

Analiza ilościowa. Alkacymetria

Opracowanie: dr inż. Przemysław Krawczyk

Analiza miareczkowa (objętościowa) polega na oznaczaniu składnika w badanym roztworze za pomocą roztworu odczynnika (titranta) o znanym stężeniu (mianie), odmierzanego dokładnie za pomocą biurety. Dodawanie odczynnika z biurety do naczynia z badanym roztworem nazywa się **miareczkowaniem**. Roztwory o znanym stężeniu używane do miareczkowania nazywa się **roztworami mianowanymi (standardowymi)**, a ich stężenie wyraża się zawsze molowością, czyli ilością moli znajdującą się w 1 dm³ roztworu (mol*dm⁻³ lub M).

W analizie miareczkowej można wykorzystywać tylko reakcje spełniające poniższe warunki:

- o pomiędzy odczynnikiem miareczkującym a substancją oznaczaną reakcja musi przebiegać stechiometrycznie i praktycznie nieodwracalnie;
- o reakcja musi zachodzić bardzo szybko;
- o punkt równoważnikowy reakcji można wyznaczyć z dostateczną dokładnością;
- o powstaje produkt dostatecznie trwały w warunkach reakcji.

Metody objętościowe posiadają kilka zalet w stosunku do metod wagowych, przede wszystkim są znacznie szybsze i prostsze w wykonaniu (nie wymagają strącenia, sączenia, przemywania). Pozwalają na oznaczenie substancji występującej w badanym roztworze w zakresie 10⁻³ - 10⁻¹ g, ustępując nieco dokładnościom metodom wagowym (błąd względny w analizie objętościowej wynosi 0,1 - 0,2 %). Dokładność metod miareczkowych zależy głównie od dokładności nastawienia miana roztworu miareczkującego, dokładności odczytania poziomu cieczy w biurecie lub w pipecie (podczas odmierzania badanego roztworu), od określenia współmierności naczyń miarowych i od właściwego doboru wskaźnika punktu równoważnikowego reakcji.

Metody miareczkowe, a także ich nazwy, opierają się głównie na czterech podstawowych typach reakcji chemicznych:

- o kwasu z zasadą – **alkacymetria** (alkalimetria i acydymetria);
- o kompleksowania – **kompleksometria**;
- o strącania osadów trudno rozpuszczalnych – **analiza strąceniowa**;
- o redukcji i utleniania (oksydacji) – **redoksometria**.

Reakcje przebiegają przede wszystkim w środowisku wodnym, a miareczkowanie ma na celu ustalenie **punktu równoważnikowego (PR)** reakcji. Należy więc znaleźć sposób, pozwalający łatwo wyznaczyć punkt, w którym cały oznaczany składnik przereagował z roztworem miareczkującym ilościowo (stechiometrycznie), aby zakończyć miareczkowanie i odczytać na biurecie objętość titranta. Istnieje kilka sposobów wyznaczania wspomnianego punktu, na przykład poprzez zastosowanie wskaźników. Taki punkt wyznaczony nazywa się **punktem końcowym (PK)** miareczkowania. Miareczkowanie jest przeprowadzone prawidłowo wtedy, gdy PK = PR, wówczas podczas oznaczenia nie popełnia się błędów. W praktyce PR nie koniecznie zbiega się z PK miareczkowania, wskaźnik nie zawsze zmienia swoje zabarwienie dokładnie w chwili, kiedy do badanego roztworu została dodana równoważna ilość mianowanego roztworu i to właśnie stanowi błąd oznaczenia.

W zależności od sposobu przeprowadzenia miareczkowania wyróżnia się trzy typy miareczkowań: miareczkowanie bezpośrednie, miareczkowanie pośrednie oraz miareczkowanie odwrotne.

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej wykorzystującym reakcje miareczkowania związane z pobraniem lub oddaniem protonu. Reagują ze sobą kwasy i zasady (w pojęciu Brønsteda – Lowry'ego). Reakcje te nazywa się **reakcjami zobojętniania**, przy czym należy zwrócić uwagę, że w pojęciu reakcja zobojętniania kryje się chęć uzyskania środowiska obojętnego. Alkacymetria dzieli się na **alkalimetrię**, tzn. oznaczanie w roztworze zawartości kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasady oraz **acydymetrię**, tzn. oznaczanie zasad zawartych w badanym roztworze za pomocą mianowanego roztworu kwasu. Metody alkacymetryczne stosuje się szeroko do oznaczania kwasów i zasad zarówno nieorganicznych, jak i organicznych. Są to metody bardzo szybkie i proste w wykonaniu.

Alkacymetrycznie można oznaczyć także substancje reagujące podobnie jak kwasy lub zasady, a więc sole słabych kwasów i mocnych zasad lub sole mocnych kwasów i słabych zasad. *We wszystkich przypadkach miareczkowania alkacymetrycznego odczynnikiem miareczkującym (titrantem) jest zawsze roztwór mocnej zasady lub mocnego kwasu.* W praktyce analitycznej nie stosuje się miareczkowania roztworami słabych kwasów lub zasad, ze względu bowiem na ich mały stopień dysocjacji dokładność oznaczenia byłaby niska.

Wskaźnik (nazywany czasem indykatorem) to substancja, której obecność w roztworze pozwala ustalić punkt końcowy miareczkowania. Wskaźniki pH używane w alkacymetrii są substancjami organicznymi zmieniającymi swoją barwę w zależności od stężenia jonów hydroniowych. Wskaźniki te mogą być

substancjami dwubarwnymi, zmieniającymi swoje zabarwienie przy kreślonym pH (np. oranż metylowy) lub jednobarwnymi, zabarwiającymi się lub odbarwiającymi przy zmianie pH (np. fenoloftaleina). Istnieją różne teorie wyjaśniające zmiany zabarwienia wskaźników. Największe znaczenie dla chemii analitycznej mają dwie teorie: **Ostawalda** oraz **Hantzsch – Schafera**.

Zakresy zmiany barwy wybranych wskaźników alkacymetrycznych

Wskaźnik stężenie [%] roztwór: wodny – W alkoholowy – A	Stała dysocjacji	Zakres pH	Barwy skrajne	
Błękit tymolowy [0,1%], W	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,2 – 2,8	czerwona	żółta
Żółcień metylowa [0,1%], A		2,9 – 4,0	czerwona	żółta
Błękit bromofenolowy [0,1%], A	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,0 – 4,6	żółta	niebiesko – fioletowa
Oranż metylowy [0,1%], W	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,1 – 4,4	czerwono – pomarańczowa	żółta
Zieleń bromokrezolowa [0,1%], W	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3,8 – 5,4	żółta	niebieska
Czerwień metylowa [0,1%], A	$9,0 \cdot 10^{-5}$	4,2 – 6,2	czerwona	żółta
Lakmus [0,1%], W	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,0 – 8,0	czerwona	niebieska
Czerwień fenolowa [0,1%], A	$1,4 \cdot 10^{-8}$	6,8 – 8,4	żółta	czerwona
Fenoloftaleina [0,1%], A	$8,0 \cdot 10^{-10}$	8,1 – 10,0	bezbarna	malinowo – czerwona

Poprawnie dobrany wskaźnik do reakcji zobojętniania powinien zmieniać swoje zabarwienie dokładnie w punkcie równoważnikowym, tj. w punkcie, w którym kwas (zasada) zobojętnił zasadę (kwas) w 100%. W praktyce jest to jednak prawie niemożliwe, dlatego też znajomość **krzywych miareczkowania** pozwala na przewidywanie przebiegu reakcji i dobór wskaźnika tak, aby zmiana zabarwienia następowała najbliżej punktu równoważnikowego, tj. wtedy gdy na krzywej miareczkowania występuje skok pH. Błędy powstałe w tym przypadku nie powinny przekraczać 0,1%. Krzywe miareczkowania w alkacymetrii są wykreślane jako zależność pH od stopnia zobojętnienia roztworu lub od ilości (cm³) dodanego mianowanego roztworu miareczkującego.

Obowiązujący zakres materiału:

- 1) Zasady analizy miareczkowej;
- 2) Klasyfikacja metod miareczkowych;
- 3) Punkt równoważnikowy i jego wskaźniki;
- 4) Roztwory mianowane, współmierność kolby z pipetą;
- 5) Wskaźniki stosowane w alkacymetrii;
- 6) Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego;
- 7) Nastawianie miana kwasu solnego na węglan sodu;
- 8) Miareczkowanie kwasu zasadą – rodzaje (oznaczanie kwasu siarkowego);
- 9) Inne przykłady oznaczeń alkacymetrycznych;
- 10) Miareczkowe metody wytrąceniowe. Przykłady oznaczeń.
- 11) Obliczenia rachunkowe w analizie miareczkowej.

Literatura zalecana:

Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T. 1-2, PWN W-wa, 2001.
Lipiec T., Szmaj Z.S., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, W-wa 1988.

Pytania kontrolne:

1. Wyjaśnij pojęcia: alkacymetria, substancja podstawowa (cechy, przykłady), punkt równoważnikowy, titrant;
2. Jakie substancje podstawowe wykorzystuje się do nastawiania miana HCl;
3. Jakie wskaźniki wykorzystujemy w alkacymetrii (nazwy, przeznaczeni, zakres pH, barwy);
4. Podaj krzywe miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, słabego kwasu mocną zasadą, słabej zasady mocnym kwasem, mocnej zasady mocnym kwasem. Podaj PR, zakresy pH, wnioski analityczne.

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z podstawowymi zasadami miareczkowania – doбором sprzętu, wskaźników w zależności od typu miareczkowania i rodzaju oznaczanej substancji oraz reakcjami związanymi z pobieraniem lub oddawaniem protonu – alkacymetrią i związanymi z tym działem obliczeniami

Sprzęt laboratoryjny: biureta, pipety, probówki, bagietka, kolby miarowe, erlenmayerki.

Odczynniki: kwas solny, węglan sodu, kwas siarkowy, wodorotlenek sodu, oranż metylowy, fenoloftaleina.

Wykonanie :

1) Nastawianie miana kwasu solnego na węglan sodu:

W butli miarowej przygotuj roztwór kwasu solnego o stężeniu ok. 0,1 M. Następnie odważ, z dokładnością do 0,0001g, odważkę Na_2CO_3 (masa odważki powinna mieścić się między 0,0950 a 0,1100 g), przenieś ilościowo do kolby stożkowej na 250 ml i rozpuść w około 100 ml wody destylowanej. Dodaj kilka kropli oranżu metylowego i miareczkuj przygotowanym roztworem kwasu solnego do zmiany zabarwienia z żółtego na pomarańczowe. Oznaczenie powtórz 3 razy

2) Oznaczanie Na_2CO_3 obok NaOH metodą Wardera

UWAGA: w ćwiczeniu tym titrantem jest roztwór kwasu solnego, którego miano zostało wyznaczone w doświadczeniu 1

Z kolby miarowej na 100ml pobierz za pomocą pipety 20 cm³ badanego roztworu NaOH i przenieś do kolby stożkowej o pojemności 250 ml, dodaj kilka kropli fenoloftaleiny i miareczkuj mianowanym roztworem kwasu solnego do odbarwienia roztworu. Następnie do tej samej próby dodaj kilka kropli oranżu metylowego i dalej miareczkuj tym samym kwasem do zmiany żółtej barwy na pomarańczową.

Doświadczenie przeprowadź 3 razy

Opracowanie wyników:

1. Odpowiedz na pytania kontrolne.
2. Oblicz miano kwasu solnego z ilości odważonego węglanu i objętości zużytego HCl.
3. Oblicz błąd względny i bezwzględny przeprowadzonego oznaczenia.
4. Oblicz ilość w gramach NaOH i Na_2CO_3 oraz stężenie NaOH.
5. Oblicz błąd względny i bezwzględny przeprowadzonego oznaczenia.
6. Jakie wskaźniki stosuje się w przypadku oznaczania miana kwasu siarkowego i jakie zmiany barwy obserwujemy?
7. Jak w sposób pośredni można oznaczyć alkalitycznie siarczany rozpuszczalne w wodzie?