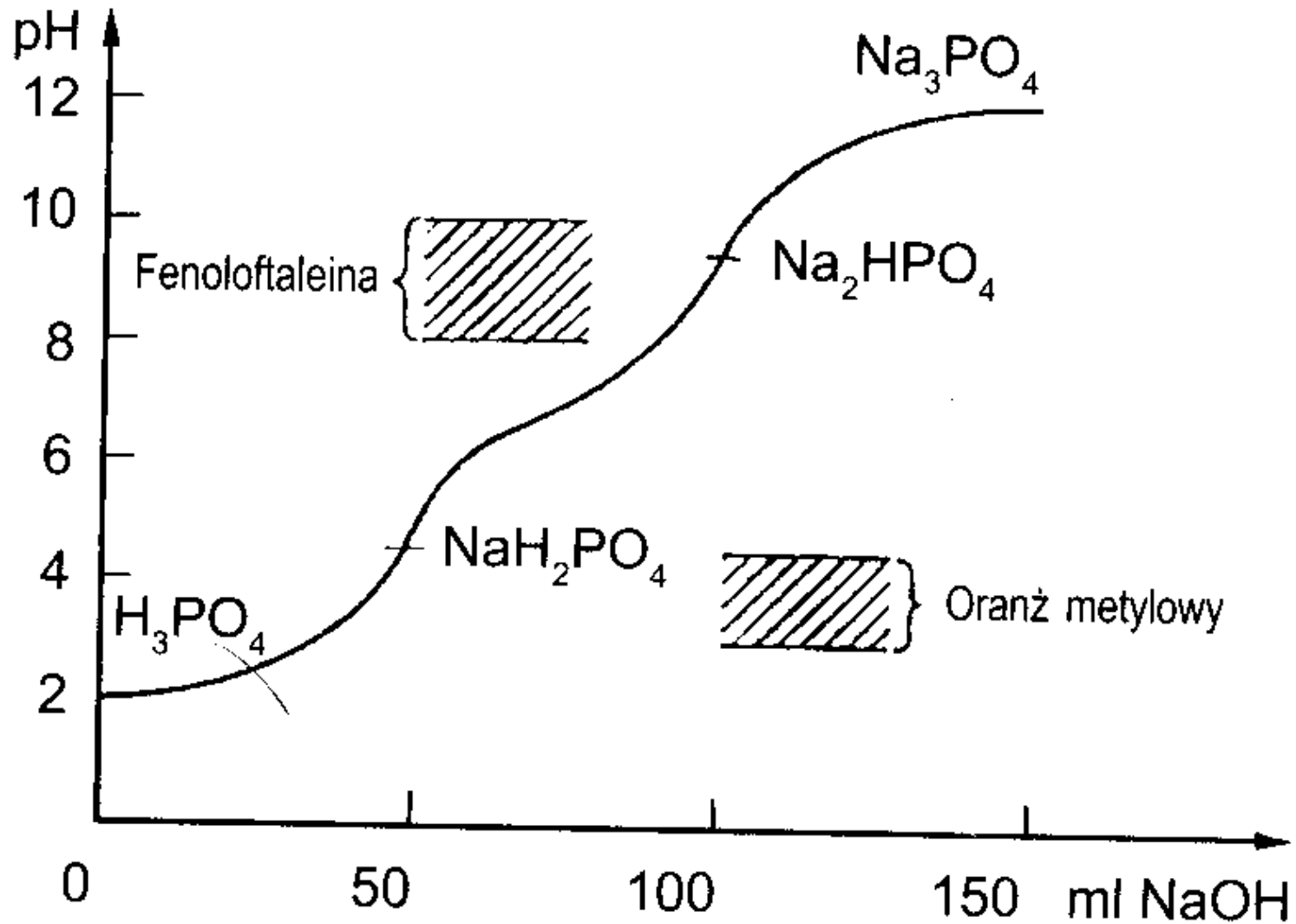


$$K_2 = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad pK_2 = 7,21$$



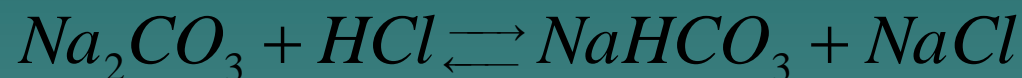
$$K_3 = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}; \quad pK_3 = 12,32$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

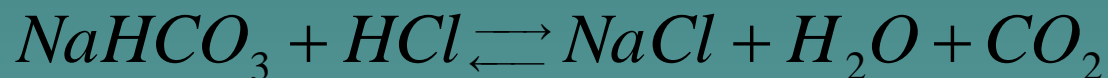


Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Przykładem ilustrującym miareczkowanie alkacymetryczne wieloprotonowej zasady może być zobojętnianie węglanu sodu mocnym kwasem.



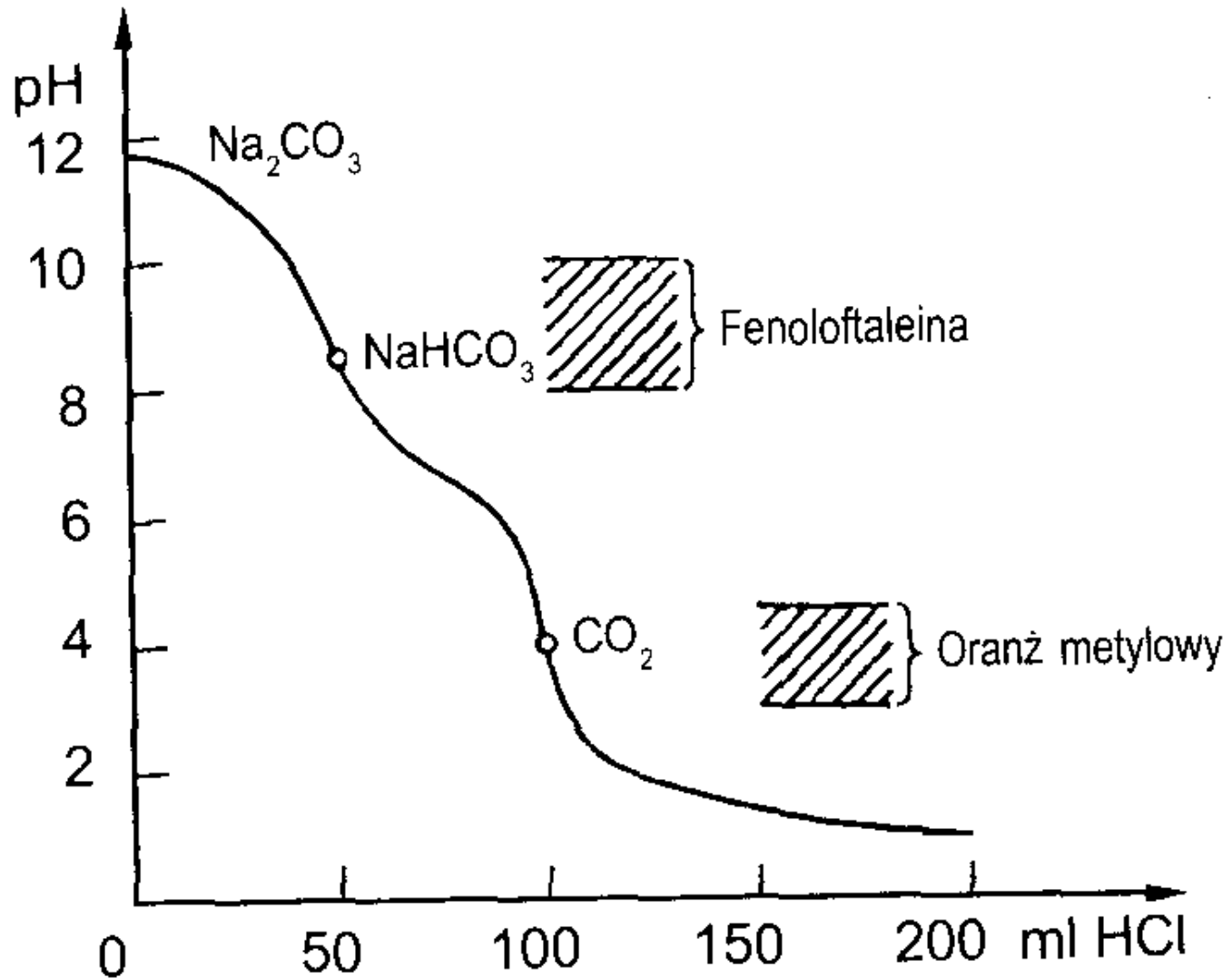
I



II



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

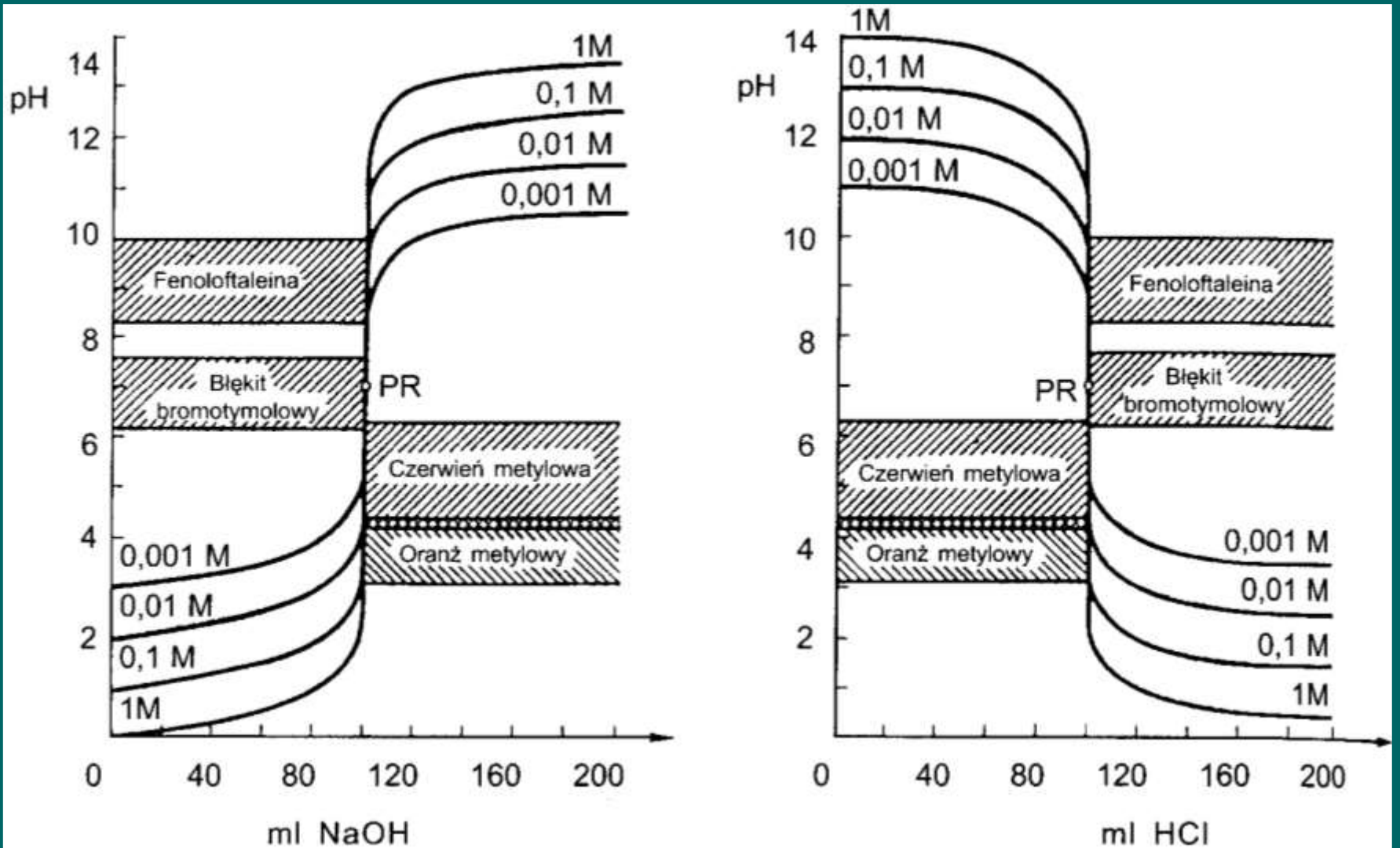


Wnioski dotyczące krzywych miareczkowania alkacymetrycznego

1. Krzywe miareczkowania różnią się przede wszystkim wielkością skoków miareczkowania;
2. Skok miareczkowania zależy także od stężenia roztworu miareczkowanego i titranta;
3. W przypadku miareczkowania mocnych kwasów i zasad punkt równoważności występuje przy $\text{pH}=7$;
4. Punkt równoważności w przypadku miareczkowania słabych kwasów lub zasad jest przysunięty w obszar zasadowy lub kwasowy, przy czym przesunięcie to jest tym większe, im słabszy jest miareczkowany kwas lub zasada;
4. Skok miareczkowania zależy od mocy miareczkowanego kwasu lub zasady. Kwasów i zasad, których stałe dysocjacji (K) są rzędu 10^{-8} i mniejsze, nie można oznaczyć alkacymetrycznie.

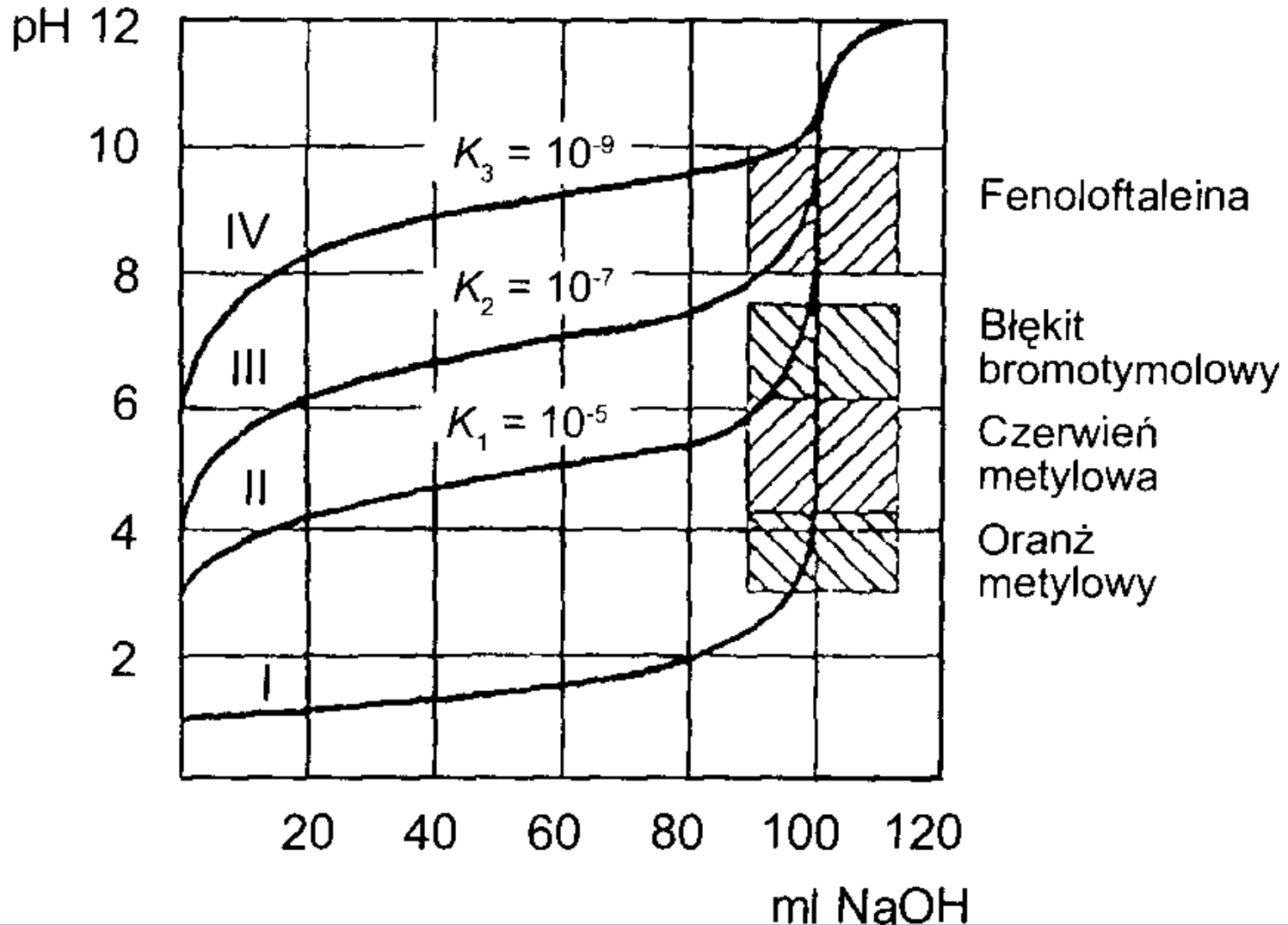
Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Wpływ stężenia miareczkowanych mocnych kwasów (a) i zasad (b) na wielkość skoku miareczkowania dobór wskaźników.



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Wpływ stałej dysocjacji słabych kwasów na zmiany pH w czasie miareczkowania



Acydymetria

Przykłady oznaczeń acydymetrycznych

Oznaczanie wodorotlenku sodu

$$m_{NaOH(g)} = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot 40,00 \cdot W}{1000}$$

gdzie:

V_{HCl} – objętość zużytego kwasu (ml);

c_{HCl} – stężenie kwasu (mol l^{-1});

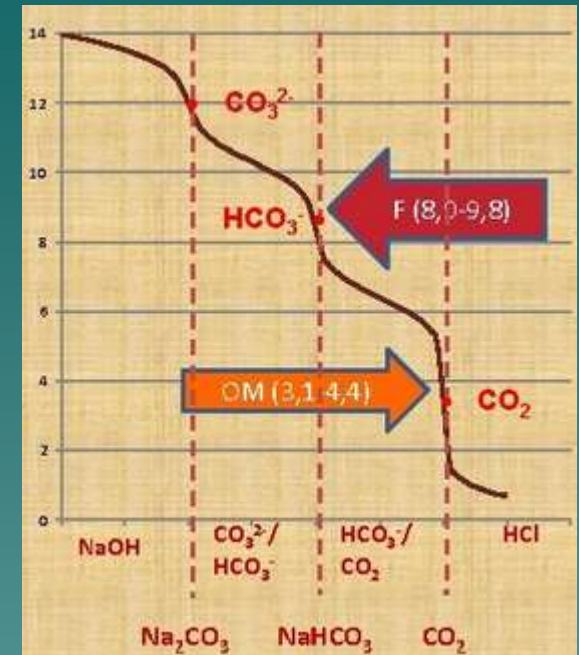
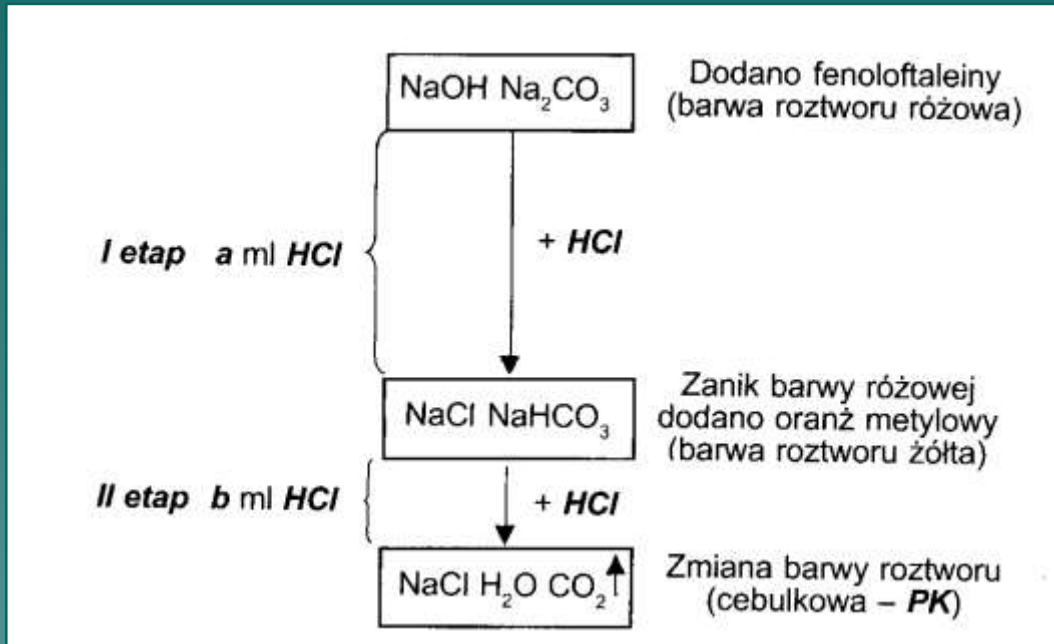
40,00 – masa molowa NaOH (g mol^{-1});

W – współmierność kolby miarowej z pipetą.

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

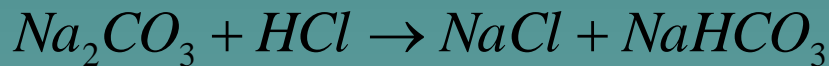
Oznaczanie węglańu sodu obok wodorotlenku sodu

METODA WARDERA opisana w roku 1881



Uwagi

1. Badany roztwór należy miareczkować jak najszybciej po przygotowaniu, ponieważ pochłania dwutlenek węgla z powietrza.
 2. Roztwór należy ciągle mieszać z uwagi na możliwe powstanie miejscowego nadmiaru titranta, a tym samym zobojętnienie całości Na_2CO_3 bez przejścia w wodorowęglan.
 3. Mieszanie nie może być burzliwe, aby nie intensyfikować pochłaniania CO_2 z powietrza.
 4. Zbyt mała ilość tego wskaźnika spowoduje wcześniejsze odbarwienie się mieszaniny.
- Alternatywnie można użyć błękit tymolowy w mieszaninie z czerwienią krezolową (zmiana barwy w pH 8–8,4, podczas gdy fenoloftaleina odbarwia się przy pH $\approx 8,1$)



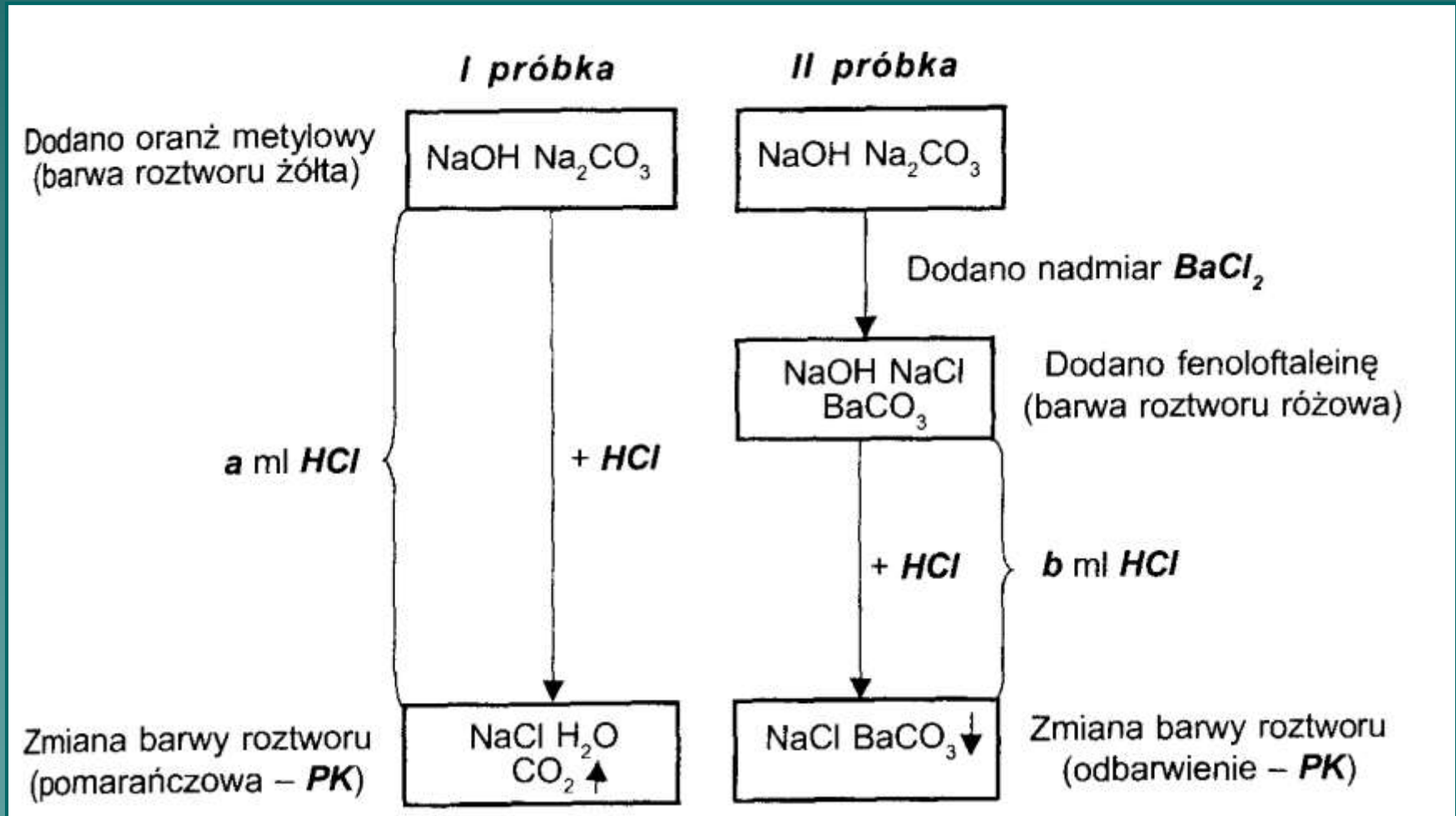
$a + b$ = ilość titranta użytego na cały wodorotlenek i połowę ilości węglańu (miareczkowanie wobec fenoloftaleiny),
 $2b$ = ilość titranta użytego na cały węglan (miareczkowanie wobec oranżu metylowego).

https://pl.wikipedia.org/wiki/Metoda_Wardera

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

METODA WINKLERA

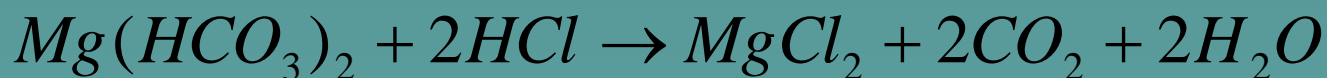
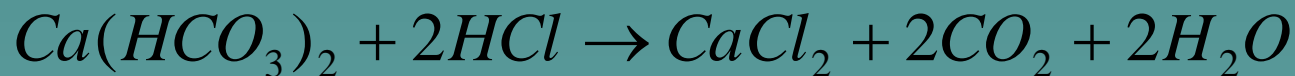
Metoda Winklera daje pewniejsze wyniki oznaczania zawartości NaOH



Oznaczanie twardości węglanowej wody

Na ogólną wartość wody składają się obecne w niej siarczany (VI) oraz chlorki wapnia i magnezu powodujące twardość trwałą, a także rozpuszczone w wodzie wodorowęglany wapnia i magnezu powodujące twardość węglanową.

Oznaczanie twardości węglanowej polega na rozkładzie wodorowęglanów kwasem do CO_2 . Miareczkowanie prowadzi się wobec oranżu metylowego roztworem kwasu solnego, do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na cebulkową. W czasie miareczkowania następują reakcje:



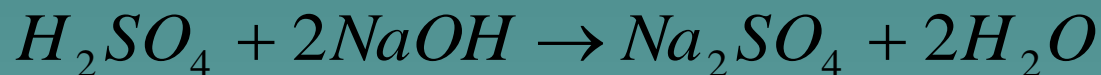
Alkalimetria

OZNACZANIE KWASU SOLNEGO

$$m_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot 36,5 \cdot W}{1000} g$$

W - współmierność kolby i pipety.

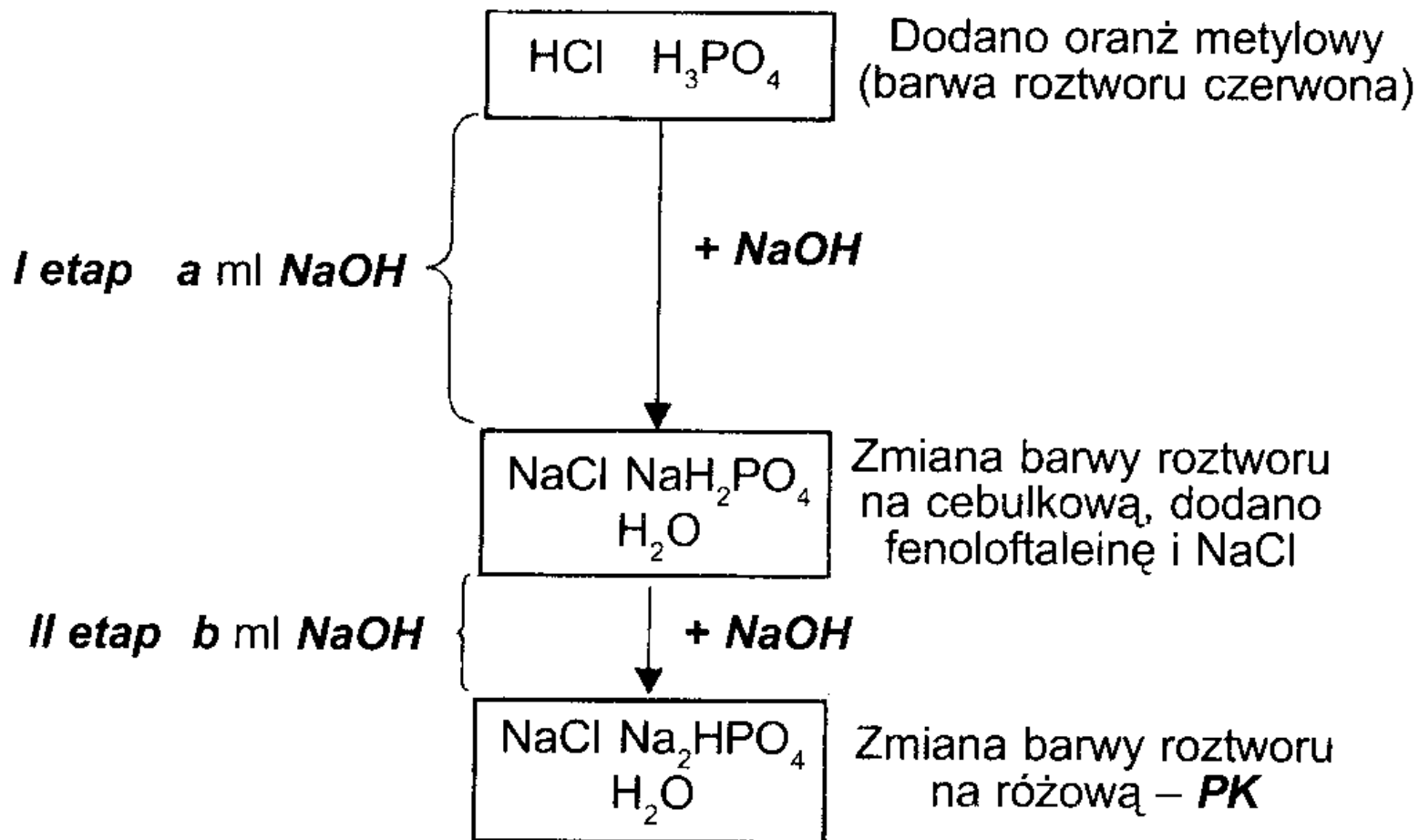
OZNACZANIE KWASU SOLNEGO



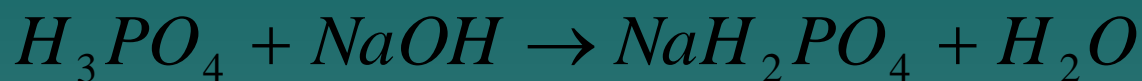
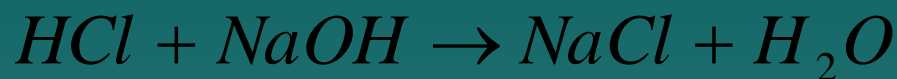
$$m_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot 98,078 \cdot W}{1000 \cdot 2} g$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

OZNACZANIE KWASU SOLNEGO I FOSFOROWEGO (V) OBOK SIEBIE



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

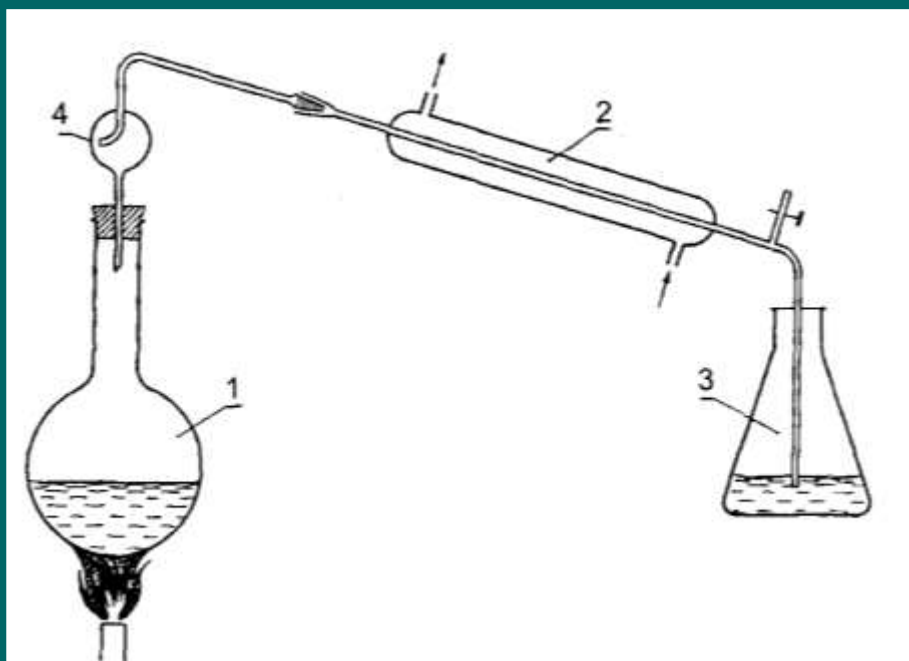


$$m_{HCl} = \frac{V_{NaOH} (a - b) \cdot c_{NaOH} \cdot 36,5 \cdot W}{1000} \text{ g}$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{V_{NaOH} (2b) \cdot c_{NaOH} \cdot 98,0 \cdot W}{1000 \cdot 2} \text{ g}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

OZNACZANIE SOLI AMONU METODĄ DESTYLACYJNĄ

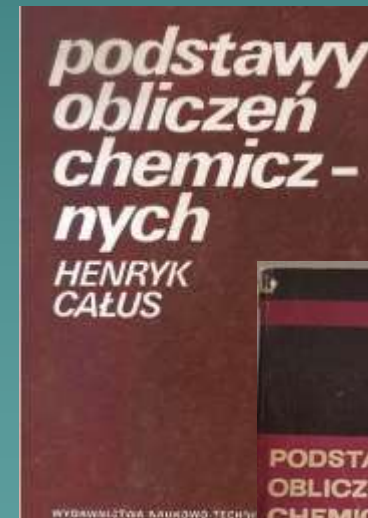
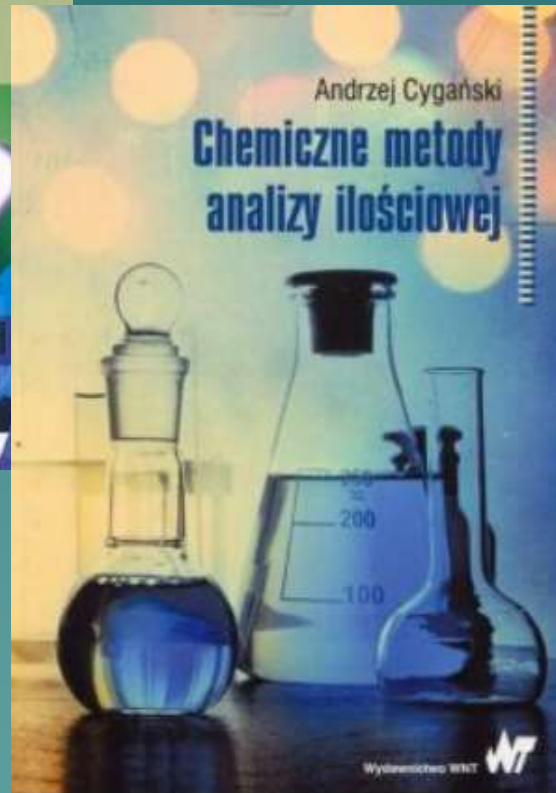
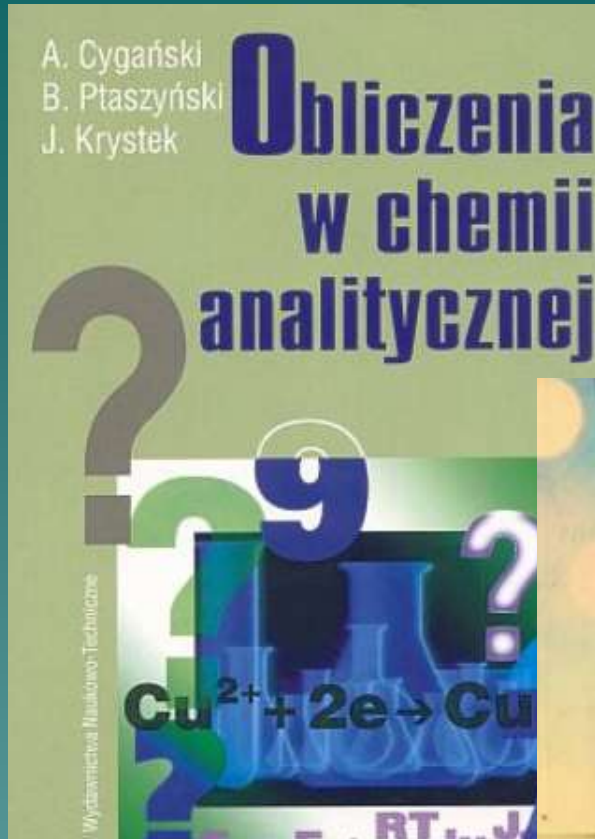


OZNACZANIE SOLI AMONU METODĄ FORMALINOWĄ



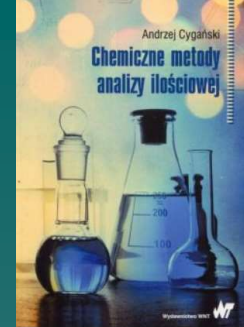
$$m_{NH_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c_{NaOH} \cdot 17,03 \cdot W}{1000} \text{ g}$$

PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH



Przykład

Średnia masa wody z pipety o deklarowanej pojemności 25 ml wynosi 24,78 g w temp. 23,5°C. Jaka jest pojemność pipety? Jaka jest różnica między deklarowaną, a wyznaczoną objętością pipety i jaki jest błąd kalibrowania?



ROZWIĄZANIE

Obliczenie poprawki kalibracyjnej można przeprowadzić na podstawie danych zawartych w tabl. 2.2. Teoretyczna masa 1 l wody w temp. 23,5°C, obliczona przez interpolację, wynosi 996,49 g. Przy objętości pipety 25 ml masa wody równa się $\frac{996,49}{40} = 24,91$ g. Jeżeli woda z pipety ważyłaby 24,91 g, to objętość pipety wyniosłaby dokładnie 25 ml i przy kalibrowaniu pipety należałoby wytrawić kreskę na szyjce. Woda z badanej pipety waży jednak mniej i poprawka kalibracyjna wynosi: $24,91 - 24,78 = 0,13$ ml. Pojemność pipety wynosi więc: $25 - 0,13 = 24,87$ ml, a błąd kalibrowania 0,52%.

Pojemność kolby miarowej na wlew sprawdza się przez wyznaczanie masy wody destylowanej zawartej w kolbie. Kolbę suchą i napełnioną wodą do kreski (szyjka nad kreską powinna być sucha), waży się na wadze technicznej o czułości odczytu masy 0,01 g. Następnie przeprowadza się obliczenie pojemności kolby tak, jak pipety.



PRZYKŁAD 1. Jakiej objętości (w ml) stężonego kwasu chlorowodorowego o gęstości 1,16 g/ml o stężeniu 31,5% (m/m) należy użyć do przygotowania litra 0,1 mol/l roztworu kwasu?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie.

Sposób I

31,5 g HCl znajduje się w 100 g roztworu, tj. w $100/1,16 = 86,2$ ml roztworu. Do przygotowania litra roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l potrzeba 0,1 mol HCl. Ta liczba moli odpowiada masie $0,1 \cdot M_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 36,5 = 3,65$ g HCl.

Mozna więc ułożyć proporcje

$$\begin{aligned} 31,5 \text{ g HCl} &\text{ — } 86,2 \text{ ml} \\ 3,65 \text{ g HCl} &\text{ — } x \end{aligned}$$

stąd

$$x = \frac{3,65 \cdot 86,2}{31,5} = 9,99 \text{ ml}$$

Należy odmierzyć cylindrem 10 ml stężonego roztworu HCl i rozcieńczyć do objętości 1 l.

Sposób II

Masa 100 ml roztworu HCl o gęstości 1,16 g/ml wynosi $100 \cdot 1,16 = 116$ g.

Ponieważ kwas jest 31,5%, zawartość HCl w tym roztworze, w gramach, wynosi

$$116 \cdot \frac{31,5}{100} = 36,54$$

Układa się proporcje

$$\begin{aligned} 100 \text{ ml} &\text{ — } 36,54 \text{ g HCl} \\ x &\text{ — } 3,65 \text{ g HCl} \end{aligned}$$

stąd

$$x = \frac{100 \cdot 3,65}{36,54} \approx 10 \text{ ml}$$



PRZYKŁAD 2. Ile ml roztworu HCl o stężeniu 0,4 mol/l należy rozcieńczyć do 250 ml, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,1 mol/l?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Podczas rozcieńczania roztworów tej samej substancji obowiązuje zależność, że stężenie molowe jest odwrotnie proporcjonalne do objętości roztworu, wyrażona wzorem (3.7). Po przekształceniu tego wzoru obliczamy objętość

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \cdot 250}{0,4} = 62,5 \text{ ml}$$

Należy rozcieńczyć 62,5 ml roztworu 0,4 mol/l do 250 ml, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,1 mol/l.



PRZYKŁAD 3. Ile gramów wody należy dodać do 20 g roztworu 30% (m/m) KOH^{*}, aby otrzymać roztwór 12%?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Jeżeli stężenia są wyrażone tylko w ułamkach masowych najprościej posługiwać się „regulą krzyżową” mieszania. Zgodnie z tą regułą, stężenie roztworu I, który się rozcieńcza, pisze się z lewej strony u góry, stężenie roztworu II, którym się rozcieńcza, z lewej strony u dołu, stężenie, które ma się otrzymać po zmieszaniu roztworów, na środku kwadratu. Następnie oblicza się wzdluz przekątnych, odejmując stężenie mniejsze od większego:



Stosunek masowy, w jakim należy mieszać dwa roztwory, otrzymuje się jako stosunek liczb położonych po prawej stronie kwadratu.

W omawianym przykładzie wynosi on $\frac{12}{18}$, tj. należy mieszać 12 g roztworu 30% z 18 g wody.

Ponieważ roztworu 30% KOH jest 20 g, ilość dodanej wody oblicza się z proporcji

$$\frac{12}{18} = \frac{20 \text{ g}}{x}$$

stąd

$$x = 30 \text{ g}$$

Do 20 g roztworu 30% (m/m) KOH należy dodać 30 g wody, aby otrzymać 12% roztwór KOH.



PRZYKŁAD 4. W jakim stosunku należy zmieszać roztwór 70% (*m/m*) HNO_3 i roztwór 40% (*m/m*) HNO_3 , aby otrzymać 90 g roztworu 60%?

Rozwiązanie. Ponieważ stężenia są wyrażone w ułamku masowym, sposób obliczenia jest analogiczny do przykładu 3, z tą różnicą, że z lewej strony u dołu zapisuje się stężenie roztworu

ROZWIĄZANIE



Stosunek, w jakim należy zmieszać roztwory, wynosi $20 : 10 = 2 : 1$.
Aby otrzymać 90 g 60% (*m/m*) HNO_3 , należy zmieszać 60 g roztworu 70% (*m/m*) HNO_3 i 30 g roztworu 40% (*m/m*) HNO_3 .



PRZYKŁAD 1. Na zmiareczkowanie odważki 0,2000 g Na_2CO_3 wobec oranżu metylowego zużyto 34,50 ml HCl . Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl ?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Podczas miareczkowania wobec oranżu metylowego zachodzi reakcja



Liczba moli Na_2CO_3 , która przereagowała z roztworem HCl wynosi

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,2 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}}$$

Liczba moli HCl , która przereagowała

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 34,5}{1000}$$

Ze stechiometrii tej reakcji wynika, że stosunek liczby moli reagujących związków

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 34,5}{1000} \cdot \frac{0,2}{106} = \frac{2}{1}$$

stąd stężenie

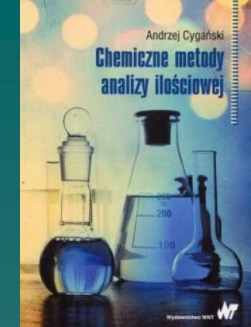
$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 1000}{34,5 \cdot 106} = 0,1094 \text{ mol/l}$$

PRZYKŁAD 2. Do roztworu zawierającego wodorotlenek sodu i węglan sodu dodano fenoloftaleiny i miareczkowano roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1012 mol/l. Zużyto 12,3 ml kwasu wobec fenoloftaleiny, następnie dodano oranż metylowy i miareczkowano dalej; odczyt na biurecie w PK miareczkowania wynosił 20,95 ml. Jaka jest zawartość w próbce węglanu sodu i wodorotlenku sodu w gramach? Wyrazić zawartość Na_2CO_3 i NaOH w liczbie ml roztworu Na_2CO_3 i roztworu NaOH o stężeniu $c_{\text{NaOH}} = c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ i $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3}$ wynoszącym 1 mol/l. Współmierność kolby z pipetą 9,953.

ROZWIĄZANIE

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{3,65 \cdot 0,1012 \cdot 40 \cdot 9,953}{1000} = 0,1473 \text{ g}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{17,30 \cdot 0,1012 \cdot 106 \cdot 9,953}{1000 \cdot 2} = 0,9235 \text{ g}$$



PRZYKŁAD 4. Na zmiareczkowanie wobec oranżu metylowego 25 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 0,1000 mol/l zużyto 17,20 ml roztworu HCl. Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie.



Liczba moli Na_2CO_3 , która przereagowała

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 25}{1000}$$

Liczba moli HCl, która przereagowała

$$n_{\text{HCl}} = \frac{c_2 \cdot V_2}{1000} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{1000}$$

Stosunek liczby moli HCl i Na_2CO_3 reagujących ze sobą wynosi 2 : 1, co wynika ze stechiometrii reakcji.

A zatem stężenie

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{25 \cdot 0,1} = \frac{2}{1}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 0,1}{17,2} = 0,2907 \text{ mol/l}$$



PRZYKŁAD 2. Obliczyć procentową zawartość Na_2CO_3 w próbce technicznego węgla sodu, jeżeli na zmiareczkowanie odważki 1,1000 g wobec oranżu metylowego zużyto 35,00 ml roztworu 0,5000 mol/l HCl.

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Liczba moli HCl, która przereagowała

$$n_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,5 \cdot 35}{1000}$$

Liczba moli Na_2CO_3 będzie o połowę mniejsza, ponieważ 1 mol cząsteczek HCl reaguje z 0,5 mol cząsteczek Na_2CO_3 .

W celu obliczenia masy Na_2CO_3 należy liczbę moli Na_2CO_3 pomnożyć przez masę molową Na_2CO_3 ($M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$)

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,5 \cdot 35}{1000 \cdot 2} \cdot 106 = 0,9275 \text{ g}$$

Stąd zawartość procentowa Na_2CO_3

$$\frac{0,9275 \cdot 100}{1,1000} = 84,32\%$$



PRZYKŁAD 1. Rozpuszczono 1,5213 g Na_2CO_3 w kolbie miarowej o współmierności z pipetą $W = 10,05$. Następnie odmierzone jedną pipetę roztworu węglanu sodu i zmiareczkowano roztworem kwasu chlorowodorowego używając go 27,2 ml. Jakie jest stężenie molowe i normalne HCl?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie.

a. *Metoda stechiometryczna*

Masa Na_2CO_3 , która była zmiareczkowana

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,5213}{W} = \frac{1,5213}{10,05}$$

Liczba moli cząsteczek Na_2CO_3 , która przereagowała

$$\frac{m}{W \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{1,5213}{W \cdot 106}$$

Liczba moli HCl

$$\frac{V \cdot c_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{27,2 \cdot c_{\text{HCl}}}{1000}$$

Ze stechiometrii reakcji wynika, że 1 mol cząsteczek Na_2CO_3 reaguje z 2 molami cząsteczek HCl, a zatem można ułożyć równanie:

$$\frac{1,5213}{W \cdot 106} \cdot \frac{27,2 \cdot c_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{1}{2}$$

stad:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1,5213 \cdot 2 \cdot 1000}{10,05 \cdot 106 \cdot 27,2} = 0,1050 \text{ mol/l}$$

(patrz wzór 3.4 i schemat 3.4a).



PRZYKŁAD 2. Na zmiareczkowanie próbki o masie 0,3120 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zużyto 39,0 ml HCl. Jakie jest stężenie molowe HCl?

ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie.

a. *Metoda stechiometryczna*

Stężenie molowe HCl na podstawie miareczkowania próbki boraksu \cdot oblicza się na podstawie reakcji:



$M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381,37 \text{ g/mol}$.

Liczba moli boraksu, która przereagowała wynosi $0,3120/381,37$.

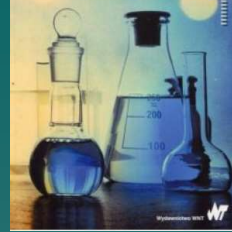
Liczba moli HCl

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 39,0}{1000}$$

Z reakcji wynika, że mol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ reaguje z dwoma molami HCl:

$$\frac{0,3120}{381,37} \cdot \frac{39,0 \cdot c_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{1}{2}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{0,3120 \cdot 2 \cdot 1000}{381,37 \cdot 39} = 0,0420 \text{ mol/l}$$



PRZYKŁAD 2. Do roztworu zawierającego wodorotlenek sodu i węglan sodu dodano fenoloftaleiny i miareczkowano roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1012 mol/l. Zużyto 12,3 ml kwasu wobec

fenoloftaleiny, następnie dodano oranż metylowy i miareczkowano dalej; odczyt na biurecie w PK miareczkowania wynosił 20,95 ml. Jaka jest zawartość w próbce węglanu sodu i wodorotlenku sodu w gramach? Wyrazić zawartość Na_2CO_3 i NaOH w liczbie ml roztworu Na_2CO_3 i roztworu NaOH o stężeniu c_{NaOH} , $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ i $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3}$ wynoszącym 1 mol/l. Współmierność kolby z pipetą 9,953.

ROZWIĄZANIE

Analiza mierzona

Czyn I. Obliczenie ilości gramów Na_2CO_3 i NaOH wobec nadobalanej substancji próbki:

$$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$$

Zobowiązania ilości wodorotlenku sodu próbki węglanu sodu, nieznane, zostały miareczkowane wobec oranżu metylowego przy użyciu próbki:

$$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Zapis na zobowiązanie wodorowęglanu (próbki) przekształcony do: węglanu sodu zużyty:

$$20,95 - 12,30 = 8,65 \text{ ml kwasu chlorowodorowego}$$

Na zobowiązanie całej ilości węglanu sodu zużyto dwa razy więcej kwasu, czyli 17,30 ml.

Na reakcję z wodorotlenkiem sodu zużyto pięćdziesiąt procent objętości kwasu, a to, które przereagowało z węglanem sodu, to:

$$20,95 - 17,30 = 3,65 \text{ ml}$$

Zawartość NaOH w próbce z uwzględnieniem współmierności PK liczone w wolum:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{3,65 \cdot 0,1012 \cdot 40 \cdot 9,953}{1000} = 0,1471 \text{ g}$$

Zawartość Na_2CO_3 w próbce:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{17,30 \cdot 0,1012 \cdot 106 \cdot 9,953}{1000} = 0,3735 \text{ g}$$

Czyn II. Obliczenie zawartości Na_2CO_3 i NaOH w objętości roztworu Na_2CO_3 i roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/l.

Objętość roztworu HCl o stężeniu 0,1012 mol/l należy przeliczyć na 1 mol/l roztworu HCl o stężeniu 1 mol/l. Korzystamy z zależności (1.01) z której po przekształceniu otrzymujemy wzór:

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1}$$

Po wstawieniu do tego wzoru danych otrzymujemy dla Na_2CO_3 :

$$V_1 = 0,1012 \cdot 17,30 = 1,75 \text{ ml roztworu 1 mol/l HCl}$$

Po uwzględnieniu współmierności:

$$1,75 \cdot W = 1,75 \cdot 9,953 = 17,42 \text{ ml}$$

Dla NaOH :

$$V_1 = 0,1012 \cdot 3,65 = 0,369 \text{ ml roztworu 1 mol/l HCl}$$

$$0,369 \cdot W = 0,369 \cdot 9,953 = 3,67 \text{ ml}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Przykład: miareczkowanie tyrozyny

Czy jest możliwe?

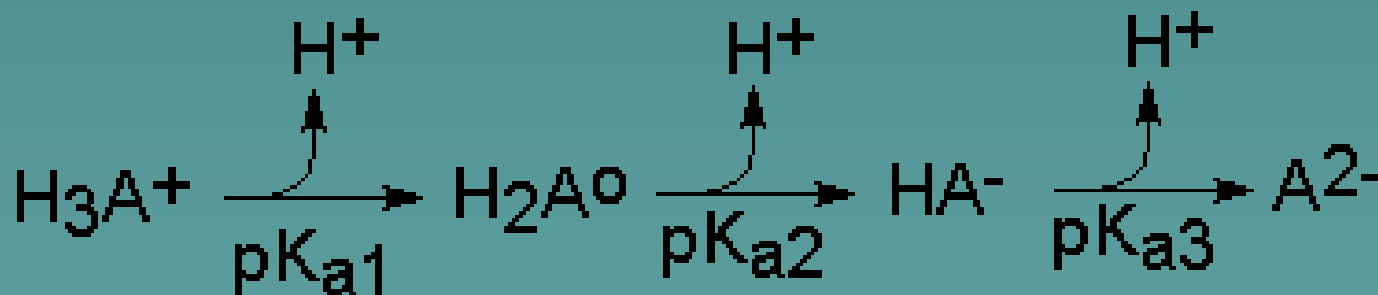
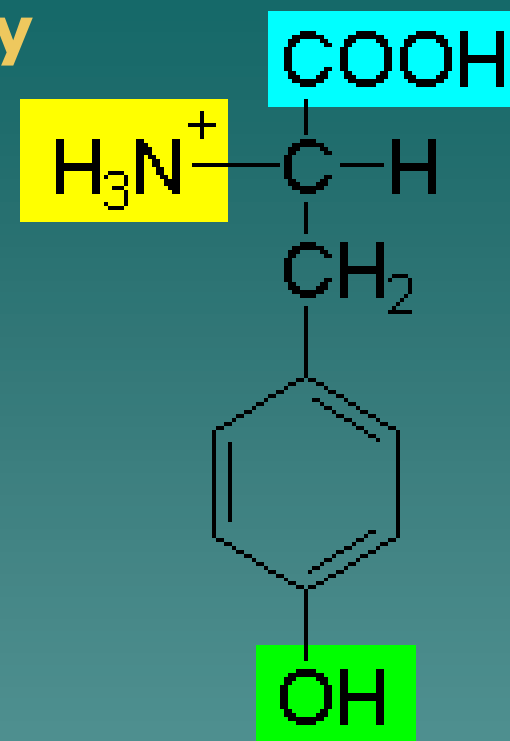
Właściwości kwasowe tyrozyny:

Pierwszy proton oddysocjowuje od grupy karboksylowej, drugi od grupy amonowej, a trzeci pochodzi od grupy fenylowej.

$$pK_a^I = 2.17$$

$$pK_a^{II} = 9.19$$

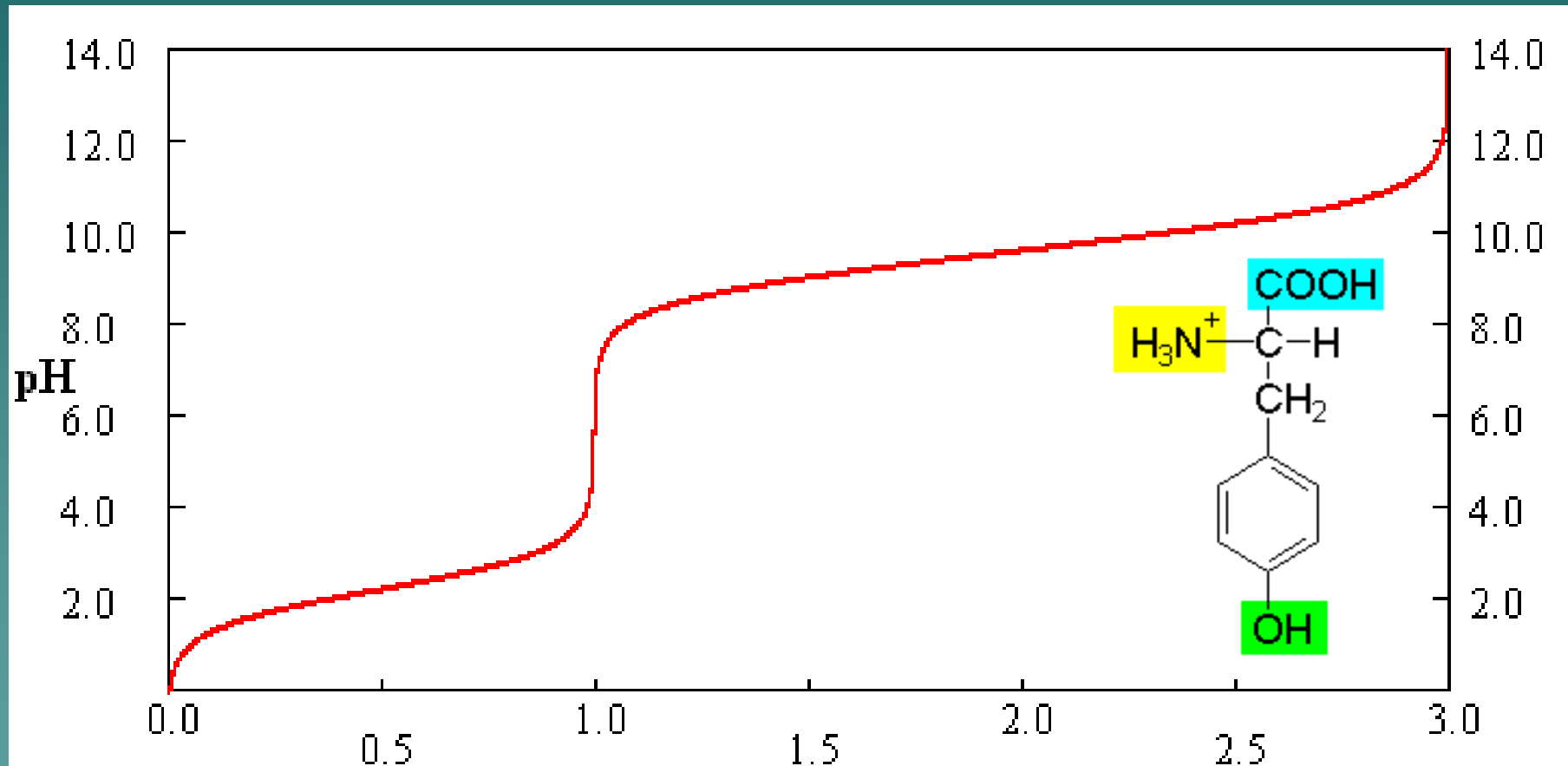
$$pK_a^{III} = 10.47$$



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Przykład: miareczkowanie tyrozyny

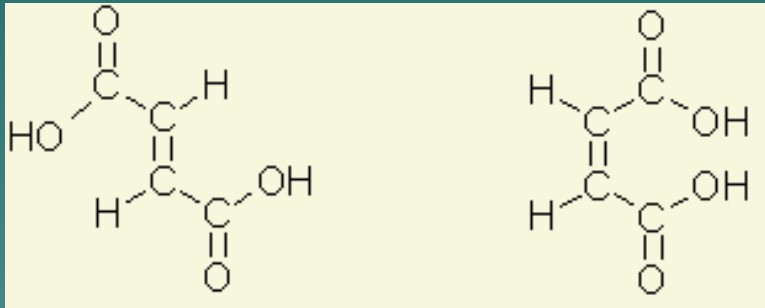
Tak, to jest możliwe !



Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

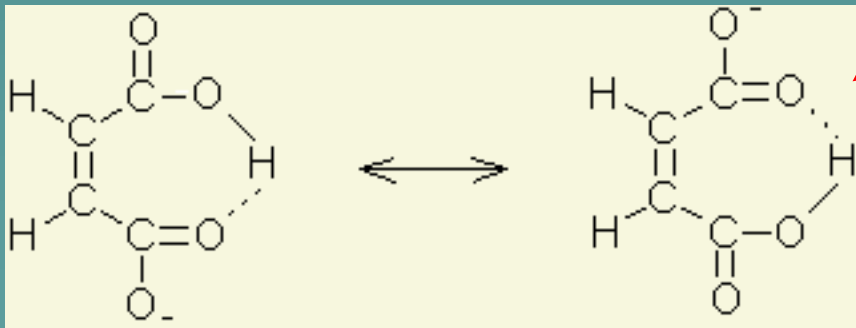
Czy jest możliwe zastosowanie miareczkowania alkacymetrycznego do wyznaczenia formy izomerycznej?

Przykład: izomery strukturalne kwasu organicznego
Kwas fumarowy oraz maleinowy



Różnice we właściwościach fizycznych

	kwas maleinowy	kwas fumarowy
T_t	130°C	287°C
Rozp. w H ₂ O	freely soluble	0.63 g / 100 mL (25°C)
pK_{a1}	1.83 (25°C)	3.03 (18°C)
pK_{a2}	6.02 (25°C)	4.44 (18°C)

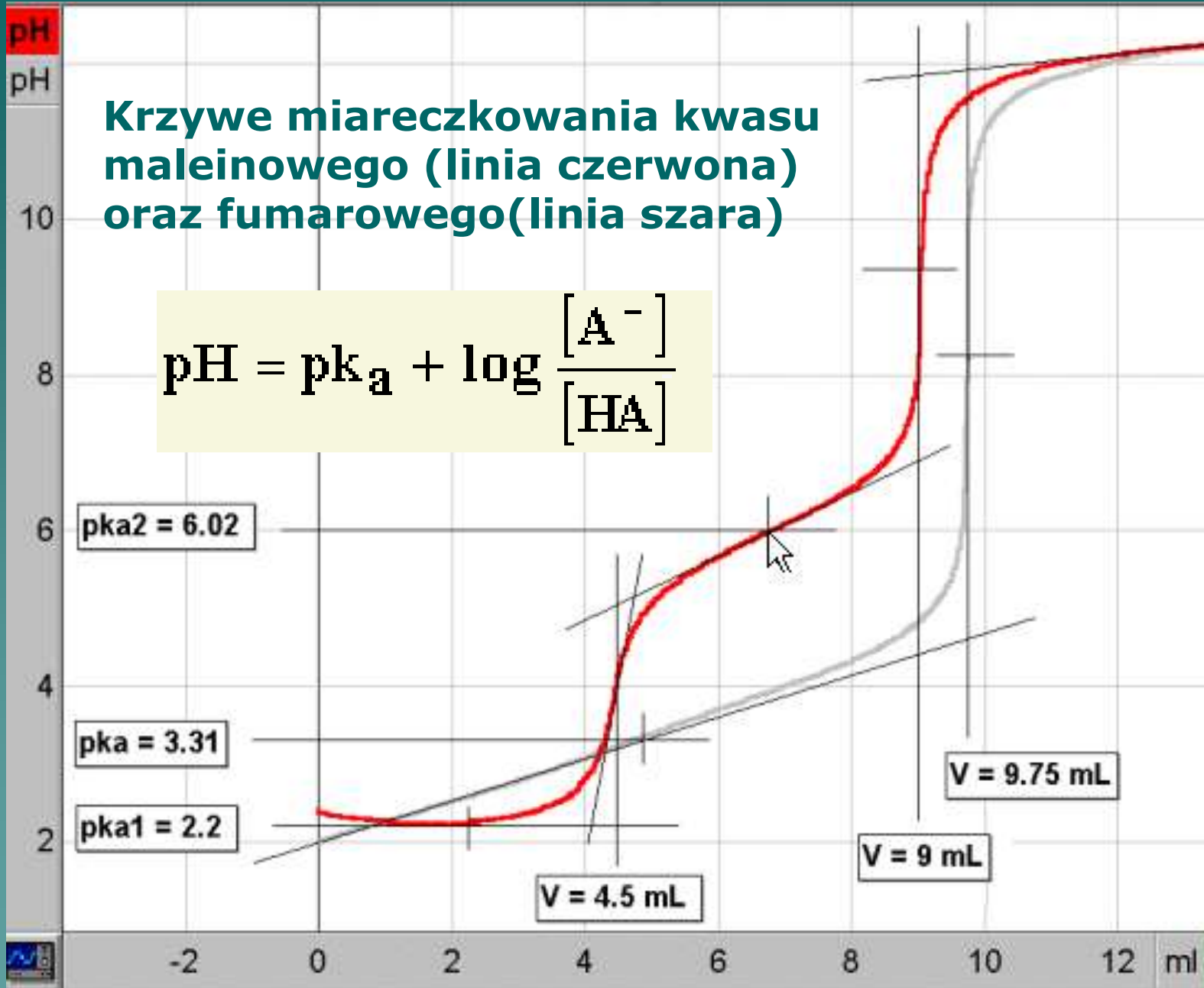


$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Analiza ilościowa miareczkowanie alkacymetryczne

Krzywe miareczkowania kwasu maleinowego (linia czerwona) oraz fumarowego (linia szara)

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Po zakończeniu miareczkowania biureta wyglądała tak jak przedstawia to poniższe zdjęcie.
Jakiej objętość titranta odpowiada PK?



- A. 1.4 ml
- B. 1.7 ml
- C. 2.0 ml
- D. 2.5 ml
- E. 3.0 ml

Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Po zakończeniu miareczkowania biureta wyglądała tak jak przedstawia to poniższe zdjęcie.
Jakiej objętość titranta odpowiada PK?



- A. 24.0 ml
- B. 24.1 ml
- C. 24.2 ml
- D. 25.8 ml
- E. 25.4 ml

Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

Jak poprawnie winno zanotować się pomiar objętości NaOH zużytego podczas miareczkowania przedstawionego na rycinie?

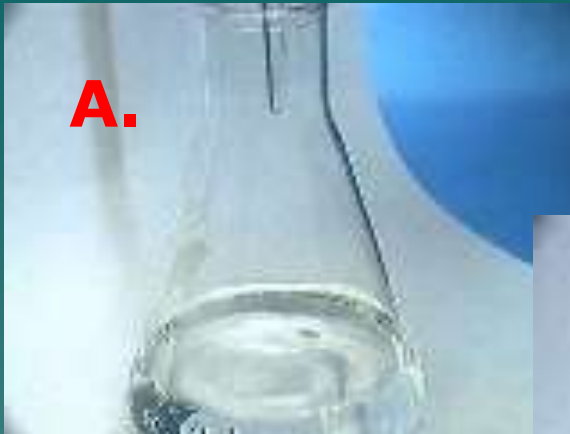
- A. 2.9 ml \pm 0.05 ml
- B. 1.9 ml \pm 0.05 ml
- C. 2.9 ml \pm 0.1 ml
- D. 1.9 ml \pm 0.1 ml
- E. 1.90 ml \pm 0.10 ml

Jaki błąd względny oraz bezwzględny popełniono podczas wyznaczania PK na podstawie wskazań biurety przedstawionej na rycinie?

- A. Błąd względny nie może zostać określony bez znajomości prawidłowej wartości
- B. Błąd względny wynosi 0.1%
- C. Błąd względny wynosi 0.1 ml
- D. Błąd bezwzględny wynosi 0.1ml
- E. Błąd bezwzględny wynosi 0.1%



Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**



Wskaż moment, w którym odczytując objętość dodanego titranta popełnisz najmniejszy błąd.



Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Podczas miareczkowania odczytywano wartości objętości titranta, a rzeczywista wartość zużytego odczynnika jest różnicą pomiędzy wskazaniami początkowymi i końcowymi. Jaka ilość titranta zużyto w doświadczeniu przedstawionym poniżej?

- A. 10.0 ml
- B. 9.0 ml
- C. 9.9 ml
- D. 9.8 ml



Odpowiedź pełna: $9.97 - 0.17 = 9.80$ ml

Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przygotowano roztwór mianowany w kolbie miarowej przedstawionej poniżej i obliczono jego stężeni. Jak ocenisz dokładność miana tak przygotowanego roztworu?

- A. Jest właściwa
- B. Jest obarczona błędem niedomiarowym
- C. Jest obarczona błędem nadmiarowym
- D. Nie można nic powiedzieć o dokładności



Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przygotowano roztwór mianowany w kolbie miarowej przedstawionej poniżej i obliczono jego stężeni. Jak ocenisz dokładność miana tak przygotowanego roztworu?

- A. Jest właściwa
- B. Jest obarczona błędem niedomiarowym
- C. Jest obarczona błędem nadmiarowym
- D. Nie można nic powiedzieć o dokładności



Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

Z której kolby pobierzesz objętość titranta do wypełnienia biurety?



- A. Wyłącznie z pierwszej
- B. Wyłącznie z drugiej
- C. W zasadzie nie ma to znaczenia, jeśli w obu znajduje się dokładnie ta sama ilość substancji miareczkującej
- D. Nie można miareczkować roztworami barwnymi

Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Jaki stopień zmiareczkowania (procent objętości odpowiadającej PK) odpowiada sytuacji powstałej po dodaniu do 100 ml 0,2 M HCl titranta w ilości 100 ml 0,1 M NaOH ?

- A. 10%
- B. 25%
- C. 50%
- D. 75%
- E. 100%

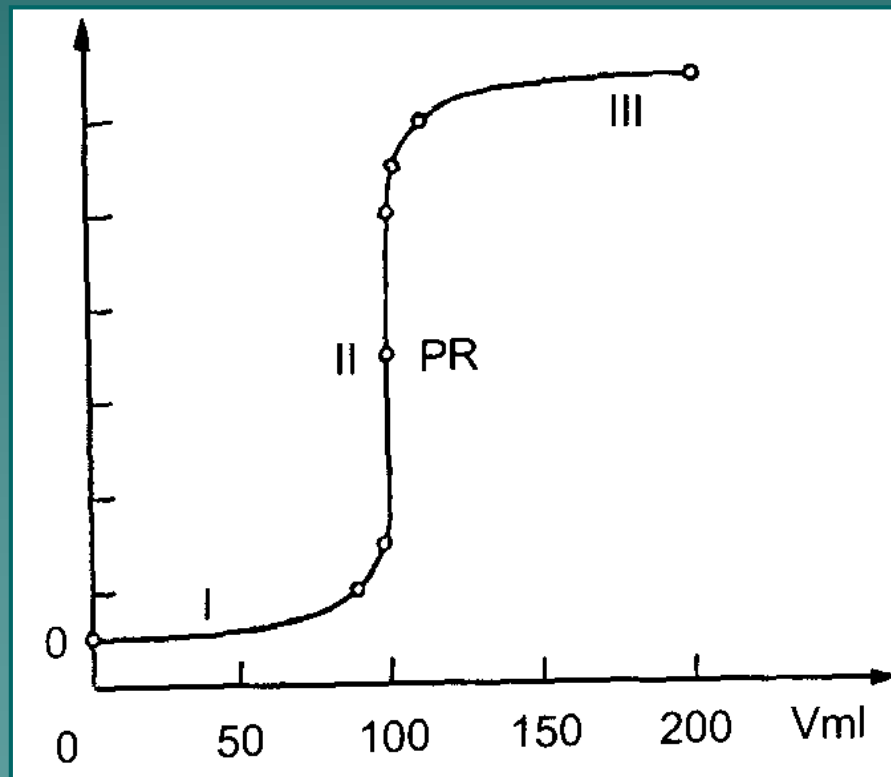
W którym przypadku mamy do czynienia z 110% stopniem miareczkowania? Stopień miareczkowania rozumiany jest jako procent objętości odpowiadającej PK.

- A. 100 ml 0,2 M HCl + 20 ml 0,1 M NaOH
- B. 100 ml 0,2 M HCl + 100 ml 0,1 M NaOH
- C. 100 ml 0,2 M HCl + 200 ml 0,1 M NaOH
- D. 100 ml 0,2 M HCl + 220 ml 0,1 M NaOH
- E. 100 ml 0,2 M HCl + 250 ml 0,1 M NaOH

Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

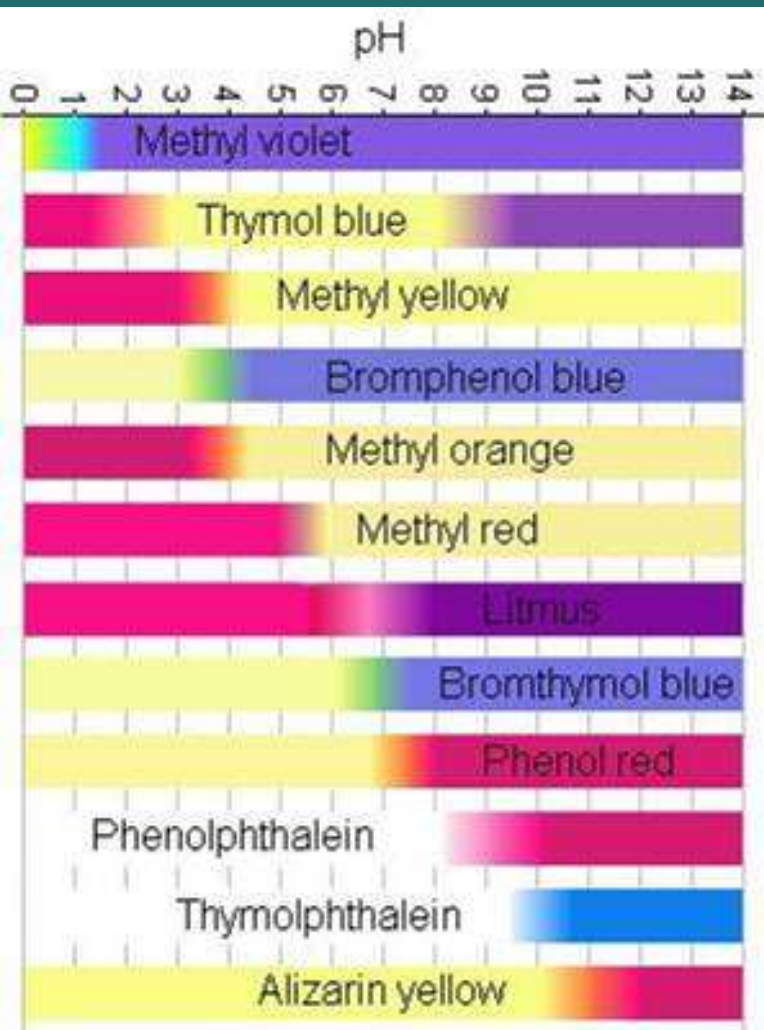
Wskaż właściwą korelację punktów na krzywej miareczkowania i odpowiednie ilości titranta dodanego do 100 ml 0,2 M kwasu solnego.

- A. 20 ml 0,1 M NaOH
- B. 100 ml 0,1 M NaOH
- C. 200 ml 0,1 M NaOH
- D. 220 ml 0,1 M NaOH
- E. 250 ml 0,1 M NaOH

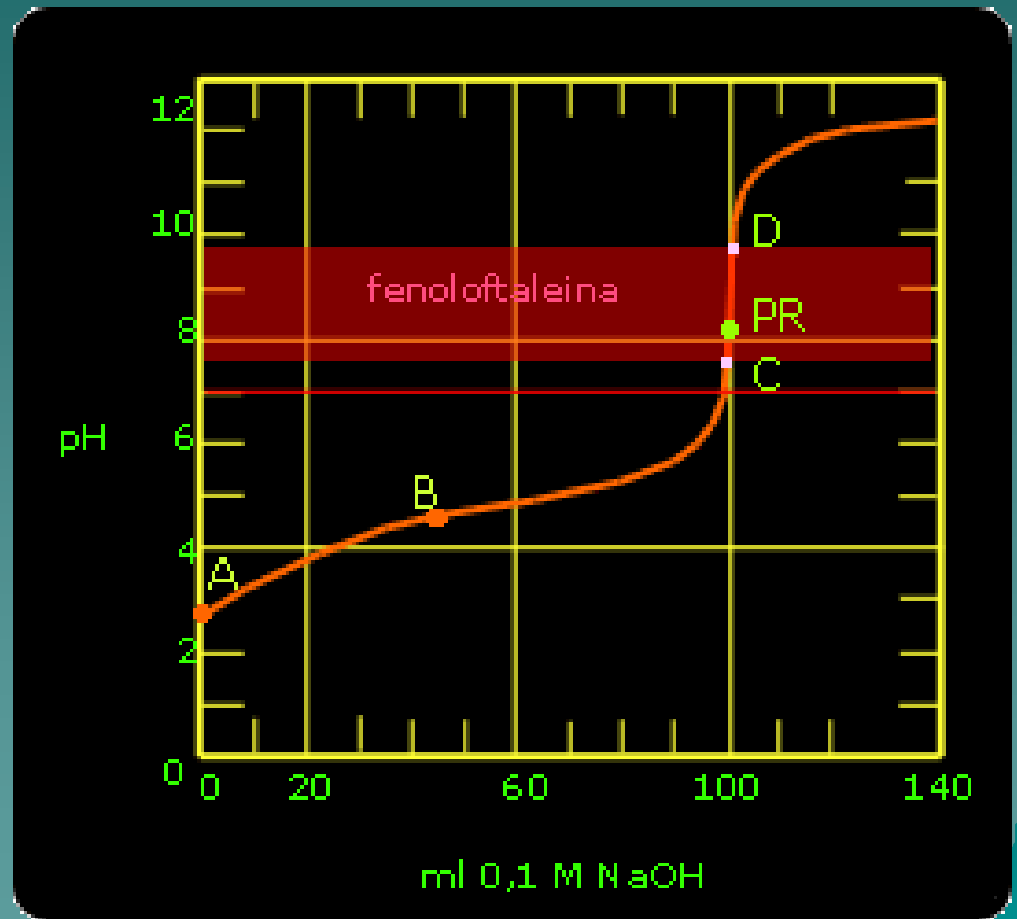


Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

Dobierz właściwy
wskaźnik alkacymetryczny

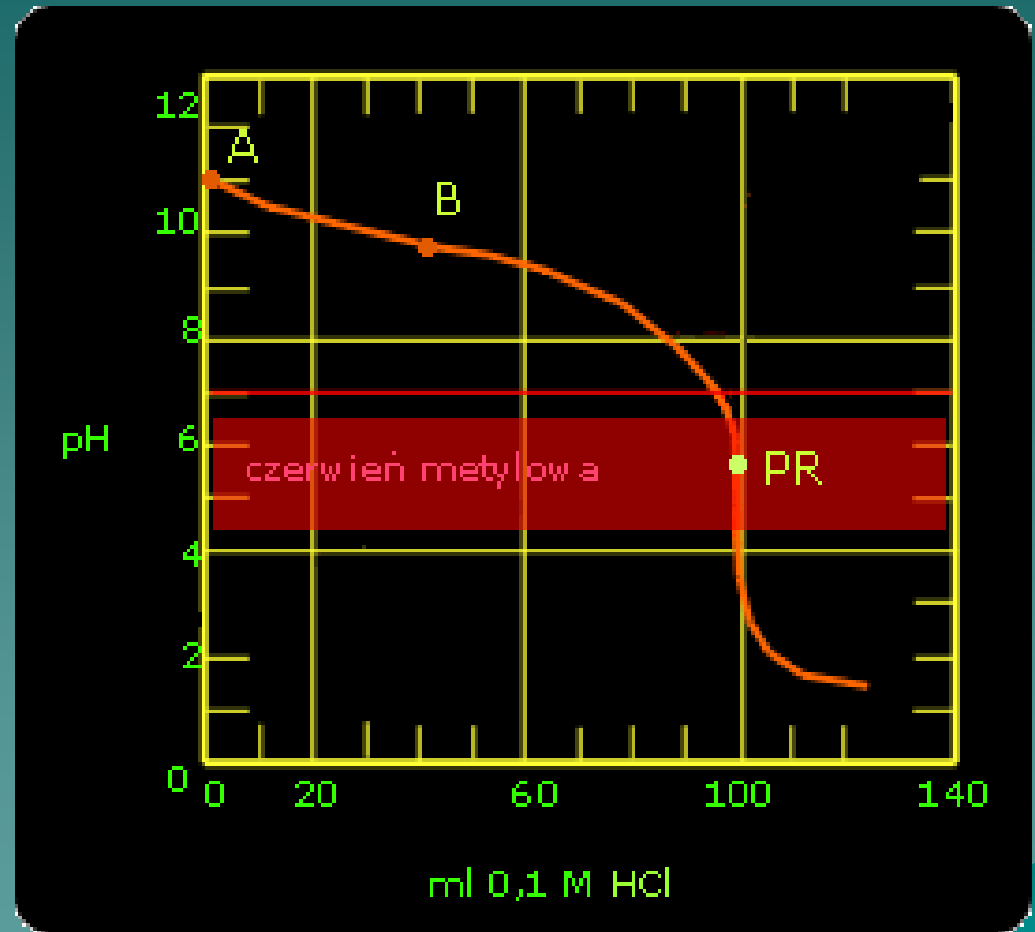
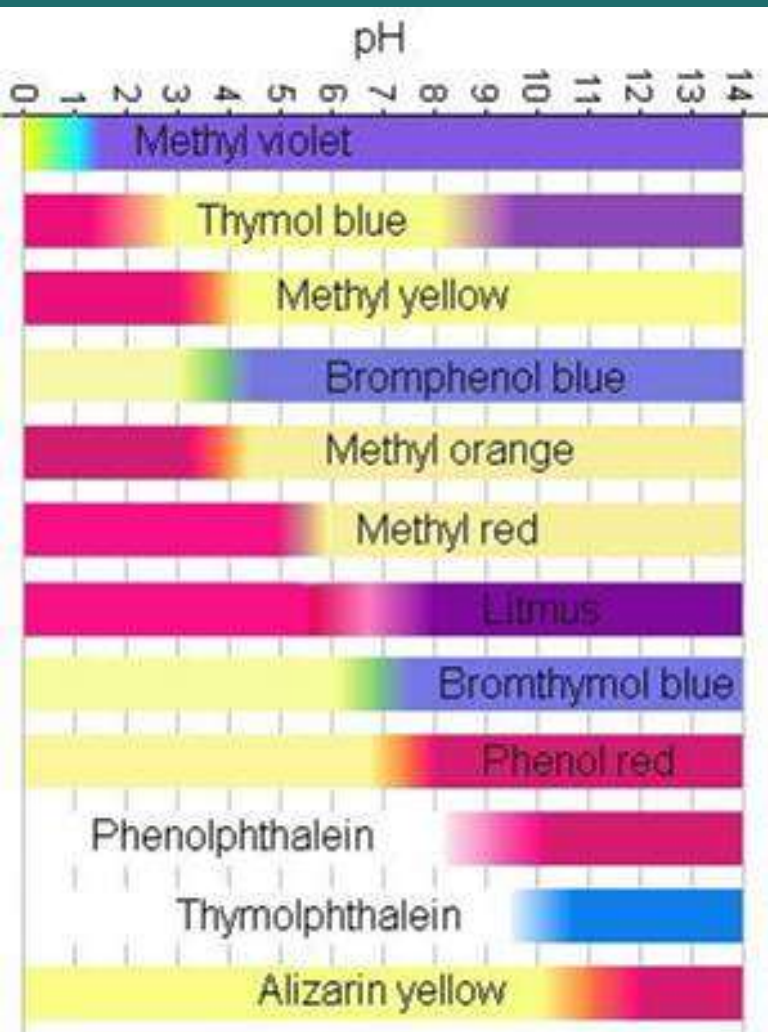


Kryterium praktyczne:
 $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$



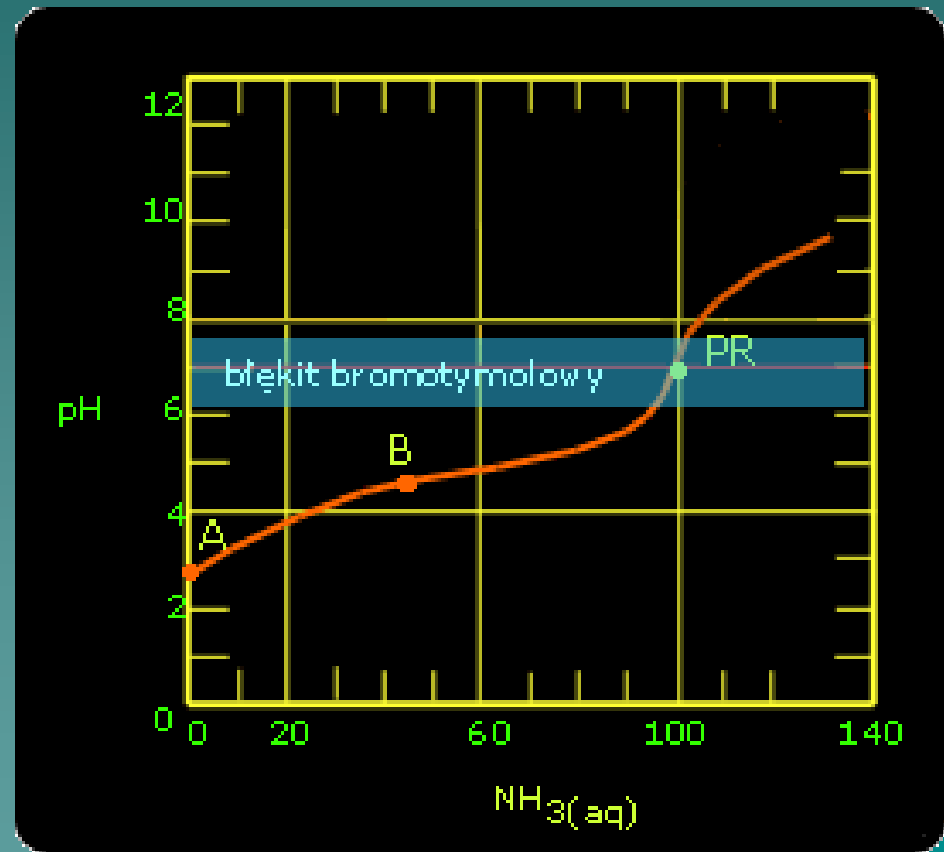
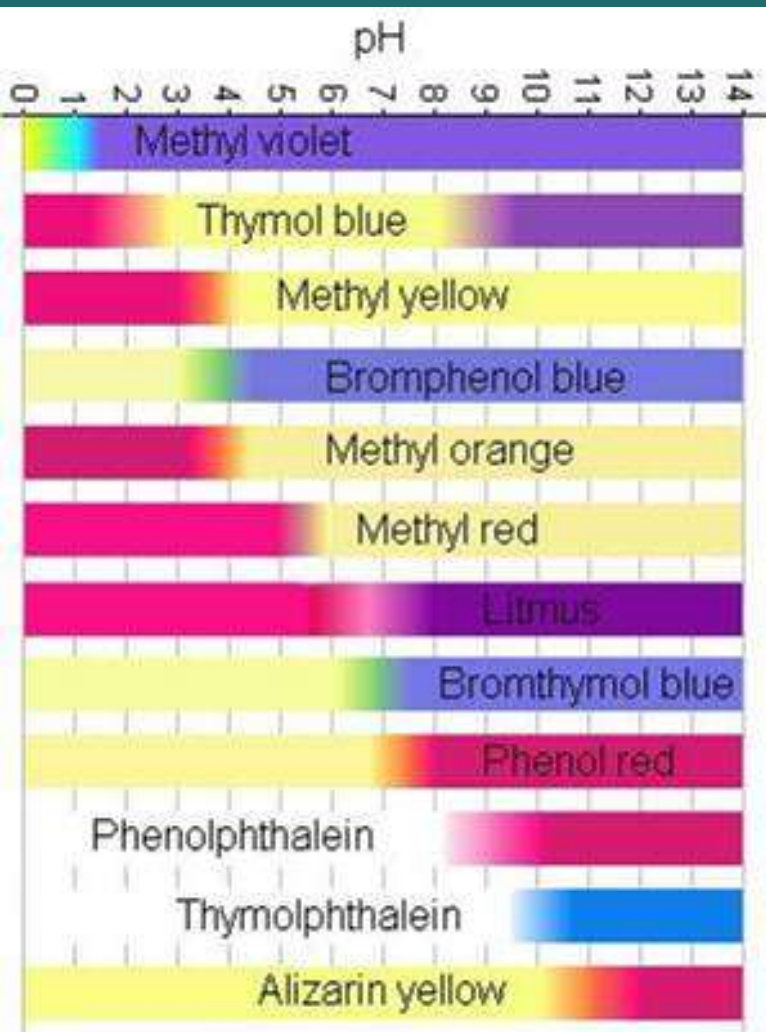
Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

Dobierz właściwy
wskaźnik alkacymetryczny



Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

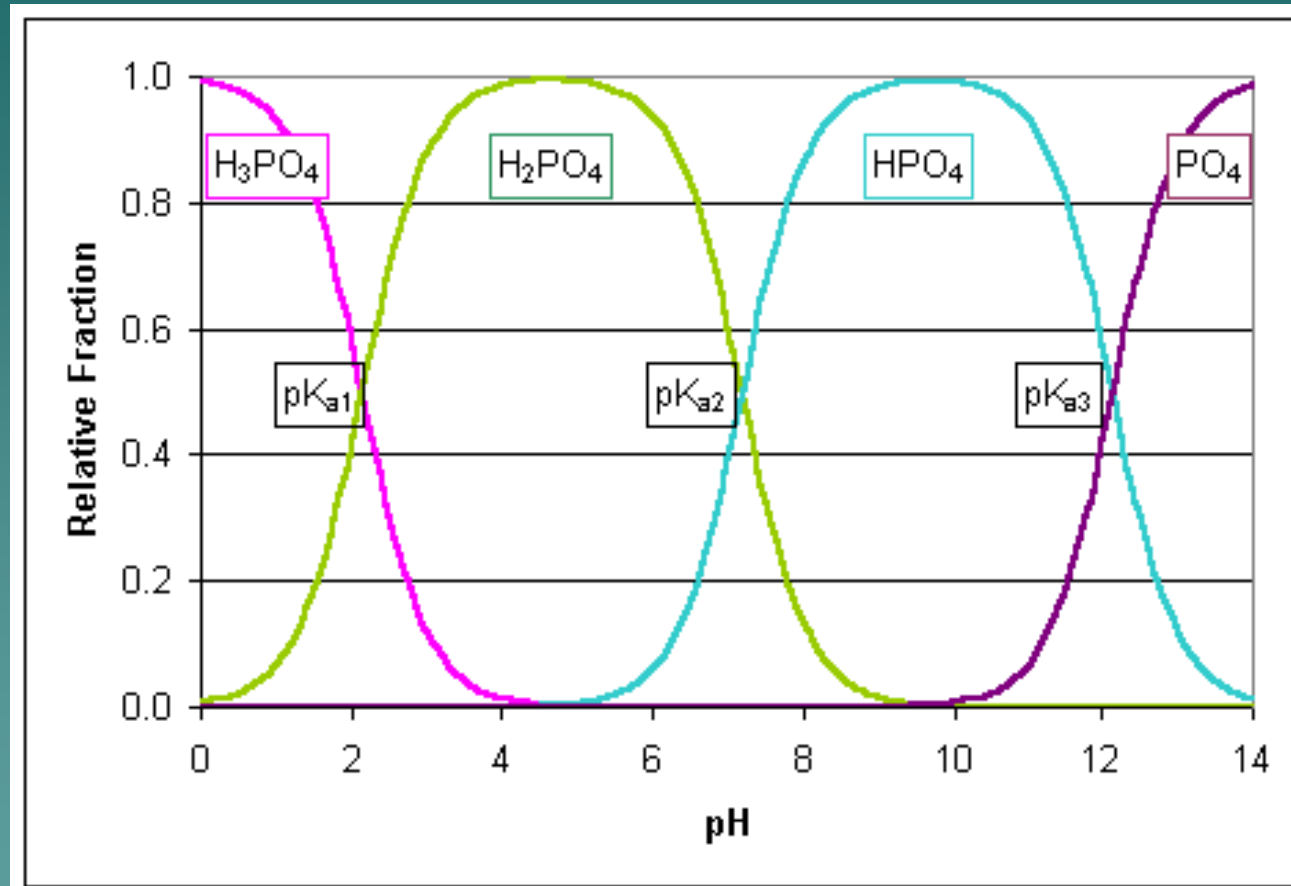
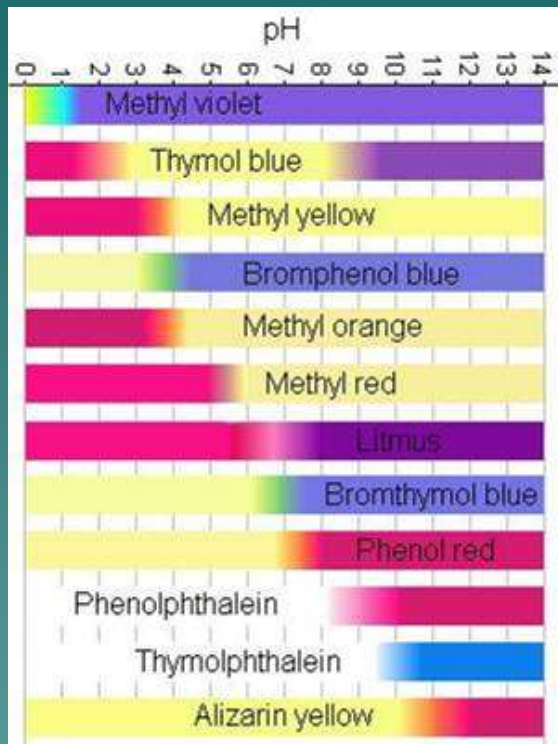
Dobierz właściwy
wskaźnik alkacymetryczny



Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

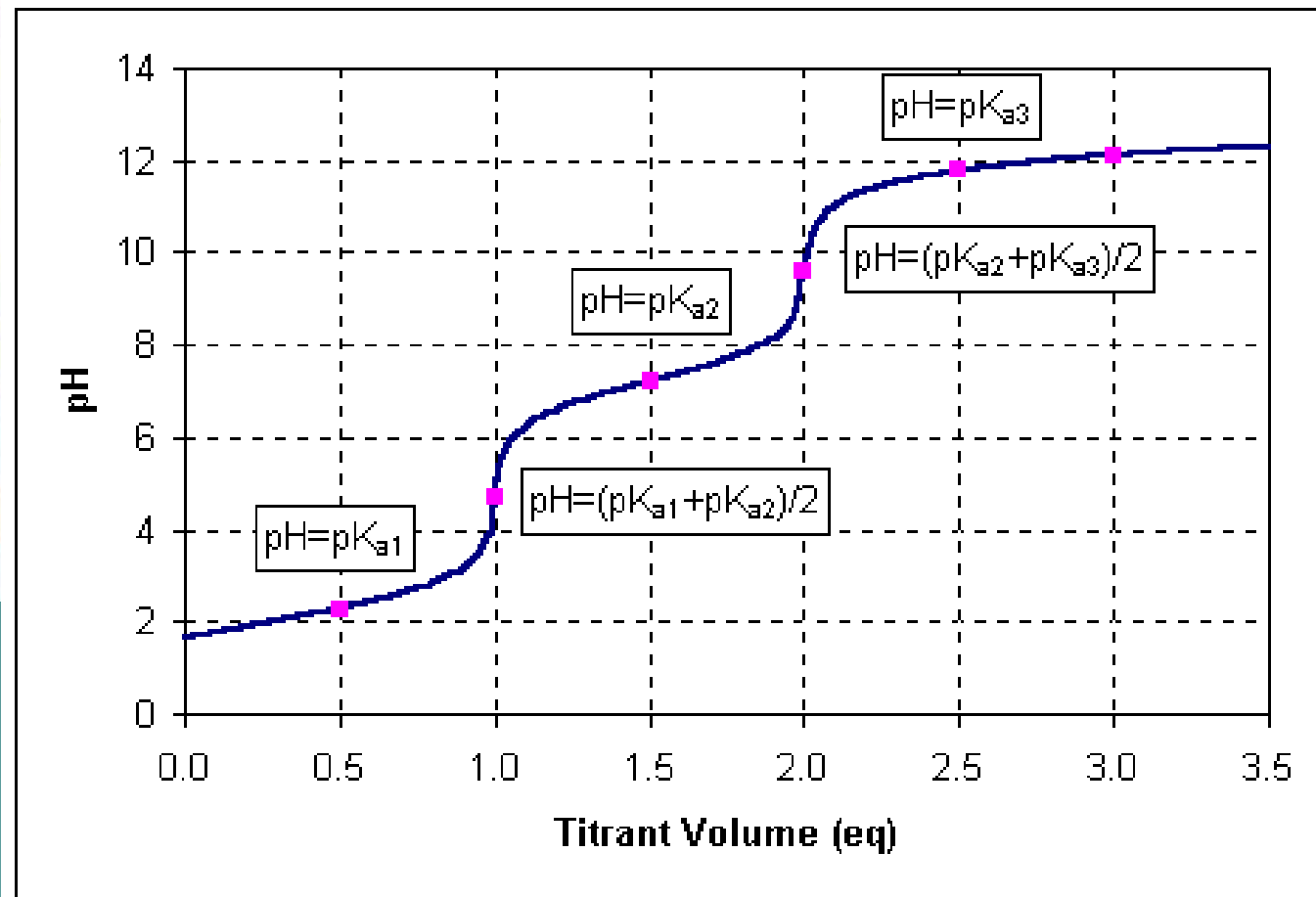
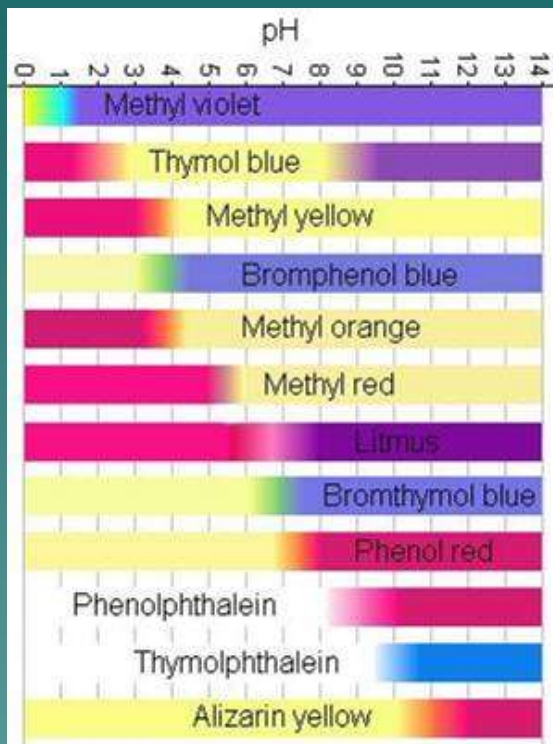
**Dobierz właściwy
wskaźnik alkacymetryczny**

**Kryterium praktyczne:
 $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$**



Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

Dobierz właściwy
wskaźnik alkacymetryczny

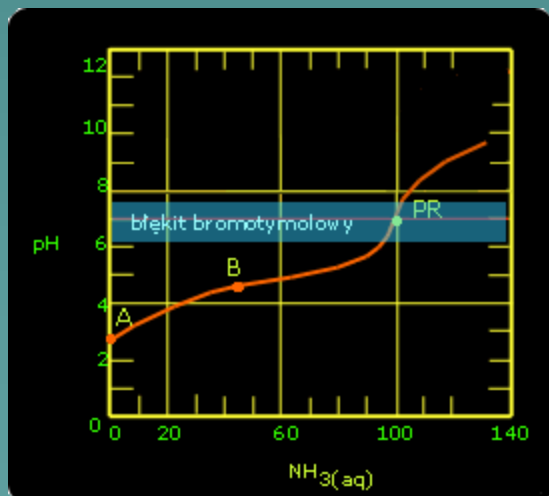


Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

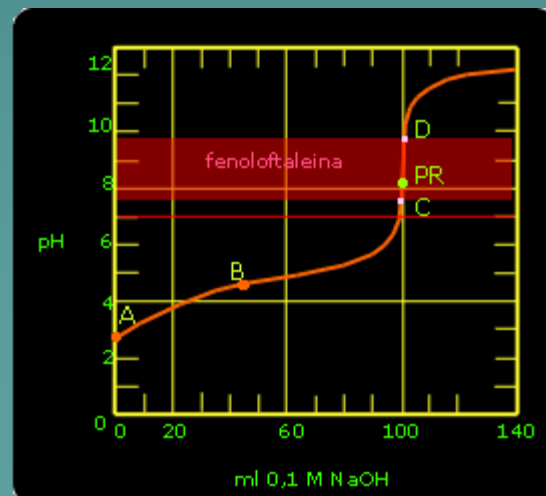
Która z poniższych krzywych miareczkowania odpowiadać może miareczkowaniu:

Kwasu fluorowodorowego wodorotlenkiem amonowym

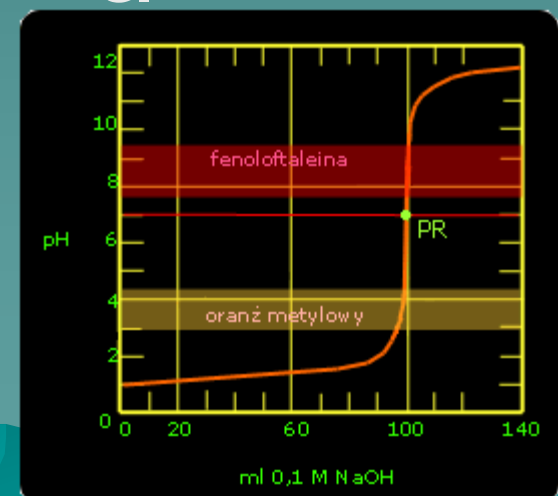
A.



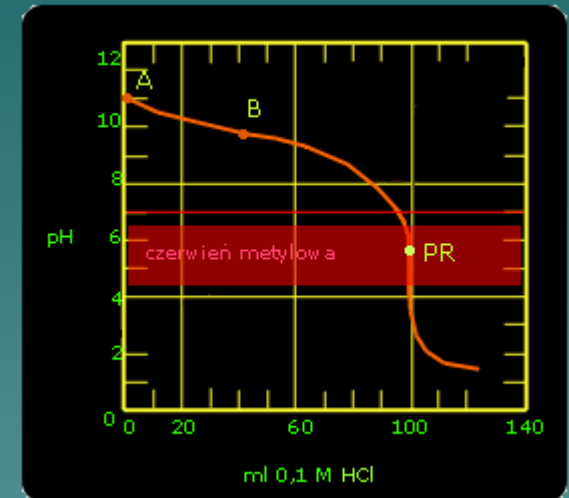
B.



C.



D.

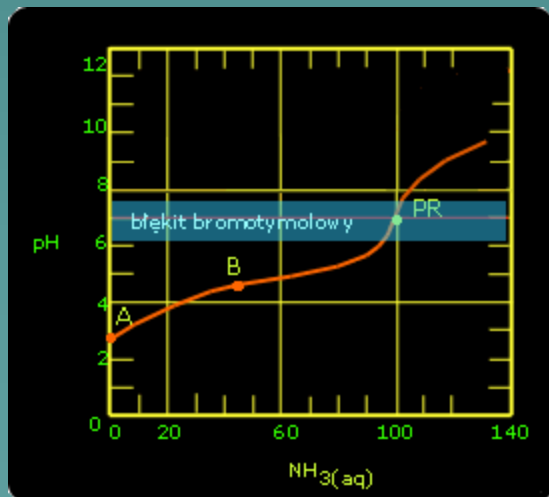


Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

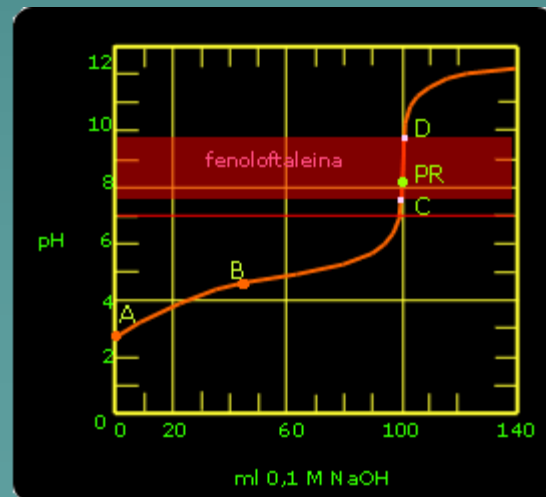
Która z poniższych krzywych miareczkowania odpowiadać może miareczkowaniu:

Kwasu octowego wodorotlenkiem sodu

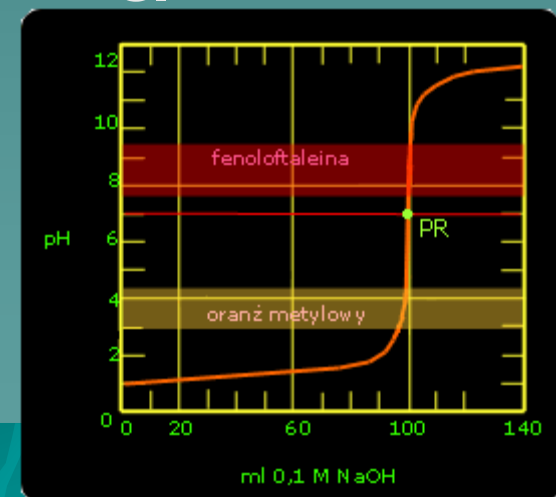
A.



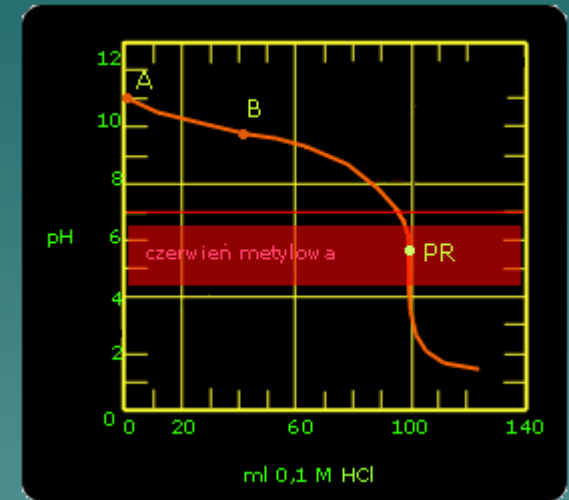
B.



C.



D.

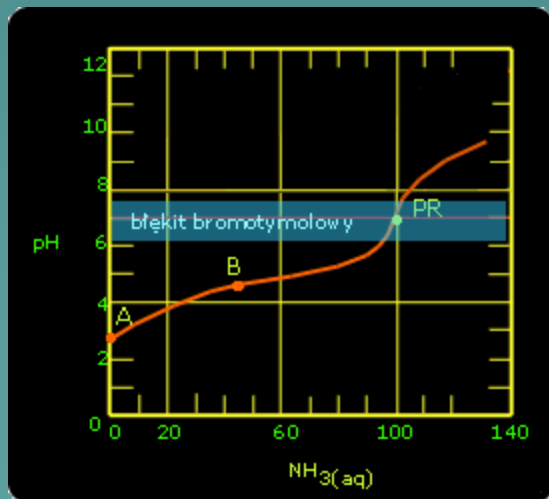


Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

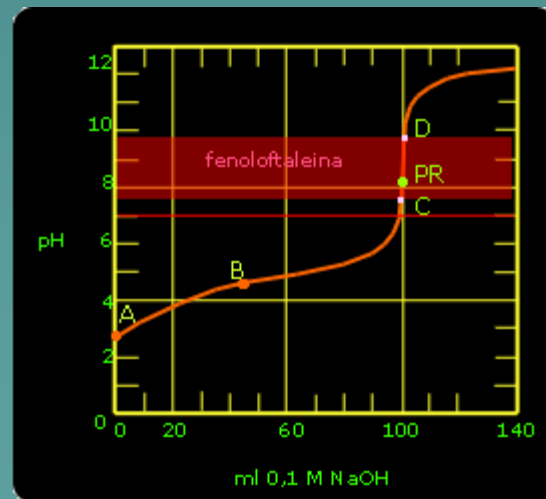
Która z poniższych krzywych miareczkowania odpowiadać może miareczkowaniu:

Kwasu solnego wodorotlenkiem sodu

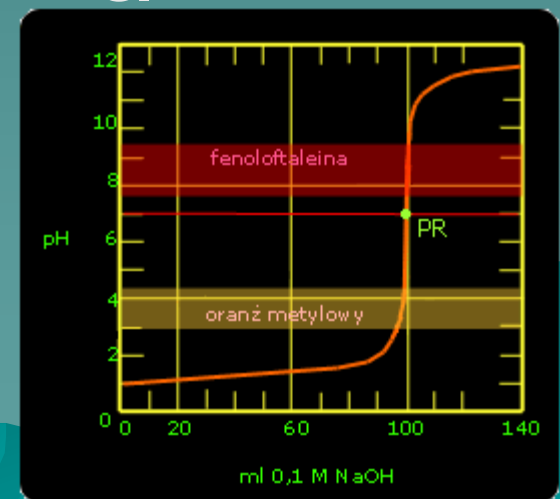
A.



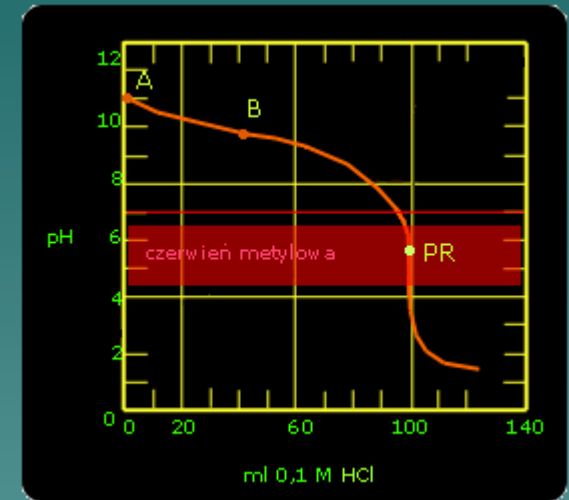
B.



C.



D.

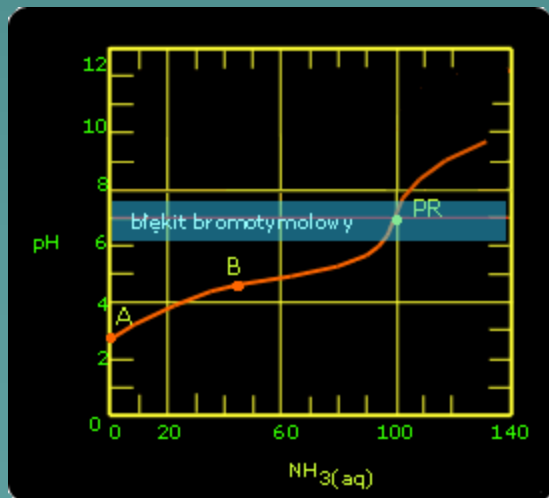


Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

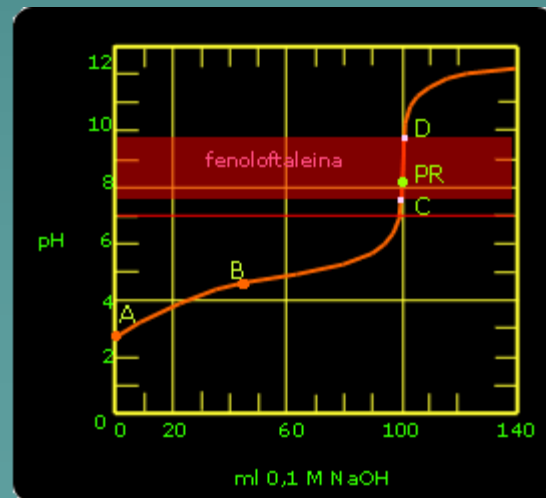
Która z poniższych krzywych miareczkowania odpowiadać może miareczkowaniu:

Wodorotlenku amonowego kwasem solnym

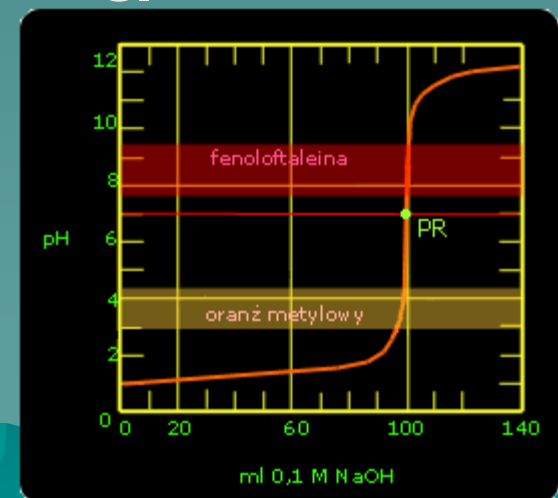
A.



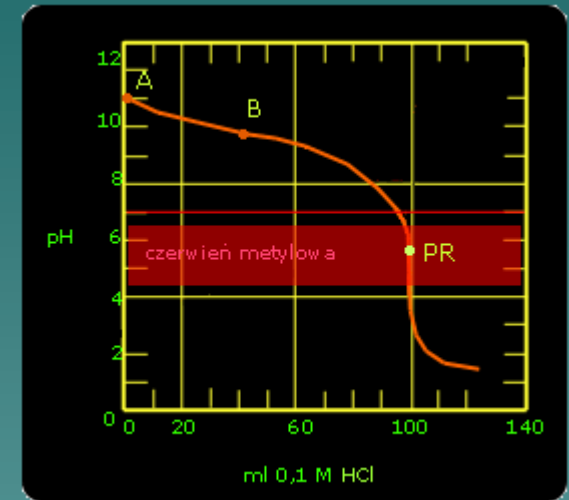
B.



C.

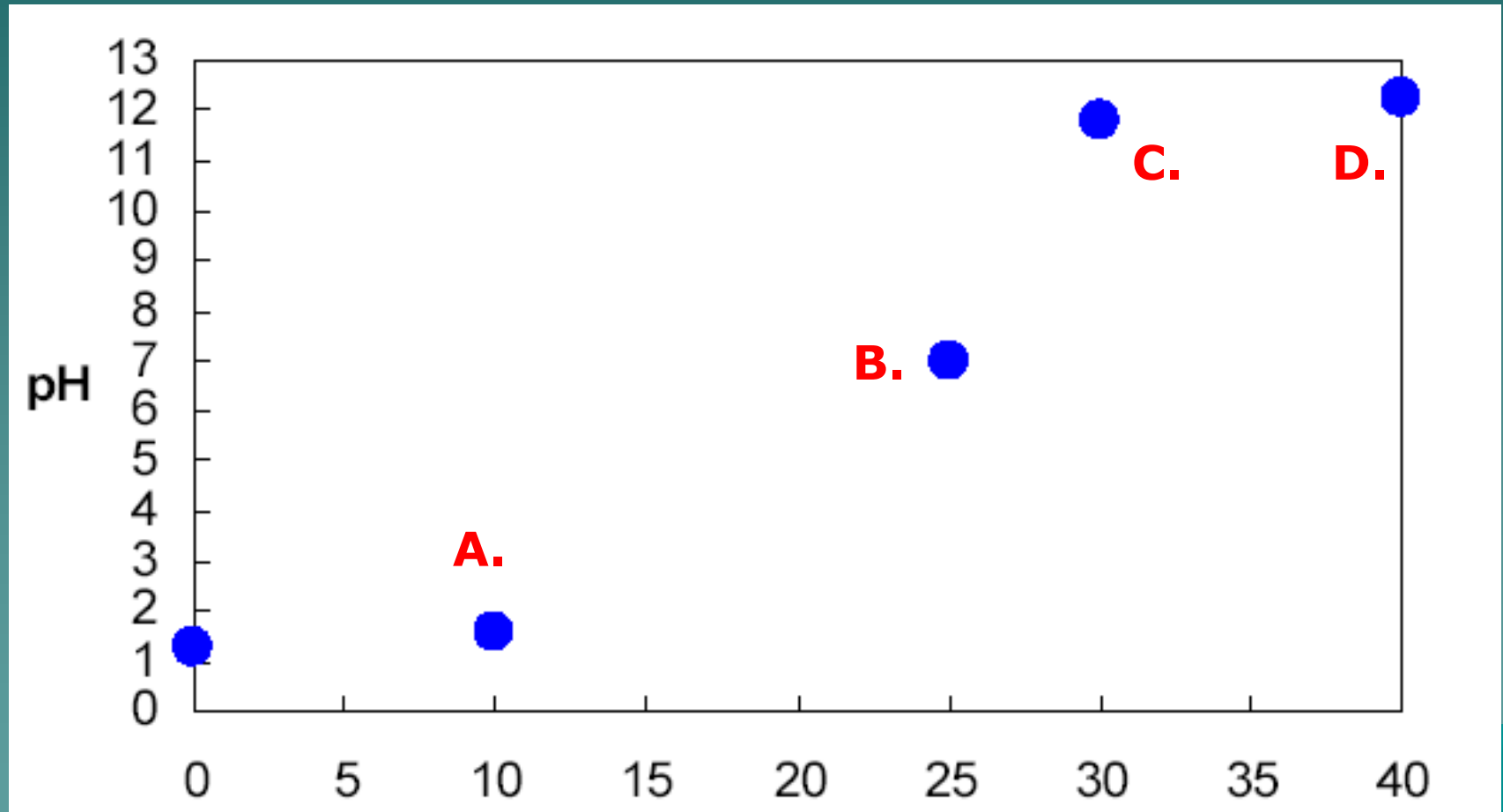


D.



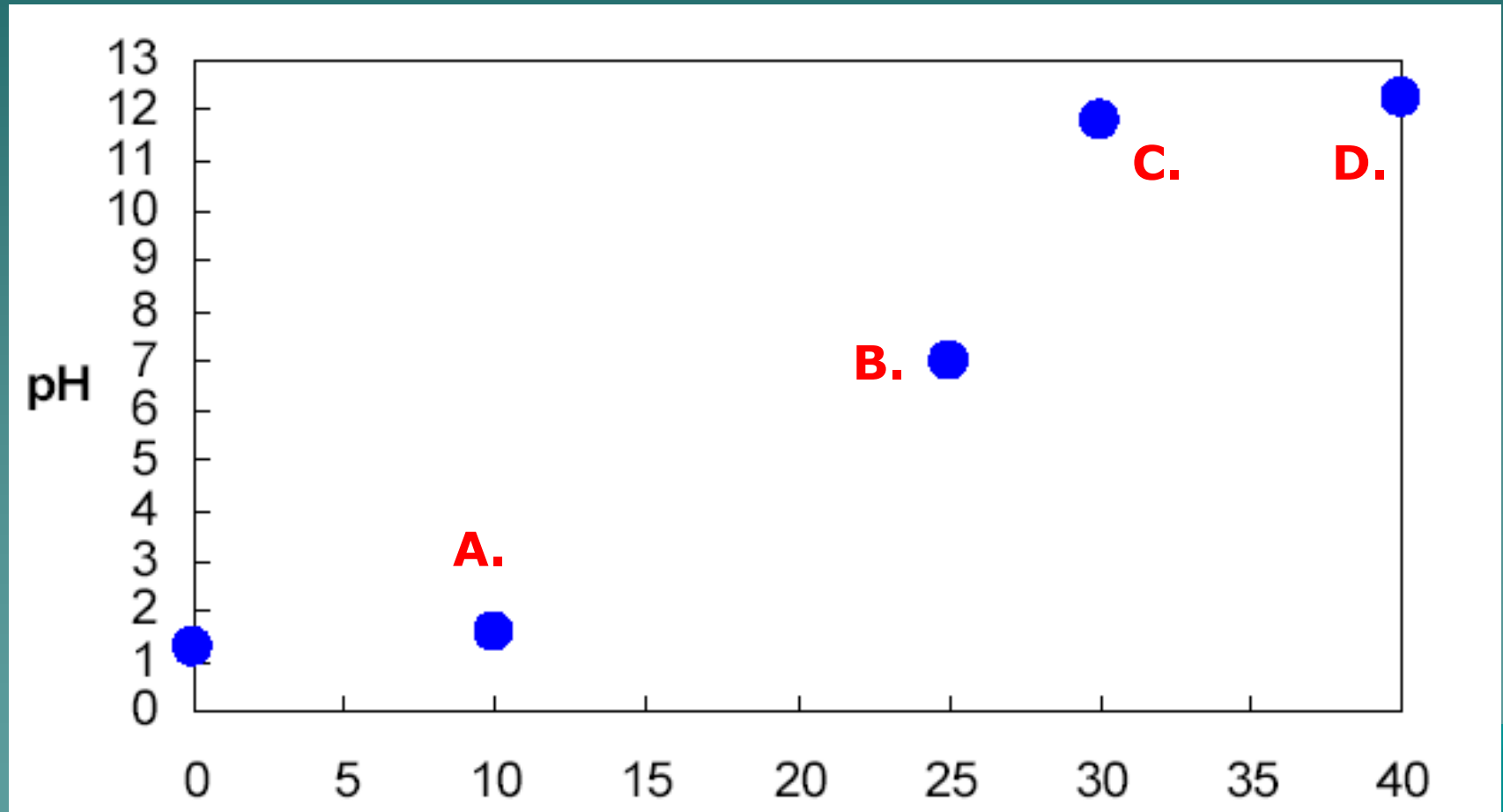
Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Wskaż punkt, odpowiadający zużyciu 10 ml titranta.



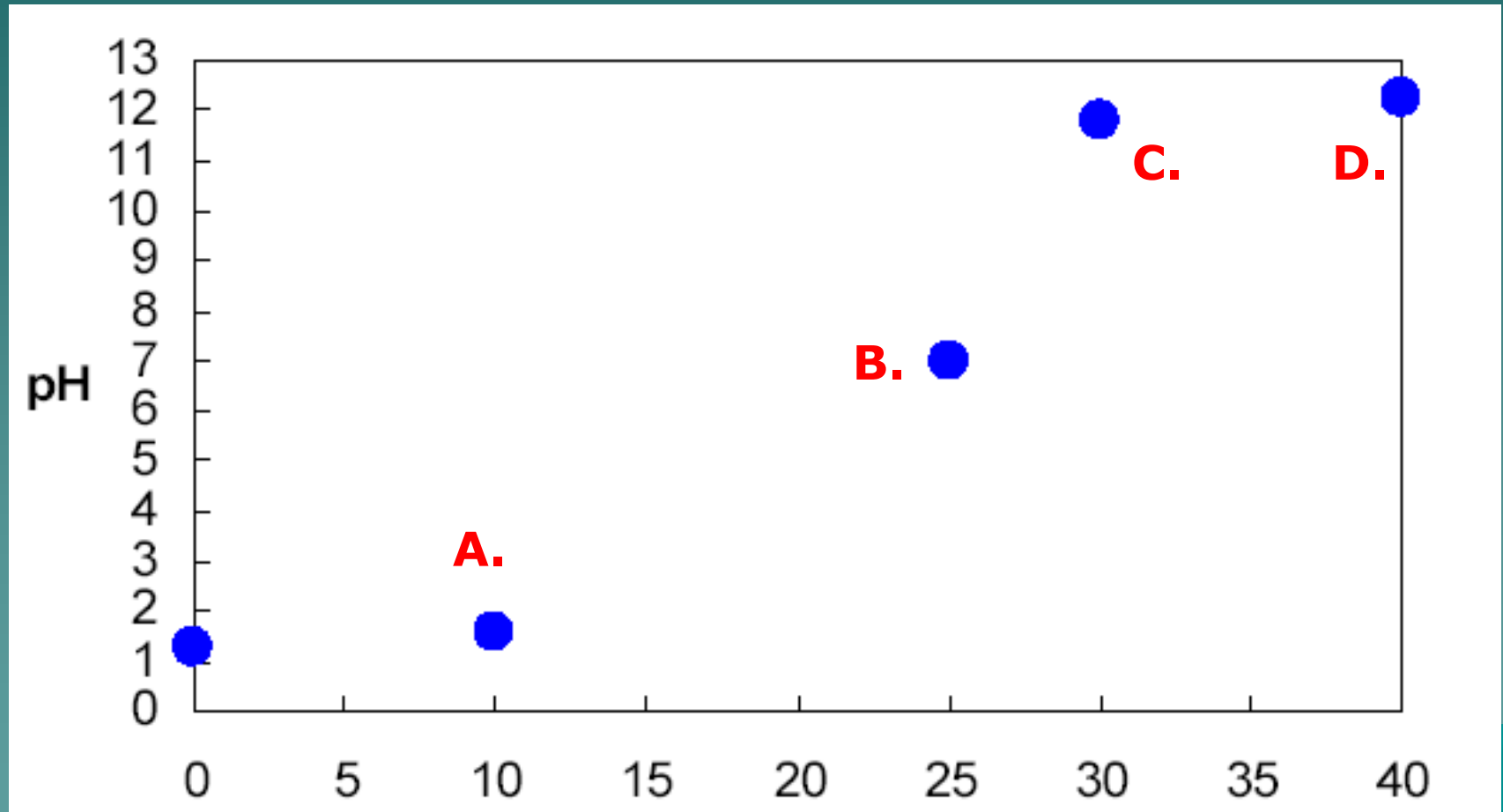
Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Wskaż punkt, odpowiadający zużyciu 25 ml titranta.



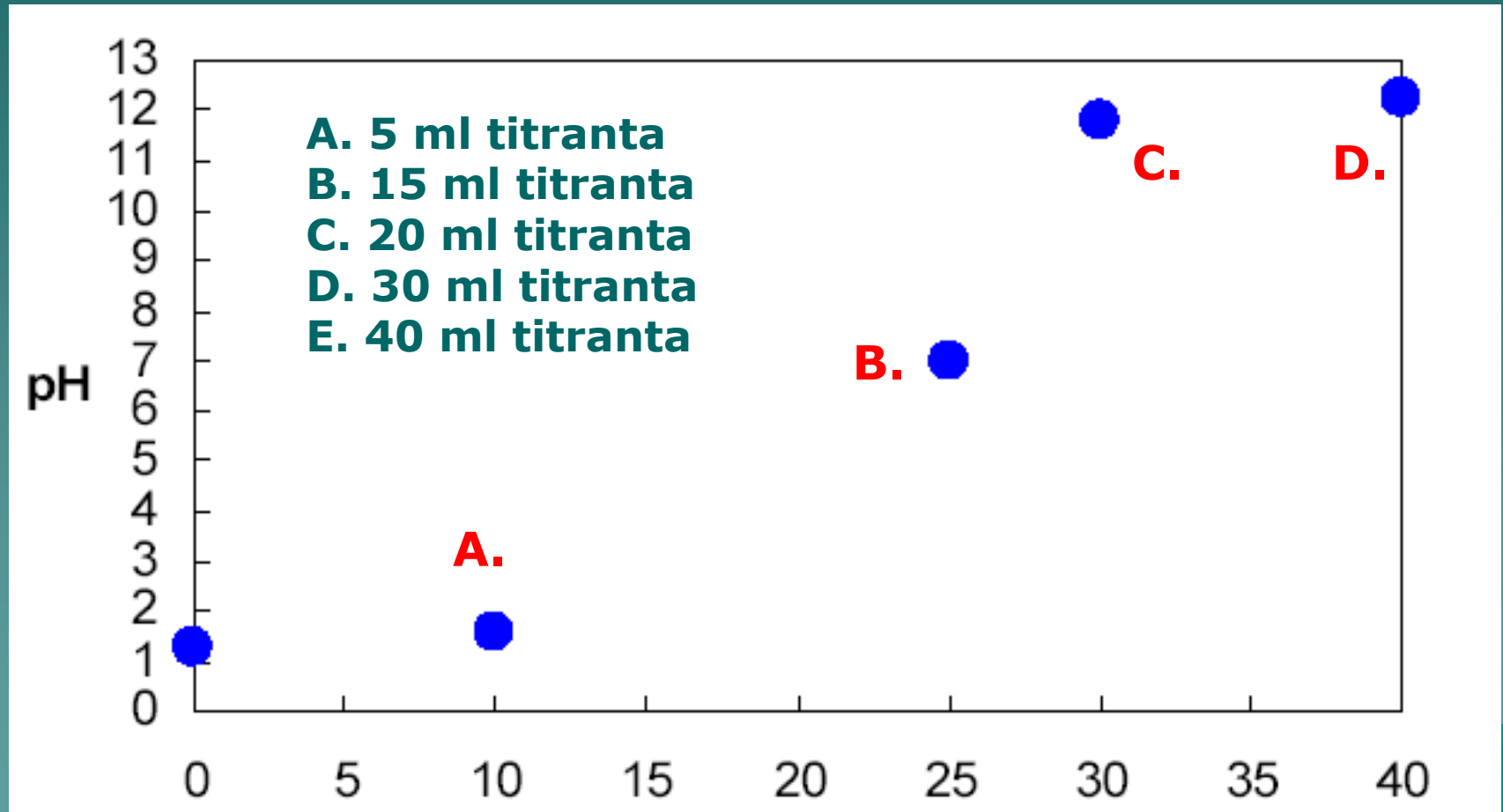
Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Wskaż punkt, odpowiadający zużyciu 30 ml titranta.



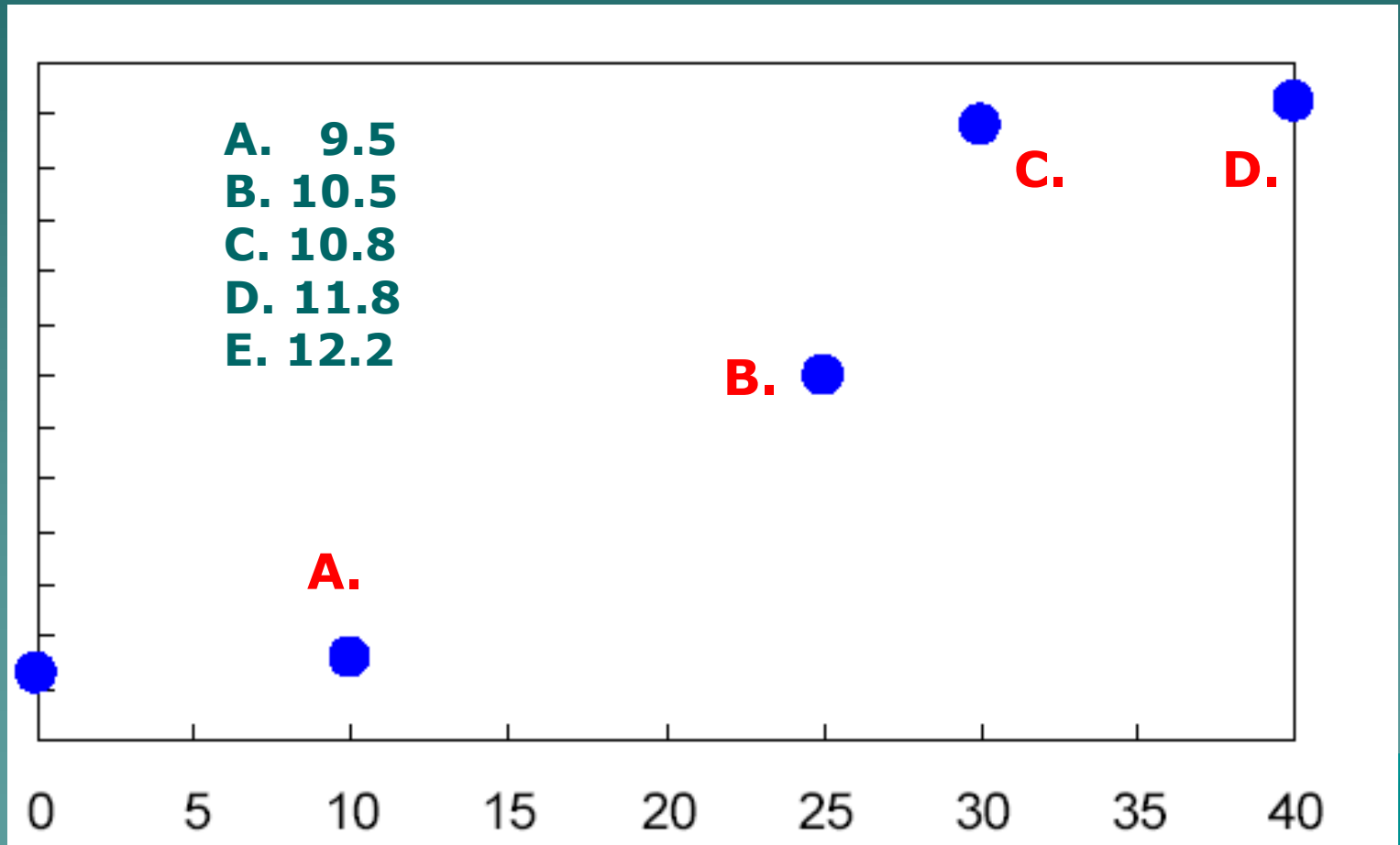
Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Punkt D odpowiada zużyciu:



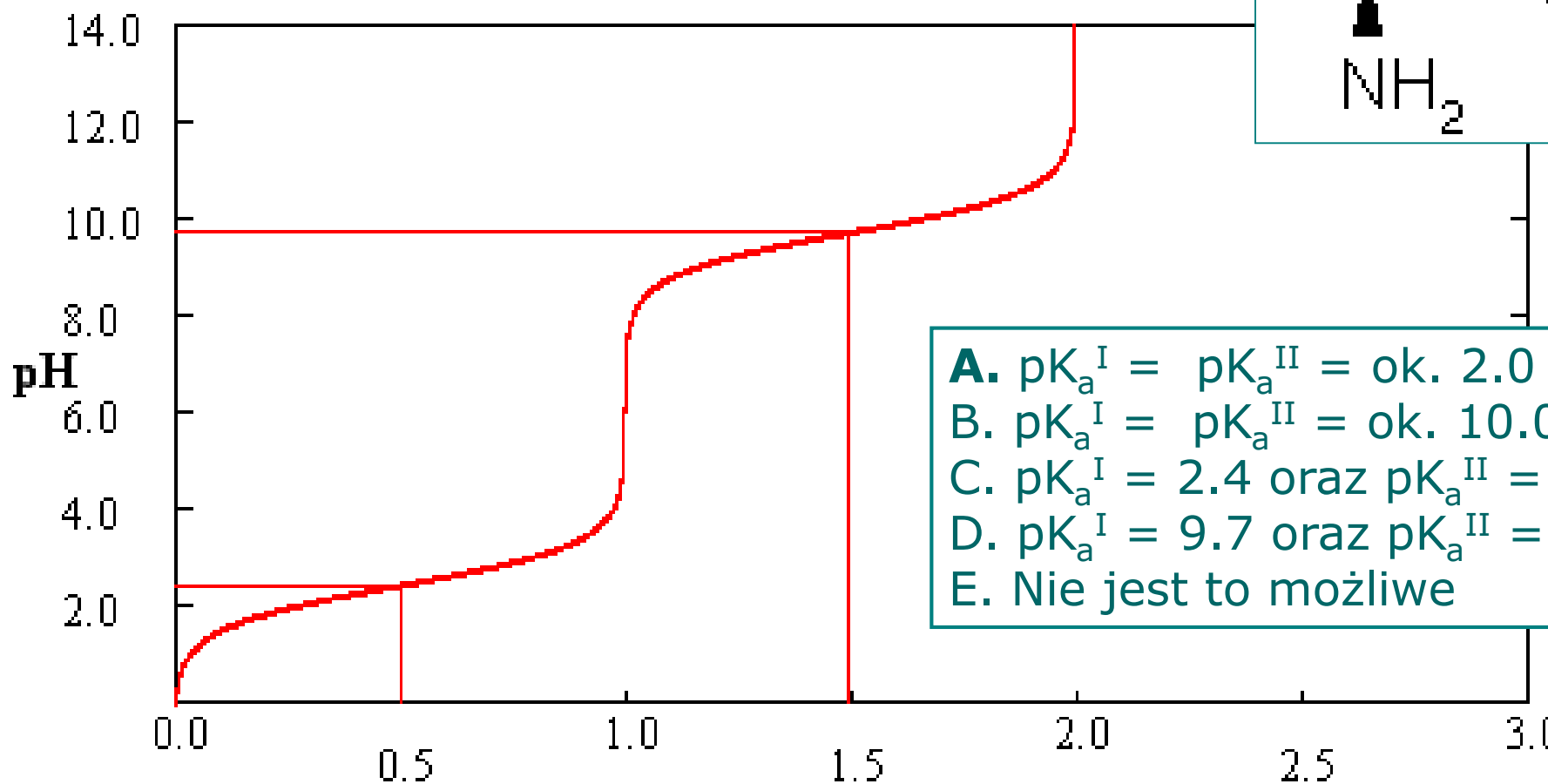
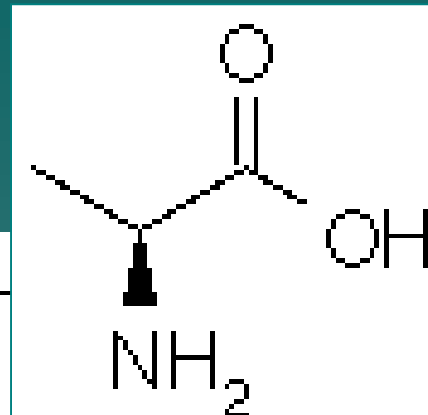
Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Jakiej wartości pH (oś pionowa) odpowiada punkt C?



Analiza ilościowa alkacymetria: pytania i problemy

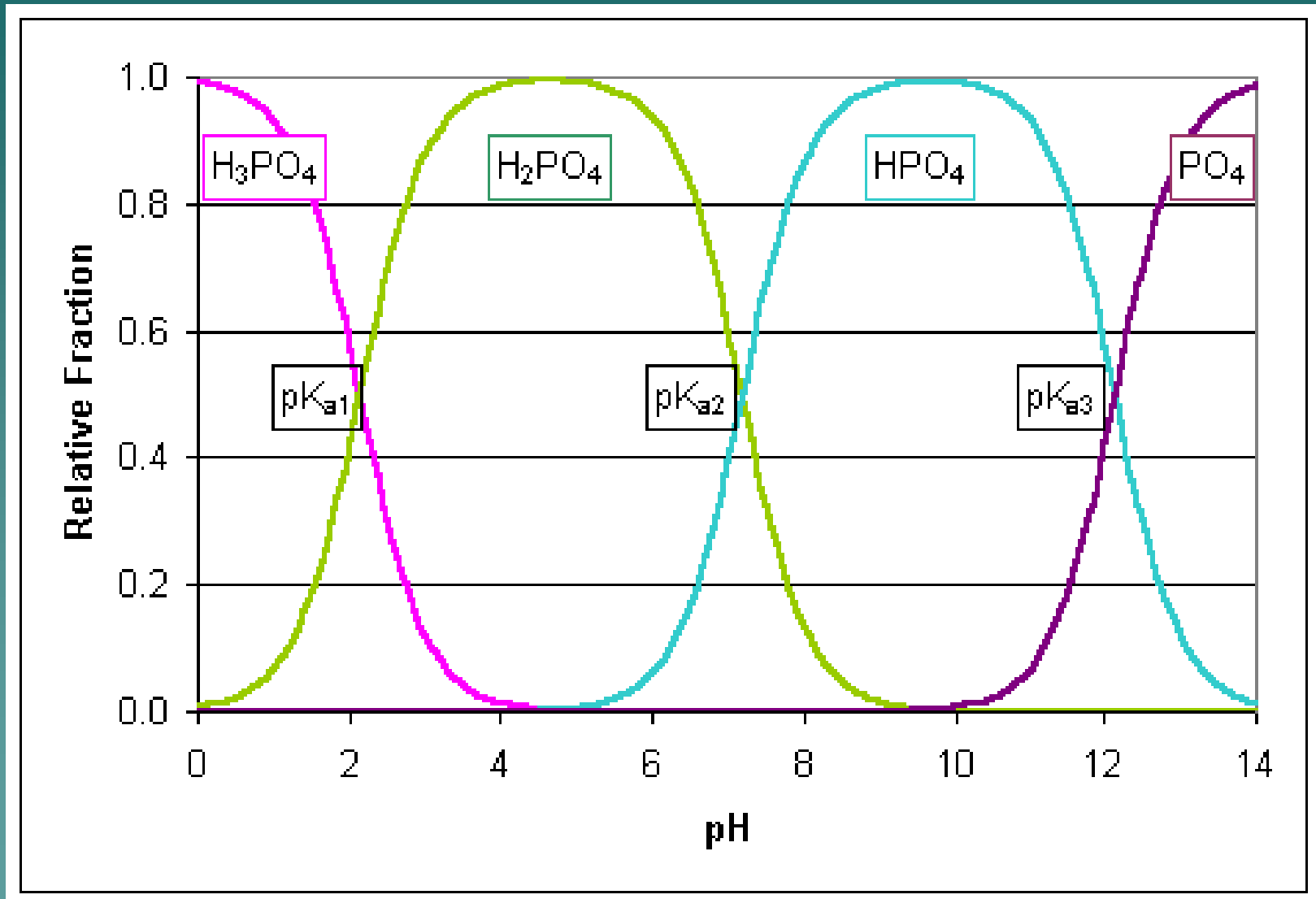
Poniżej przedstawiono krzywą miareczkowania alaniny. Na tej podstawie wyznacz jej wartości pK.



- A. $pK_a^I = pK_a^{II} = \text{ok. } 2.0$
- B. $pK_a^I = pK_a^{II} = \text{ok. } 10.0$
- C. $pK_a^I = 2.4$ oraz $pK_a^{II} = 9.7$
- D. $pK_a^I = 9.7$ oraz $pK_a^{II} = 2.4$
- E. Nie jest to możliwe

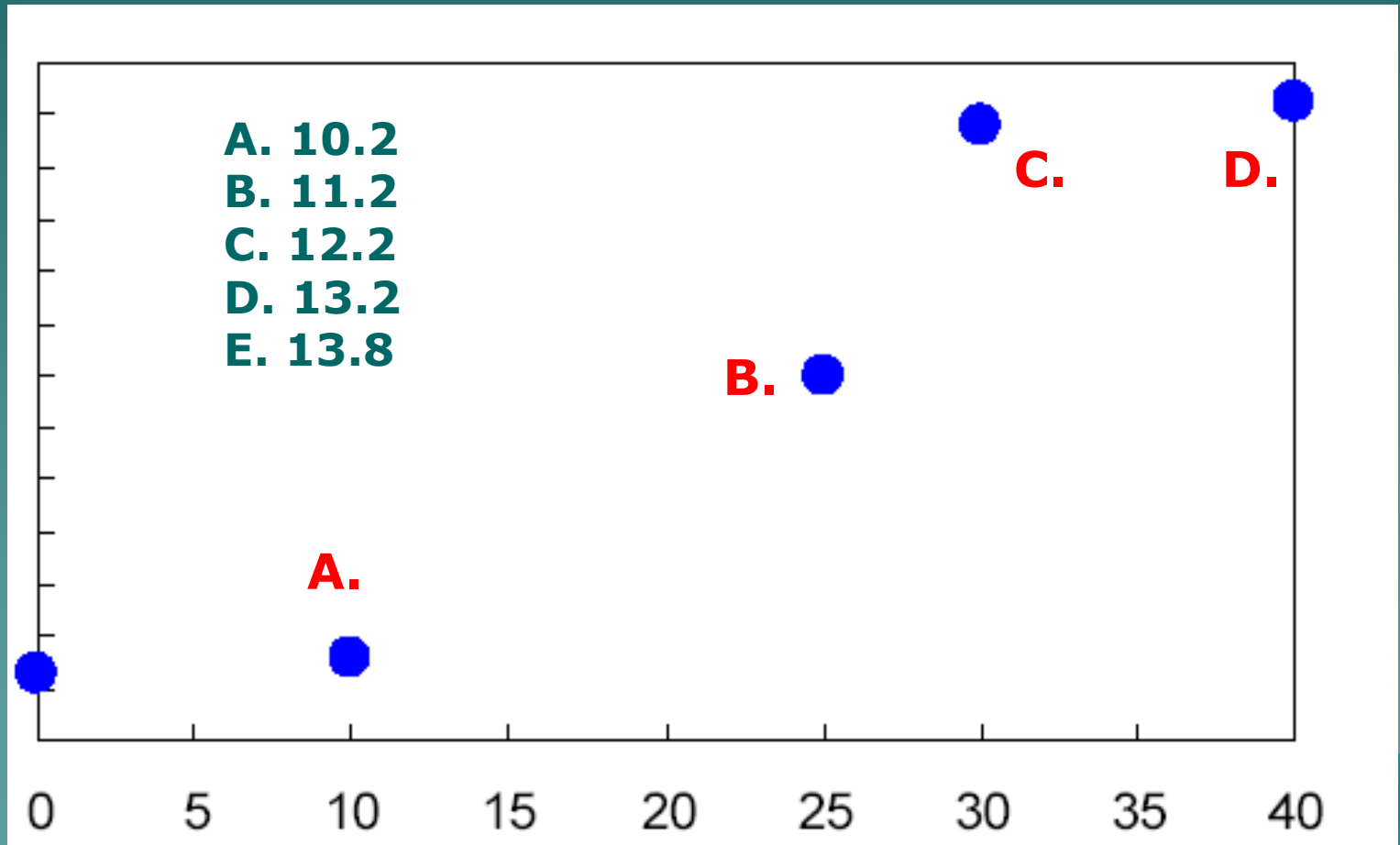
Analiza ilościowa **alkacymetria**: pytania i problemy

Opisz stosowanie różnych wskaźników do oceny oznaczalności produktów częściowej dysocjacji kwasu ortofosforowego.



Analiza ilościowa **alkacymetria: pytania i problemy**

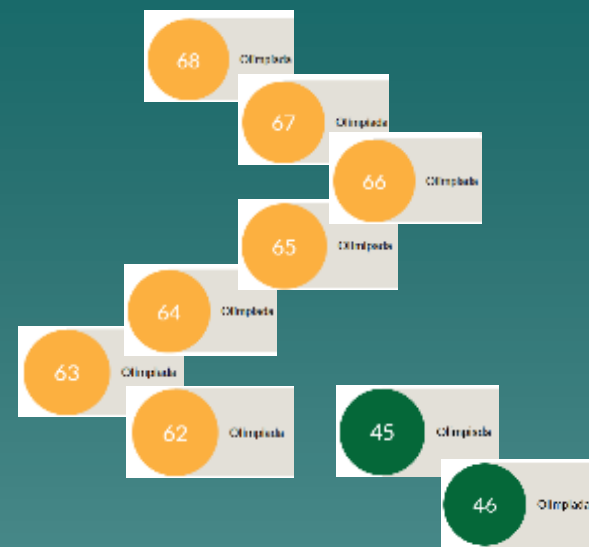
Przeprowadzono miareczkowanie 50 mL 0.05 M HCl za pomocą 0.1M roztworu NaOH. Jakiej wartości pH (oś pionowa) odpowiada punkt D?



PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH

https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-krajowe/

BONUSIK ...



https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/

2020	2019	2018	2017	2016	2015				
Istanbul Turcja	Paryż Francja	Bratysława; Praga Słowacja; Czechy	Nakhon Pathom Tajlandia	Tbilisi Gruzja	Baku Azerbejdżan				
	2014	2013	2012	2011	2010	2009			
	Hanoi Wietnam	Moskwa Rosja	Waszyngton USA	Ankara Turcja	Tokio Japonia	Cambridge Wielka Brytania			
		2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001
		Budapeszt Węgry	Moskwa Rosja	Gyeongsan Korea Południowa	Tajpej Tajwan	Kilonia Niemcy	Ateny Grecja	Groningen Holandia	Bombaj Indie

ZADANIE 1

Otrzymywanie i własności roztworów buforowych

Roztwory buforowe umożliwiające pracę przy stałym określonym pH są bardzo przydatne w pracy laboratoryjnej. Można je otrzymywać wykorzystując różne sposoby.

Przeprowadzając odpowiednie obliczenia zaproponuj dwa sposoby otrzymania 1 dm³ roztworu buforowego o pH = 10 i stężeniu formy kwasowej wynoszącym 0,5 mol/dm³, mając do dyspozycji następujące substancje w postaci stałej: NaHCO₃, NH₄Cl, NaOH oraz wodę. Ilości dodanych substancji (poza wodą) podaj w gramach.

Wielkością określającą zdolności buforujące jest pojemność buforowa, mówiąca ile moli mocnej zasady lub mocnego kwasu należy dodać, aby zmienić pH buforu o jednostkę.

1. Oblicz, ile moli NaOH należy dodać do jednego z zaproponowanych przez Ciebie buforów, aby podwyższyć pH tego buforu z 10 do 11. Ile moli HCl należy dodać, aby obniżyć pH tego samego buforu z 10 do 9? Dlaczego tak obliczone liczby moli są różne? Jakie powinny być zawartości składników buforu, aby takie same ilości kwasu i zasady powodowały zmianę pH o jednostkę (w przypadku kwasu obniżenie, a w przypadku zasady wzrost pH)?

Dla kwasu węglowego: $K_{a1} = 4 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$

Dla jonu NH₄⁺ $K_a = 1,58 \times 10^{-10}$

Masy molowe [g/mol]: H - 1, C - 12, N - 14, O - 16, Na - 23, Cl - 35,5



ROZWIĄZANIE

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Wykorzystując podane odczynniki można utworzyć dwa bufory o pH = 10; jeden zawierający parę kwas/zasada HCO₃⁻/CO₃²⁻ i drugi z parą NH₄⁺/NH₃.

Wzór opisujący pH buforu jest następujący:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(n_x/n_k)$, gdzie n_x i n_k to ilości moli formy zasadowej (CO₃²⁻ lub NH₃) i formy kwasowej (HCO₃⁻ lub NH₄⁺); $\text{p}K_a$ jest ujemną wartością logarytmu stałej dysocjacji kwasowej odpowiednio HCO₃⁻ (K_{a2}) i NH₄⁺.

Pierwszy sposób to rozpuszczenie NaHCO₃, dodanie pewnej ilości NaOH w celu przeprowadzenia części jonów HCO₃⁻ w CO₃²⁻ i dopełnienie wodą.

Podstawiając dane do powyższego równania otrzymujemy:

$10 = 10,3 + \log(n_x/0,5)$; po podstawieniu otrzymujemy $n_x = 0,25$ mola, czyli ilości moli HCO₃⁻ i CO₃²⁻ wynoszą odpowiednio 0,5 mola i 0,25 mola.

Łączna ilość CO₃²⁻ i HCO₃⁻ to 0,25 mola + 0,5 mola = 0,75 mola. Należy więc wprowadzić 0,75 mola NaHCO₃ i dodać 0,25 mola NaOH, aby otrzymać 0,25 mola CO₃²⁻.

Masy molowe NaHCO₃ i NaOH wynoszą odpowiednio 84 i 40 g/mol

Należy użyć: $0,75 \times 84 = 63$ g NaHCO₃, $0,25 \times 40 = 10$ g NaOH i dopełnić roztwór wodą do objętości 1 dm³.

Drugi sposób to rozpuszczenie NH₄Cl, dodanie pewnej ilości NaOH w celu przeprowadzenia części jonów NH₄⁺ w NH₃ i dopełnienie wodą.

Podstawiając dane do równania:

$$10 = 9,8 + \log(n_x/0,5)$$

otrzymujemy $n_x = 0,79$ mola,

czyli ilości moli NH₄⁺ i NH₃ wynoszą odpowiednio 0,5 mola i 0,79 mola.

Łączna ilość NH₄⁺ i NH₃ to 0,5 + 0,79 mola = 1,29 mola. Należy więc wprowadzić 1,29 mola NH₄Cl i dodać 0,79 mola NaOH, aby otrzymać 0,79 mola NH₃.

Masa molowa NH₄Cl wynosi 53,5 g/mol

Należy użyć: $1,29 \times 53,5 = 69$ g NH₄Cl, $0,79 \times 40 = 31,6$ g NaOH i dopełnić roztwór wodą do objętości 1 dm³.

2. Ilość moli dodanej zasady oznaczmy jako x , ilość dodanego kwasu oznaczamy jako y . Wówczas dla buforu HCO₃⁻/CO₃²⁻ po dodaniu zasady:

$$11 = 10,3 + \log \left[\frac{(0,25 + x)}{(0,5 - x)} \right]$$

Po rozwiązaniu $x = 0,375$ mola

$$\text{Po dodaniu kwasu: } 9 = 10,3 + \log \left[\frac{(0,25 - y)}{(0,5 + y)} \right]$$

Po rozwiązaniu $y = 0,214$ mola.

Dla buforu NH₄⁺/NH₃ po dodaniu zasady:

$$11 = 9,8 + \log \left[\frac{(0,79 + x)}{(0,5 - x)} \right]$$

Po rozwiązaniu $x = 0,424$ mola

$$\text{Po dodaniu kwasu: } 9 = 9,8 + \log \left[\frac{(0,79 - y)}{(0,5 + y)} \right]$$

Po rozwiązaniu $y = 0,614$ mola.

Różnica między x i y wynika z różnych ilości formy kwasowej i zasadowej buforu. Wartości x i y byłyby równe, gdyby ilości n_k i n_x też były równe. Wówczas pojemność buforowa jest największa. Dla buforu węglanowego podwyższanie pH z 10 do 11 powoduje przejście pH przez wartość 10,3, kiedy ilości formy kwasowej i zasadowej są równe i pojemność buforowa największa. Dlatego wartość x jest większa niż y . Dla buforu amonowego jest odwrotnie, obniżenie pH z 10 do 9 powoduje przejście przez wartość 9,8, kiedy ilości formy kwasowej i zasadowej są równe i pojemność buforowa największa. Z tego powodu wartość y jest większa od x .