

**ANALIZA MIARECZKOWA. ALKACYMERIA**

**I. Wiadomości ogólne**

Analiza miareczkowa jest jedną z ważniejszych metod analizy ilościowej. Metody analizy miareczkowej polegają na oznaczeniu ilości substancji w roztworze lub stężenia tego roztworu za pomocą odczynnika o dokładnie znanym stężeniu. Czynność dodawania niewielkich porcji roztworu odczynnika o znanym stężeniu z kalibrowanej biurety do naczynia z roztworem oznaczanym nazywamy miareczkowaniem.

Analizę miareczkową wykonuje się przeważnie po przeprowadzeniu badanej substancji do wodnego roztworu. Podczas miareczkowania zachodzą więc głównie reakcje jonowe, przebiegające z dużą szybkością. Typowymi reakcjami stosowanymi w analizie miareczkowej są: a) reakcje zobojętnienia, b) reakcje oksydacyjno-redukcyjne, c) reakcje wytrącania osadów i d) reakcje tworzenia związków kompleksowych.

Zawartość oznaczanej substancji oblicza się na podstawie zmierzonej objętości zużytego roztworu mianowanego w punkcie równoważnikowym. **Punkt równoważnikowy PR** reakcji jest to moment, w którym doprowadzona ilość odczynnika miareczkującego jest równoważna chemicznie ilości składnika oznaczanego. W celu określenia punktu równoważnikowego reakcji stosuje się metody wizualne i instrumentalne. **Metody wizualne** polegają na wzrokowym określeniu punktu równoważnikowego na podstawie obserwacji barwy wskaźników (tzw. indykatorów), wprowadzanych do miareczkowanego roztworu. Wskaźnikiem jest najczęściej substancja zmieniająca barwę w chwili zakończenia reakcji między roztworem miareczkowanym a roztworem mianowanym. W metodach alkacymetrycznych stosuje się wskaźniki, których zmiana barwy zależy od pH roztworu. W redoksymetrii zmiana barwy wskaźnika jest związana z potencjałem oksydacyjno - redukcyjnym układu.

W metodach instrumentalnych punkt równoważnikowy reakcji można określić przeważnie za pomocą dwóch technik:

**potencjometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian różnicy potencjału elektrody wskaźnikowej w czasie miareczkowania

**konduktometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian przewodnictwa elektrycznego roztworu miareczkowanego.

## 2. Alkacymetria

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej, obejmującym :

**alkalimetrię** - oznaczanie w roztworze zawartości kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasady.

**acydometrię** - oznaczanie w roztworze zawartości zasad za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu.

Metody alkacymetryczne nazywa się metodami zobojętnienia, ponieważ oparte są na reakcji zobojętniania, czyli reakcji łączenia jonów  $H^+$  (z kwasu) i  $OH^-$  (z zasady) na słabo zdysocjowane cząsteczki wody :  $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ . Punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego można określić wizualnie na podstawie zmiany barwy wskaźnika lub potencjometrycznie przez pomiar pH roztworu miareczkowanego.

### 2.1 Wskaźniki alkacymetryczne

Wskaźnikami alkacymetrycznymi są pewne barwniki organiczne zmieniające barwę zależnie od pH roztworu, w którym się znajdują. Na ogół są to związki o charakterze słabych kwasów (HInd) lub słabych zasad (IndOH), których niezdisocjowane cząsteczki mają inną barwę niż ich aniony czy kationy. Wskaźniki pH przygotowuje się w postaci roztworów wodnych lub alkoholowych oraz w postaci papierków wskaźnikowych. Przykłady najczęściej stosowanych wskaźników alkacymetrycznych oraz zakres zmian ich barwy zawiera tabela 1.

Tabela 1

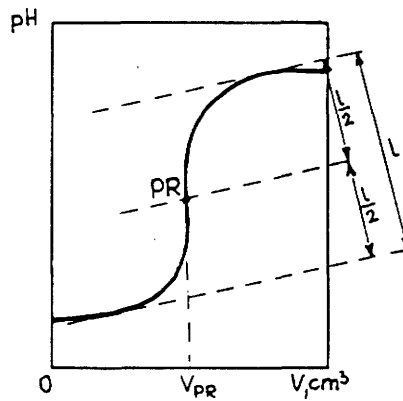
Wskaźnik	Barwa w roztworze		Zmiana barwy w zakresie pH
	kwaśnym	zasadowym	
Oranż metylowy	czerwona	pomarańczowa	3,1-4,4
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2-6,3
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	6,2-7,6
Fenoloftaleina	bezbarwna	malinowa	8,3-10,0

## 2.2 Miareczkowanie potencjometryczne

Zasadniczy układ potencjometryczny składa się z dwóch elektrod: wskaźnikowej o potencjale zależnym od stężenia oznaczanego jonu i elektrody porównawczej o stałym potencjale w warunkach prowadzenia pomiaru. Powszechnie stosowaną elektrodą wskaźnikową jest elektroda szklana. Wygodne w użyciu zarówno w pomiarach laboratoryjnych jak i przemysłowych są elektrody kombinowane, zbudowane ze szklanej elektrody wskaźnikowej i chlorosrebrowej elektrody porównawczej, umieszczonych w jednej oprawie.

Miareczkowanie potencjometryczne polega na mierzeniu za pomocą czułego przyrządu różnicy potencjałów (lub zmiany pH badanego roztworu) między elektrodą wskaźnikową a elektrodą odniesienia w trakcie stopniowego dodawania roztworu miareczkującego. Dopóki stężenie jonów w roztworze zmienia się powoli, zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej są niewielkie. Dopiero w pobliżu punktu równoważnikowego pojawia się gwałtowny skok potencjału.

Obrazem zmian zachodzących w roztworze podczas miareczkowania jest krzywa miareczkowania. Stanowi ona wykres w układzie współrzędnych prostokątnych, na którym na osi odciętych nanosi się objętość roztworu miareczkującego a na osi rzędnych stężenie oznaczanych jonów (np. jonów wodorowych lub pH roztworu). Przykładową krzywą miareczkowania potencjometrycznego przedstawiono na rys. 1. Punkt równoważnikowy określa się graficznie w następujący sposób: wykreśla się dwie równoległe styczne do krzywej miareczkowania przed i po punkcie przegięcia i prowadzi się przez środek między nimi trzecią równoległą, której punkt przecięcia z krzywą miareczkowania wyznacza na osi odciętych liczbę  $\text{cm}^3$  odpowiadającą punktowi równoważnikowemu (PR) miareczkowania.



Rys. 1 Sposób graficznego wyznaczenia PR miareczkowania potencjometrycznego

Metody potencjometryczne można stosować we wszystkich typach oznaczeń miareczkowych, nie tylko w alkacymetrii, ale również w miareczkowaniach redoksymetrycznych, wytrąceniowych i kompleksometrycznych, jeśli uda się tylko dobrać odpowiednią elektrodę wskaźnikową. Istotną zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest możliwość miareczkowania roztworów mętnych i zabarwionych, w których zwykle wskaźniki zawodzą.

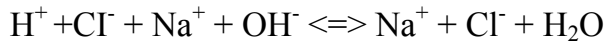
### 2.3 Typy miareczkowania alkacymetrycznego

Można rozróżnić trzy typy miareczkowania alkacymetrycznego; miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad, miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad oraz miareczkowanie mieszanin kwasów (zasad) o różnej mocy. We wszystkich przypadkach czynnikiem miareczkującym jest mianowany roztwór mocnej zasady albo mocnego kwasu.

Rozpatrzmy niektóre przykłady znaczeń alkacymetrycznych.

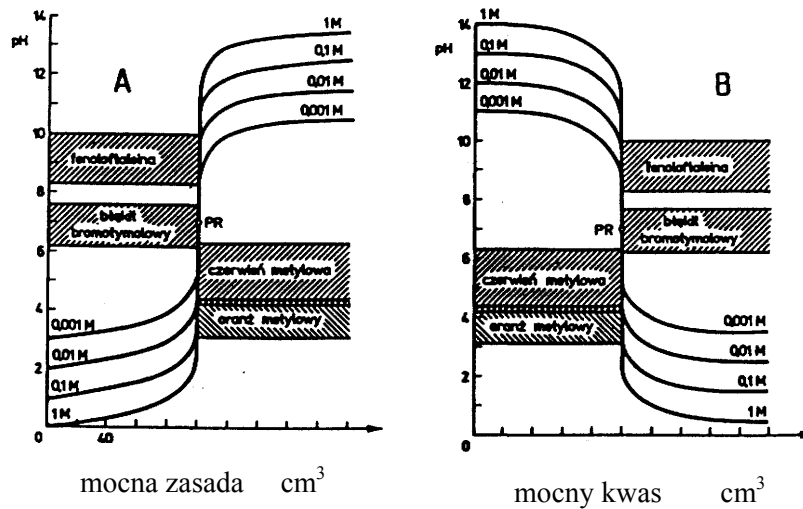
#### **Miareczkowanie mocnego kwasu (zasady) mocną zasadą (kwasem).**

Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą zachodzi reakcja zobojętniania. Mocne kwasy i mocne zasady są w roztworze całkowicie zdysocjowane, a kationy zasady i aniony kwasu pozostają nie zmienione, nie ulegają hydrolizie. Dlatego odczyn roztworu w punkcie równoważnikowym jest obojętny ( $\text{pH}=7$ ). Przykładem może być miareczkowanie kwasu solnego roztworem wodorotlenku sodowego:



Właściwy efekt reakcji to:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Gdy przedstawimy wyniki miareczkowania w postaci graficznej, to otrzymamy różne krzywe miareczkowania w zależności od stężenia substancji reagujących (rys.2).

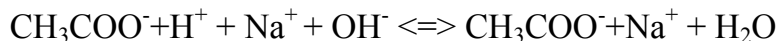


Rys. 2 Krzywe miareczkowania: A - roztworu mocnego kwasu (HCl) roztworem mocnej zasady (NaOH); B - roztworu mocnej zasady (NaOH) roztworem mocnego kwasu (HCl), dla roztworów o różnym stężeniu.

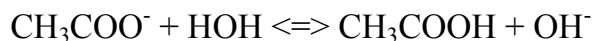
Z rysunku 2 wynika, że wraz z rozcieńczaniem roztworów skok pH w pobliżu punktu równoważnikowego staje się coraz mniejszy, co zmniejsza dokładność wyznaczenia punktu równoważnikowego miareczkowania. Miareczkowanie roztworów bardzo rozcieńczonych wymaga starannego doboru wskaźnika. W przypadku roztworów o dużym stężeniu np. 1M skok miareczkowania (zmiana pH w pobliżu punktu równoważnikowego) jest bardzo duży - dodatek bardzo małej ilości NaOH powoduje gwałtowny skok pH o wiele jednostek. Daje to dużą swobodę w doborze wskaźnika, może to być oranż metylowy, czerwień metylowa lub fenoloftaleina, ponieważ zakres działania tych wskaźników mieści się w przedziale skoku miareczkowania. Dla roztworów bardziej rozcieńczonych, odpowiednie są wskaźniki, których zakres zmiany barwy jest bliższy  $\text{pH} \approx 7$ , a więc czerwień metylowa lub błękit bromotymolowy. W przypadku miareczkowania roztworu mocnej zasady roztworem mocnego kwasu otrzymane krzywe miareczkowania (rys. 2B) są zwierciadlanym odbiciem krzywych dla układu: mocny kwas - roztwór badany, mocna zasada - roztwór miareczkujący.

### **Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą**

Przykładem miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jest miareczkowanie kwasu octowego roztworem wodorotlenku sodowego:

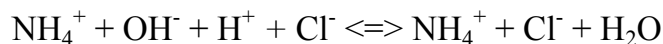


Równocześnie z reakcją zobojętnienia przebiega reakcja odwrotna - hydroliza utworzonej soli, a w tym konkretnym przypadku anionów  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , w wyniku której tworzą się cząsteczki słabego kwasu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oraz jony wodorotlenowe  $\text{OH}^-$  stąd w punkcie równoważnikowym roztwór nie wykazuje odczynu obojętnego, lecz zasadowy ( $\text{pH} > 7$ ).



### **Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem**

Zarówno w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jak i podczas miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem oprócz reakcji zobojętniania zachodzi reakcja hydrolizy tworzącej się soli. Rozważmy to na przykładzie miareczkowania wodnego roztworu amoniaku kwasem solnym:



Wskutek hydrolizy kationu amonowego:



roztwór w punkcie równoważnikowym wykazuje odczyn kwaśny ( $\text{pH} < 7$ ).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Doświadczenie 1 Oznaczanie wodorotlenku sodowego

Otrzymany roztwór wodorotlenku sodowego o określonej objętości miareczkuje się 0,1M roztworem kwasu solnego w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika do zmiany barwy z żółtej na pomarańczową. Oznaczenie wykonać dwukrotnie. Obliczyć:

- stężenie molowe roztworu NaOH,
- ilość NaOH w analizowanej próbce, g
- stężenie procentowe roztworu NaOH.

### Doświadczenie 2. Oznaczanie kwasu octowego

Otrzymany roztwór kwasu octowego o określonej objętości miareczkuje się 0,1 M roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny do momentu pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia, utrzymującego się przez 20-30 sekund. Oznaczenie powtórzyć dwukrotnie.

Obliczyć:

- stężenie molowe roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,
- ilość  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w analizowanej próbce, g,
- stężenie procentowe roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### Doświadczenie 3. Miareczkowanie potencjometryczne. Oznaczanie kwasu solnego

Do zlewki o pojemności  $400 \text{ cm}^3$  przenosi się z kolby miarowej określoną objętość kwasu solnego oraz dodaje się  $100 \text{ cm}^3$  wody. Zlewkę umieszcza się na podstawce pehametru i zanurza się w badanym roztworze elektrodę pehametru. Biuretę napełnioną 0,1 M roztworem wodorotlenku sodowego ustawia się nad zlewką. Po włączeniu mieszadła magnetycznego badany roztwór miareczkuje się roztworem NaOH. Po dodaniu każdej porcji NaOH i dokładnym wymieszaniu roztworu odczytuje się wartość pH na skali miernika pH. Początkowo dodaje się po  $2 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH, a gdy pH wzrasta dość szybko, należy zmniejszyć ilość dodawanego roztworu NaOH do  $0,2 \text{ cm}^3$  i odczytywać każdorazowo wartość pH. Miareczkowanie należy zakończyć, gdy roztwór miareczkowany jest silnie zasadowy. Przedstawienie wyników:

- wyniki pomiaru przedstawić w tabeli:

Objętość 0.1 M roztworu **NaOH**,  $\text{cm}^3$  ----- **Odczyt pH**

- wykreślić krzywą miareczkowania potencjometrycznego i wyznaczyć punkt równoważnikowy PR reakcji,
- obliczyć stężenie molowe roztworu HCl.