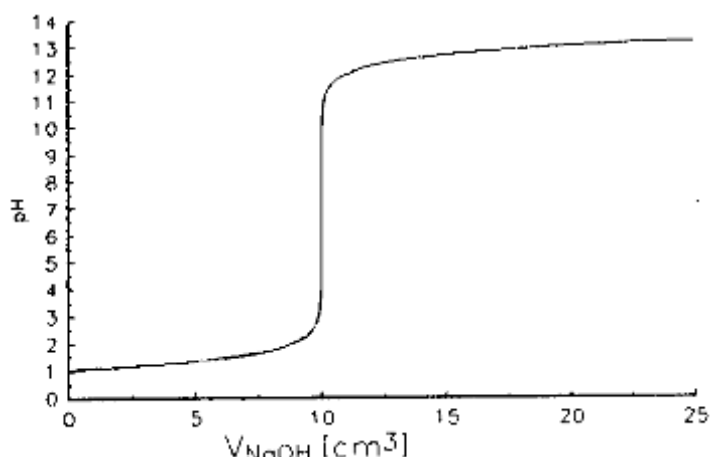


Miareczkowanie alkacymetryczne Coca-Coli i soków owocowych

Miareczkowanie jest jedną z podstawowych czynności laboratoryjnych. Polega ono na dodawaniu porcjami odczynnika o znanym stężeniu do roztworu oznaczanej substancji, aż do osiągnięcia tzw. punktu końcowego miareczkowania. Punkt ten oznacza z reguły, że cały zawarty w roztworze odczynnik o nieznanym stężeniu przereagował całkowicie z dodanym przez nas odczynnikiem (zwanym titrantem). Ponieważ wiemy ile odczynnika dodaliśmy oraz znamy stosunek w jakim reaguje on z oznaczaną substancją, możemy obliczyć ilość i stężenie składnika miareczkowanego. Jest to jedna z podstawowych metod analizy ilościowej.

Miareczkowanie alkacymetryczne (inaczej: kwasowo-zasadowe) polega na wykorzystaniu reakcji zobojętniania. W ten sposób możemy oznaczać stężenie kwasów i zasad. Przeanalizujmy przypadek najprostszy: miareczkowanie mocnego kwasu (tzn. kwasu zdysocjowanego w 100%, np. HCl) mocną zasadą (np. NaOH). Krzywą miareczkowania alkacymetrycznego nazywamy wykres zależności pH od obojętności dodanego titranta. Rys.1 pokazuje krzywą miareczkowania HCl za pomocą NaOH. Wyraźnie widoczny jest **skok** wartości pH. W punkcie skoku niewielka ilość dodanej zasady powoduje zmianę pH o kilka jednostek.



Rys.1. Krzywa miareczkowania $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl za pomocą $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu NaOH

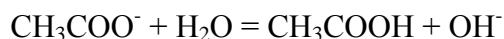
W toku miareczkowania dodawanie mocnej zasady powoduje spadek stężenia jonów wodorowych w następstwie zobojętniania ich przez jony wodorotlenkowe:



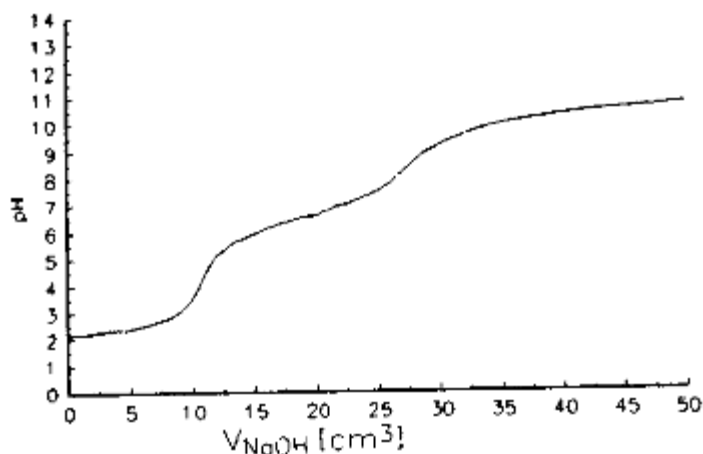
Ale dlaczego występuje ten skok? Załóżmy, że miareczkujemy dużą próbkę rozcieńczonego kwasu (aby można było zaniedbać dodaną objętość roztworu). Zmiana pH o jednostkę wymaga, aby stężenie jonów wodorowych H^+ spadło dziesięciokrotnie ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$), a więc należy w tym celu zobojętnić 90% kationów wodorowych ($[\text{H}^+]$ oznacza stężenie jonów wodorowych). Aby podnieść pH o dalszą jednostkę trzeba zobojętnić 90% z pozostałych 10% czyli 9% ilości początkowej itd. Widać więc, że podwyżka pH o kolejne jednostki wymaga dodawania coraz mniejszych ilości zasady. Sytuacja ta trwa aż do punktu w którym dodana ilość zasady równa jest początkowej ilości kwasu. Jest to punkt równoważnikowy. W punkcie

tym sytuacja jest taka jakbyśmy rozpuścili pewną ilość soli (chlorku sodu NaCl) w wodzie. Po przekroczeniu tego punktu zmiany pH stają się coraz mniejsze, gdyż nie następuje już zobojętnianie, lecz wzrost stężenia jonów wodorotlenowych OH⁻. Teraz należy dodawać coraz więcej zasady aby podnosić pH o kolejne jednostki. Z tego powodu krzywa miareczkowania ma kształt symetryczny względem punktu równoważnikowego, przy czym jej największe nachylenie jest właśnie w tym punkcie.

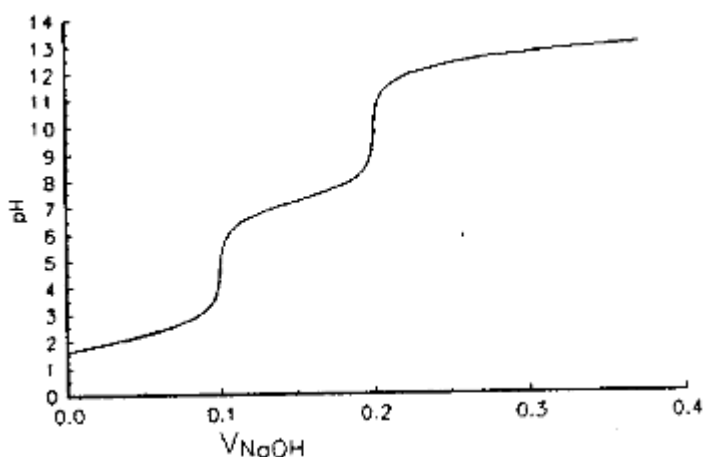
Podobnie jest w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą (np. kwasu octowego CH₃COOH zasadą sodową NaOH). Wówczas jednak skoo pH jest mniejszy, a w punkcie równoważnikowym pH>7. May bowiem wtedy do czynienia z roztworem CH₃CO₂Na, który przecież hydrolizuje dostarczając dodatkowych jonów OH⁻:



Zastanówmy się teraz jak wyznaczyć punkt równoważnikowy. Najprostszą metodą jest zastosowanie wskaźników kwasowo zasadowych. Wskaźniki są to takie substancje, które przy określonym pH zmieniają barwę. Oczywiście zmiana barwy wskaźnika nie jest skokowa, ale zachodzi przeważnie przez całą jednostkę pH. Lecz co zrobić wówczas, gdy zabarwienie roztworu uniemożliwia obserwację zmiany barwy, jak w przypadku Coca-Coli? Wówczas z pomocą przychodzi elektrochemia. Okazuje się, że mierząc potencjał odpowiedniej elektrody możemy określić stężenie jonów wodorowych, a więc również pH.



Rys2. Miareczkowanie 100cm³ Coca-Coli za pomocą 0,05 mol/dm³ roztworu NaOH



Rys.3. Krzywa miareczkowania 0,01M H₃PO₄ za pomocą NaOH (symulacja komputerowa)

Po tym przydługim wstępie teoretycznym przystępujemy do właściwej części artykułu. Większość czytelników zapewne od czasu do czasu delektuje się wspaniałym smakiem orzeźwiającej, zimnej Coca-Coli. Czy jednak wszyscy wiedzą co w rzeczywistości piją?

Najbardziej widocznym i wyczuwalnym składnikiem jest dwutlenek węgla. Nie będziemy się nim zajmować i dlatego przed przystąpieniem do doświadczenia

zgotowaliśmy Coca-Colę, aby pozbyć się go. Po ostudzeniu płynu do temperatury pokojowej włożyliśmy do niego elektrodę pehametru i ... okazało się, że pH wyniki około 2.2. To przecież prawie sam kwas!!! Na wykresie no 2 przedstawiona jest cała krzywa miareczkowania 100cm³ Coca-Coli zasadą sodową o stężeniu 0,05M. Jak widać, występują na krzywej dwa skoki pH: pierwszy od 3 do 5,5, drugi od 7,5 do 9,5.

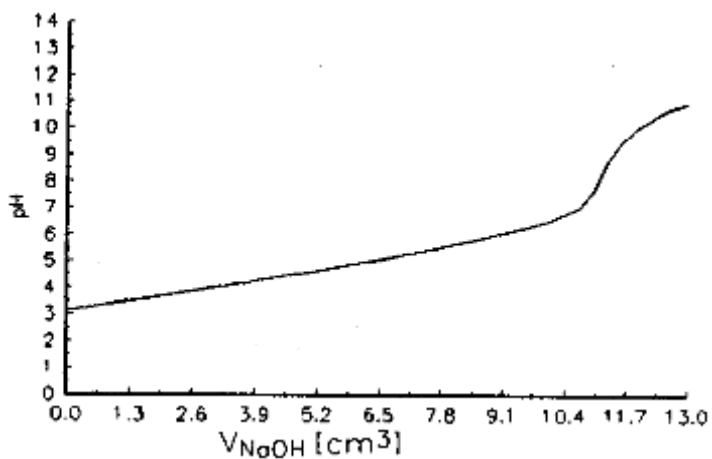
Krzywa ta do złudzenia przypomina krzywą miareczkowania kwasu ortofosforowego H₃PO₄ (rys.3). W istocie w Coca-Coli występuje spora dawka tego kwasu. Pierwszy punkt równoważnikowy odpowiada zmiareczkowaniu pierwszego protonu kwasu i powstaniu soli NaH₂PO₄. Drugi punkt równoważnikowy to drugi proton i powstanie soli Na₂HPO₄. Przy prawym końcu wykresu mamy już praktycznie sam Na₃PO₄, ale w warunkach naszego doświadczenia trzeciego, wyraźnego skoku nie da się zaobserwować.

Obliczmy teraz jakie jest stężenie H₃PO₄ w Coca-Coli. Na zmiareczkowanie drugiego protonu kwasu zużyto 16,5 cm³ 0,05M zasady (na zmiareczkowanie pierwszego protonu ok. 11cm³, ale nie ma gwarancji, czy H₃PO₄ nie jest czasem w Coca-Coli częściowo zneutralizowany). Po prostych obliczeniach (16,5cm³ * 0,05 mol dm⁻³ / 100cm³) otrzymujemy, że Coca-Cola to ok. 0,008 mol/dm³ roztwór kwasu ortofosforowego. Przyjmując gęstość Coca-Coli taką jak dla wody czyli 1 g/cm³ otrzymujemy, że jest to roztwór w przybliżeniu 0,07%. Wypijając butelkę Coca-Coli 0,25 l spożywamy więc 0,2g czystego kwasu ortofosforowego. Może się wydawać, że jest to ilość niewielka. Stężenie kwasu wystarcza jednak żeby bez problemu rozpuścić żyletkę lub ząb. Nie? Jeżeli czytelnik nie dowierza może sam wrzucić żyletkę do Coca-Coli i odstawić na parę dni. Jest to bardzo pouczające doświadczenie.

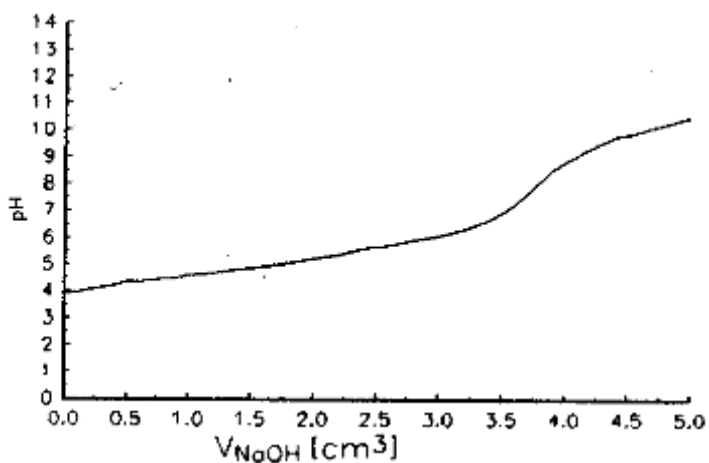
Stałe dysocjacji kwasów: ortofosforowego i cytrynowego

Stała	K. fosforowy	K. cytrynowy
K ₁	7,6E-3	7,4E-4
K ₂	6,3E-8	1,7E-5
K ₃	2,5E-13	4,0E-7

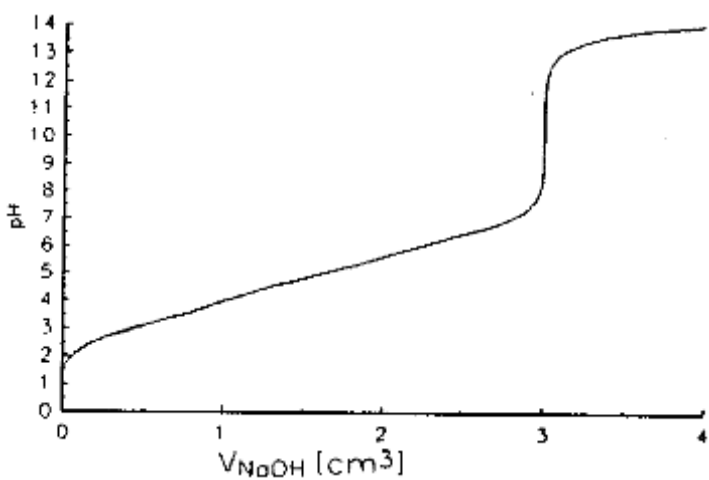
Zarówno H₃PO₄ jak i kwas cytrynowy są kwasami trójprotonowymi. Ich krzywe miareczkowania wyglądają jednak odmiennie. W przypadku H₃PO₄ możemy zaobserwować skoki pH odpowiadające zobojętnianiu kolejnych protonów kwasu, natomiast w kwasie cytrynowym widać tylko skok odpowiadający zmiareczkowaniu całego kwasu (pozostałe zlewają się). Różnica w wyglądzie krzywych pochodzi stąd, że kolejne stałe dysocjacji kwasu fosforowego różnią się od siebie kilkaset tysięcy razy, a kwasu cytrynowego tylko kilkadziesiąt razy



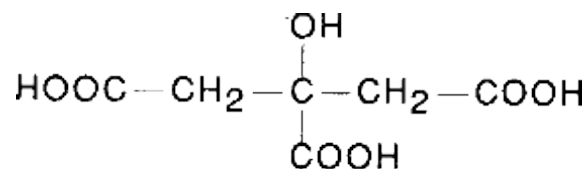
Rys.4. Krzywa miareczkowania 3cm³ soku grejpfrutowego za pomocą 0,05 mol/dm³ roztworu NaOH



Rys.5. Krzywa miareczkowania 2cm³ soku pomarańczowego za pomocą 0,05 mol/dm³ roztworu NaOH



Rys.6. Krzywa miareczkowania kwasu cytrynowego za pomocą NaOH (symulacja komputerowa)



Kwas cytrynowy

A co zawierają tak lubiane przez wszystkich soczki owocowe: pomarańczowy i grejpfrutowy? Otóż na zmiareczkowanie 3cm³ soku grejpfrutowego zużyliśmy 11cm³ 0,05 mol/dm³ NaOH, a na 2cm³ soku pomarańczowego około 3,7cm³. Zakładając, że w obu sokach występuje tylko kwas cytrynowy (trzyprotonowy) to sok pomarańczowy jest jego 0,03 mol/dm³ roztworem, a sok grejpfrutowy 0,06 mol/dm³ roztworem (ok. 1% wag.). Pozostawiamy to bez komentarza poza takim, że kwas cytrynowy jest raczej słabym kwasem organicznym i że jest łatwo rozkładany przez organizm.