

# Typy reakcji chemicznych stosowanych w analityce. Roztwory i roztwory mianowane.

# Roztwory i ich rodzaje

Mieszanie substancji nie reagujących chemicznie:

- Niejednorodnie fizycznie mieszaniny (sól + piasek)
- Roztwory koloidalne (skrobia w wodzie)
- Roztwory rzeczywiste (chlorek sodu w wodzie)

# Roztwór rzeczywisty (właściwy):

Układ fizycznie jednorodny w którym cząstki mają średnicę poniżej  $10^{-9}$  (1 nm) co odpowiada rozmiarom atomów, jonów oraz pojedynczych cząsteczek substancji chemicznych.

**Roztwór:** jednorodny, jedno-, dwu-, wieloskładnikowy układ, którego składniki można oddzielić od siebie niektórymi metodami fizycznymi.

Każdy roztwór składa się z rozpuszczalnika i jednej lub więcej substancji rozpuszczonych.

**Rozpuszczalnik:**

- składnik, który nie zmienił stanu skupienia
- składnik, którego w roztworze jest najwięcej.

# Substancje chemiczne

## **elektrolity**

- słabe
- mocne

## **nielektrolity**

# Metody analityczne wykorzystują cztery grupy reakcji chemicznych:

1. reakcje kwas – zasada (alkacymetria)
2. reakcje kompleksowania (kompleksometria)
3. reakcje strącania osadów (precypitometria)
4. reakcje redox (redoksymetria)

# Schemat czynności w analizie miareczkowej

Przygotowanie  
roztworu do  
miareczkowania

Przygotowanie  
roztworu  
mianowanego  
(titrantu)

Miareczkowanie

Obliczenie  
wyniku

## Reakcje wykorzystywane w analizie miareczkowej powinny spełniać następujące warunki:

- a. Reakcja między roztworem miareczkowanym, a mianowanym powinna zachodzić szybko.
- b. Reakcja między obydwoma odczynnikami musi zachodzić stechiometrycznie, zgodnie z równaniem.



## Reakcje wykorzystywane w analizie miareczkowej powinny spełniać następujące warunki:

- c. Związki chemiczne, biorące udział w reakcji powinny być dostatecznie trwałe w roztworze i nie powinny wchodzić w reakcje z innymi składnikami roztworu.
- d. Powinna istnieć możliwość dokładnego ustalenia punktu końcowego miareczkowania leżącego jak najbliżej punktu równoważnikowego.

# Punkt równoważnikowy PR (punkt końcowy stechiometryczny, teoretyczny)

Moment w którym następuje ilościowe przereagowanie stechiometrycznie równoważnych ilości składników oznaczanego związku i roztworu mianowanego

## Punkt końcowy PK

Moment w którym uznajemy, że miareczkowanie zostało zakończone.

PK będący punktem eksperymentalnym (praktycznym) powinien pokrywać się z PR, który jest punktem teoretycznym umożliwiającym obliczenia stechiometryczne.

# Roztwory i roztwory mianowane

Metody analizy miareczkowej polegają na oznaczaniu składnika w roztworze badanym za pomocą roztworu odczynnika o **znanym stężeniu**.

**Roztwory mianowane** są to roztwory o dokładnie znanym stężeniu, które wyznaczono poprzez nastawienie jego miana. Stężenie roztworu mianowanego wyraża się w [g/ml] lub ich molowością [mol/l].

Dokładność oznaczeń miareczkowych w dużym stopniu zależy od dokładności przeprowadzenia mianowania roztworu titrantu.

$$PK = PR$$

# Przygotowanie roztworów mianowanych

Roztwór mianowany przyrządza się rozpuszczając w wodzie ściśle określoną ilość substancji stanowiącej titrant, po czym roztwór dopełnia się wodą do właściwej objętości.

Ponieważ większość substancji chemicznych nie jest doskonale czysta, miano tak sporządzonego roztworu powinno być nastawione według tzw. **substancji podstawowych**.

Miareczkowanie odważek substancji podstawowej rozpuszczonej w wodzie pozwala na dokładne ustalenie miana roztworu.

## Wymagania stawiane substancjom podstawowym:

- substancje stałe
- o wysokim stopniu czystości,
- trwałe,
- łatwo rozpuszczalne,
- nie higroskopijne
- reagujące stechiometrycznie z titrantem.

## Nastawianie miana – określenie normalności lub molowości roztworu miareczkującego

Miano roztworu nastawia się na substancje podstawowe (miano bezwzględne) lub na inny roztwór mianowany.

Miano określa liczbę gramów substancji rozpuszczonej w 1 ml roztworu.

Miano to stosunek masy substancji oznaczanej (miareczkowanej) w gramach do objętości titranta w mililitrach potrzebnej do zmiareczkowania tej masy w określonych warunkach:

$$T_x = m_x / V \text{ [g/ml]}$$

$T_x$  : Miano względem substancji oznaczanej X

$m_x$  : Masa substancji oznaczanej X

$V$  : Objętość titranta

# Przykłady substancji podstawowych:

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i boraks do mianowania kwasów, kwas szczawiowy, wodoroftalan potasu, kwas benzoesowy do mianowania zasad w alkacymetrii,
- Szczawian sodu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , kwas szczawiowy w manganometrii,
- Trójtlenek arsenu w jodometrii,
- $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  w argentometrii,
- Metale i tlenki metaliczne ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) i nieorganiczne sole bezwodne ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) w kompleksometrii

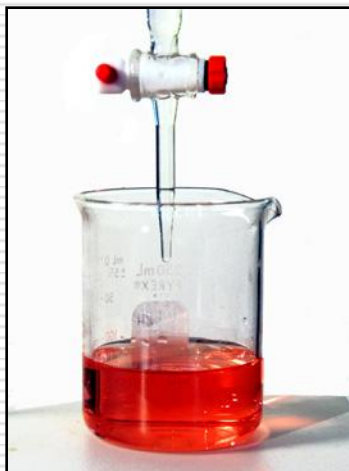
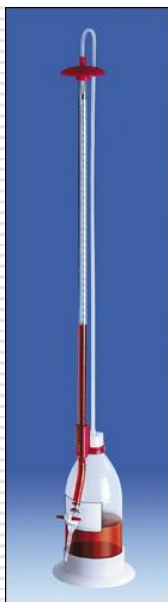
Na zmiareczkowanie odważki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2000g wobec oranżu metylowego zużyto 34,50 ml roztworu HCl.

Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl?  
(masa molowa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  106 g/mol).

Obliczyć stężenie molowe roztworu NaOH, jeżeli na zmiareczkowanie 30 ml roztworu NaOH zużyto 21,1 ml roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c = 0,1477$  mol/l.

# Metody identyfikacji punktu końcowego:

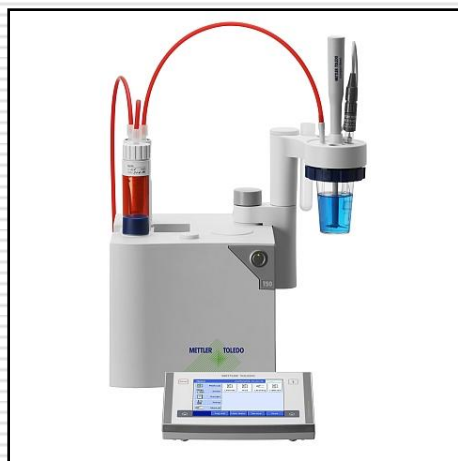
- a. wizualna – zmiana zabarwienia roztworu
- b. spektrofotometryczna – zmiana absorpcji promieniowania
- c. potencjometryczna – zmiany potencjału elektrody
- d. konduktometryczna – zmiany przewodnictwa roztworu
- e. amperometryczna – depolaryzacja wcześniej spolaryzowanych elektrod i wywołanie przepływu prądu





# Metody identyfikacji punktu końcowego:

- a. wizualna – zmiana zabarwienia roztworu
- b. spektrofotometryczna – zmiana absorpcji promieniowania
- c. potencjometryczna – zmiany potencjału elektrody
- d. konduktometryczna – zmiany przewodnictwa roztworu
- e. amperometryczna – depolaryzacja wcześniej spolaryzowanych elektrod i wywołanie przepływu prądu



# Wybór metody wyznaczenia punktu końcowego

Dobór metody zależy od warunków oznaczania oraz:

- od reakcji
- od rodzaju substancji oznaczanej
- od stężenia substancji oznaczanej



# Metody analityczne wykorzystują cztery grupy reakcji chemicznych:

1. reakcje kwas – zasada (alkacymetria)
2. reakcje kompleksowania (kompleksometria)
3. reakcje strącania osadów (precypitometria)
4. reakcje redox (redoksymetria)

# reakcje kwas – zasada (alkacymetria)

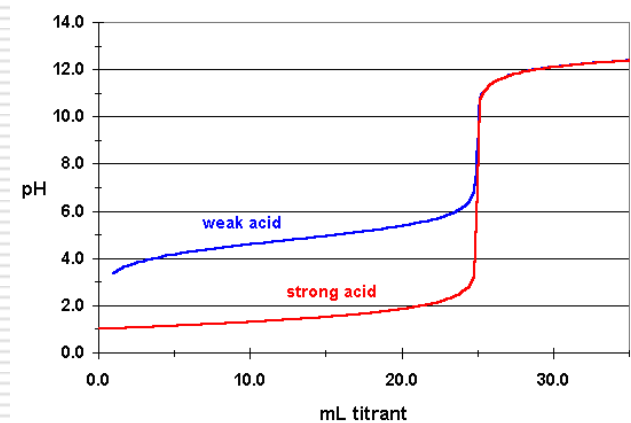
- mocny kwas - mocna zasada



$$\text{pH} = \text{pOH}, \text{pH} = -\log c_{\text{HA}}$$

Dodanie nadmiaru każdej z substancji wyjściowych powoduje dużą zmianę pH!

- mocny kwas - słaba zasada



$$\text{pH} = \text{pK}_w - \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log c_B)$$

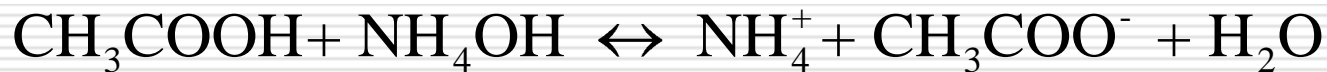
# reakcje kwas – zasada (alkacymetria)

- słaby kwas - mocna zasada



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a + \log c_{a-})$$

- słaby kwas - słaba zasada

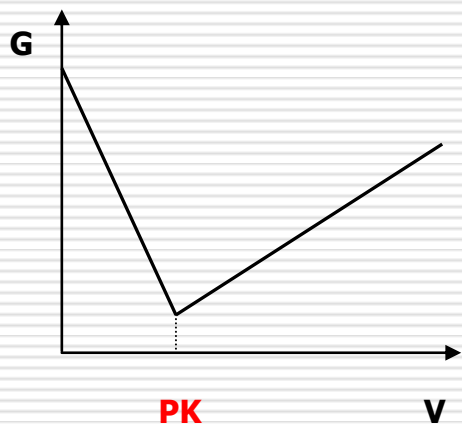


$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

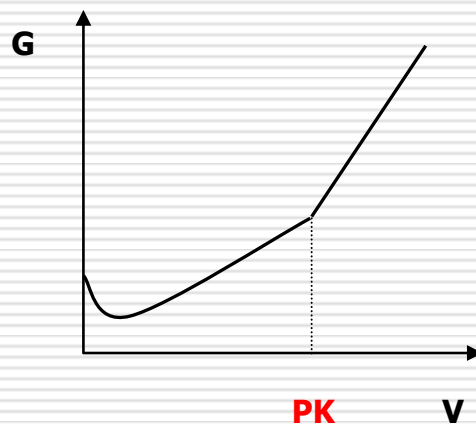
- wieloprotonowe kwasy i zasady ?

# Krzywe miareczkowania konduktometrycznego:

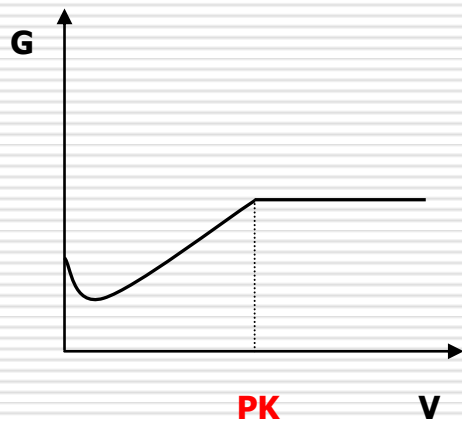
mocny kwas – mocna zasada



słaby kwas – mocna zasada

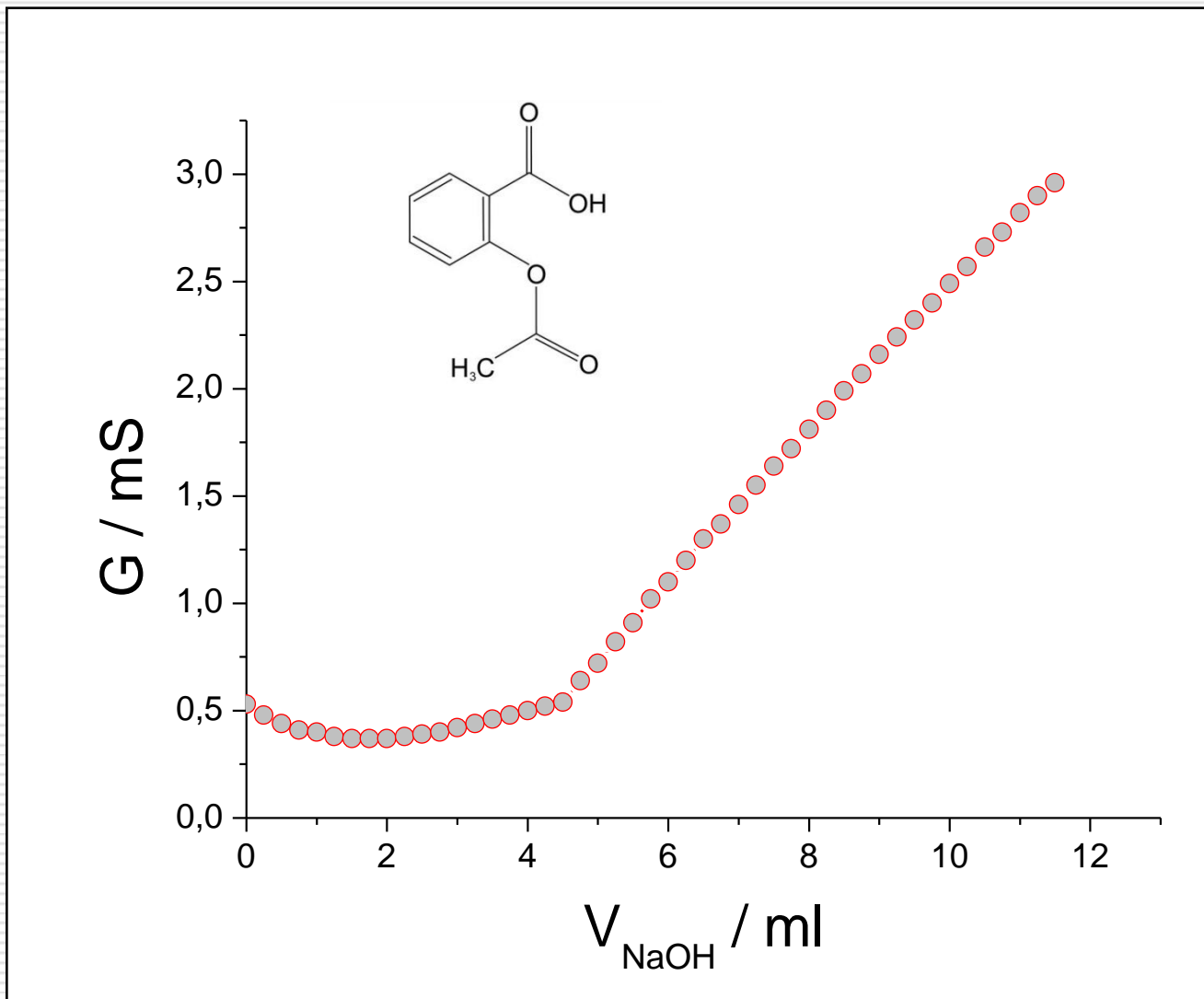


słaby kwas – słaba zasada



# Krzywa miareczkowania konduktometrycznego:

oznaczanie Kwasu Acetylosalicylowego (aspiryny)



# Metody analityczne wykorzystują cztery grupy reakcji chemicznych:

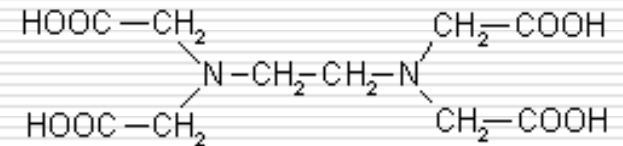
1. reakcje kwas – zasada (alkacymetria)
2. reakcje kompleksowania (kompleksometria)
3. reakcje strącania osadów (precypitometria)
4. reakcje redox (redoksymetria)



# reakcje kompleksowania (kompleksometria)

Najszerzej rozwiniętym działem kompleksometrii jest **kompleksonometria**.

Nazwa ta pochodzi od słowa komplekson, którym określa się kwasy aminopolikarbonowe. Kompleksy charakteryzują się wybitnymi zdolnościami tworzenia związków kompleksowych, tzw. chelatów z kationami metali wielowartościowych. Spośród kompleksonów najbardziej znanym jest wersenian disodowy, określany skrótem EDTA, od nazwy etylenodiaminotetraoctan.



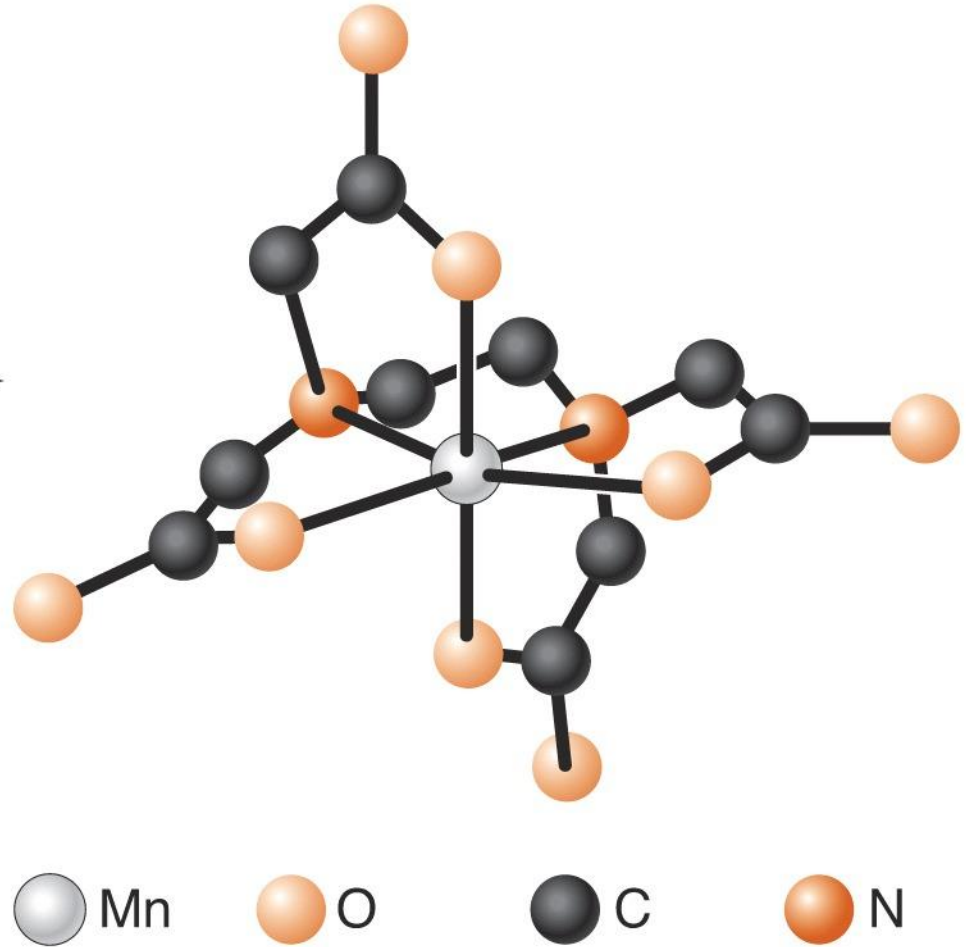
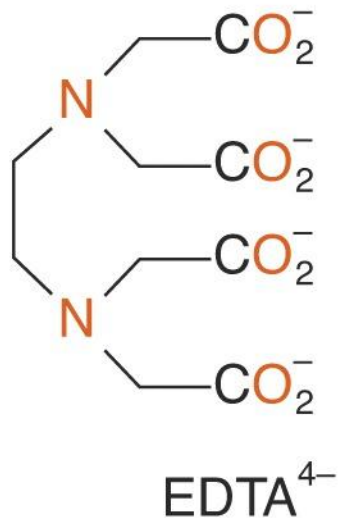
kompleks → atom centralny + ligandy

↓  
jony metali

↓  
jony elektroujemne  
lub obojętne cząsteczki

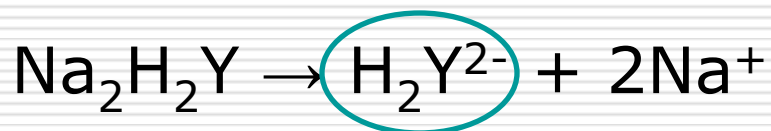
Reakcje tego typu wykorzystywane są w miareczkowaniu potencjometrycznym, amperometrycznym, woltamperometrii itp.

# MnEDTA<sup>-2</sup>

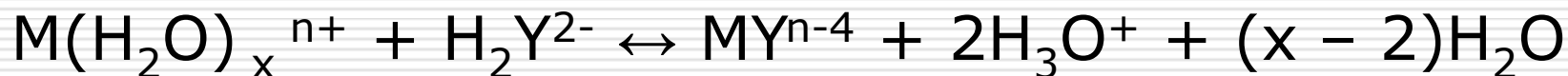


# Stałe trwałości

Sól dwusodowa EDTA w roztworze wodnym dysocjuje na jony:



Jon  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  ma silne właściwości kompleksotwórcze i reaguje z kationami  $\text{M}^{n+}$  zgodnie z równaniem:



Stała trwałość tego kompleksu jest określona wzorem:

$$\beta = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

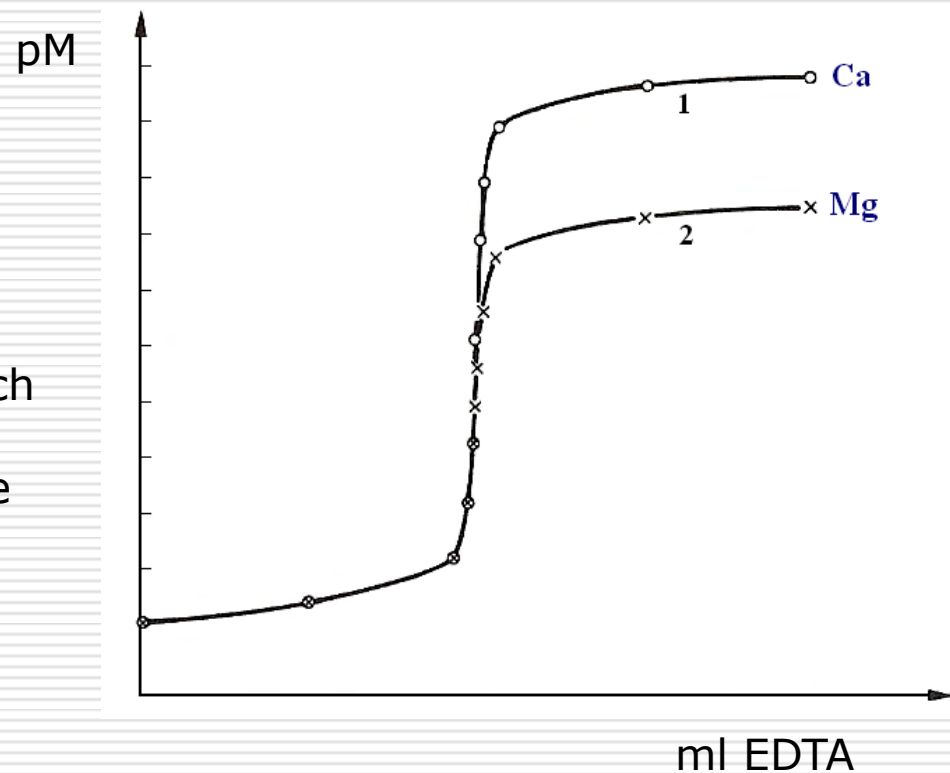
Im wyższą wartość ma stała trwałości, tym trwalszy jest kompleks



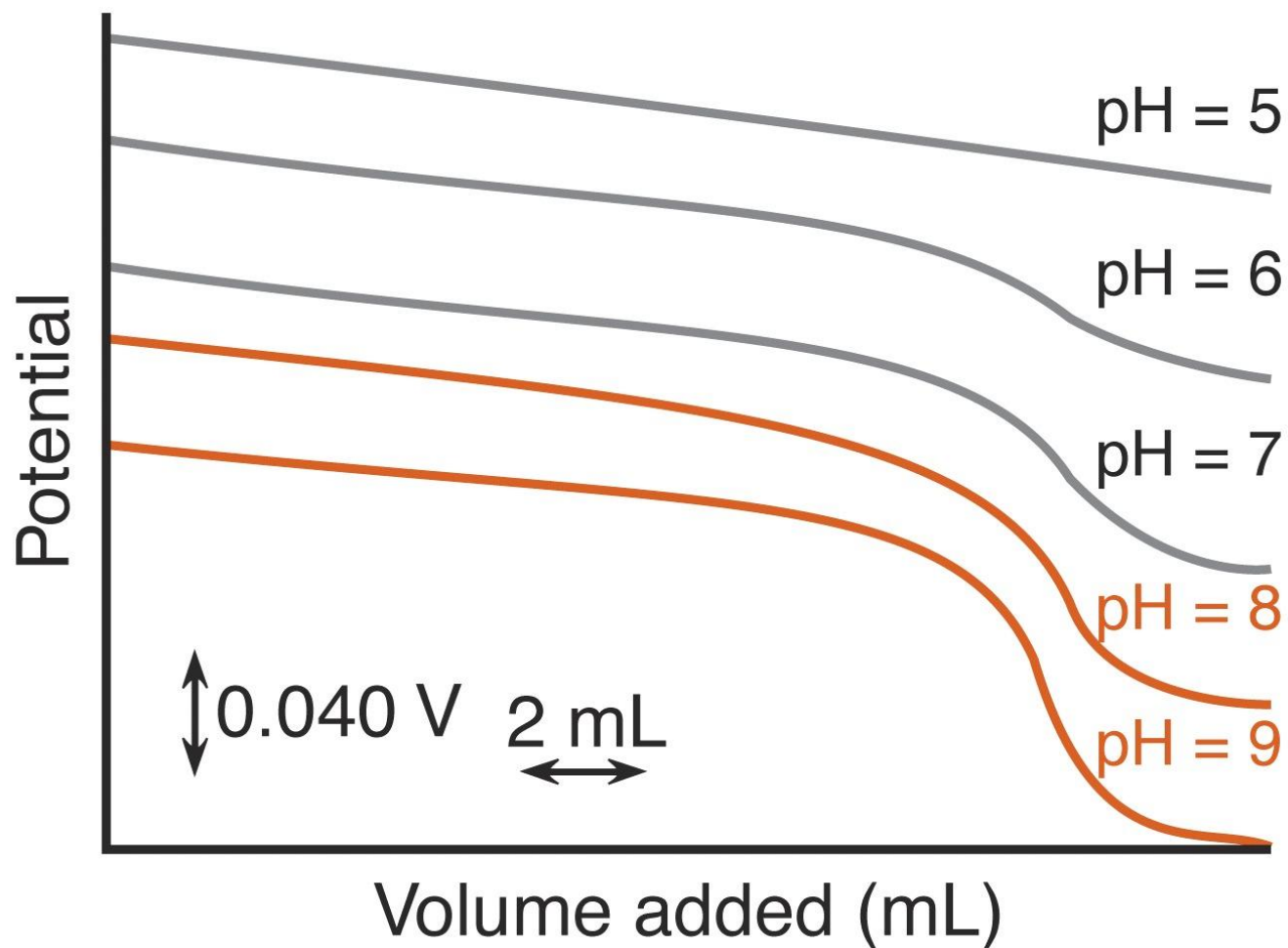
# Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego wapnia (1) i magnezu (2) za pomocą EDTA.

Początkowe odcinki krzywych miareczkowania wapnia i magnezu pokrywają się. Różnice występują jedynie w położeniu PR i w wielkości skoku miareczkowania.

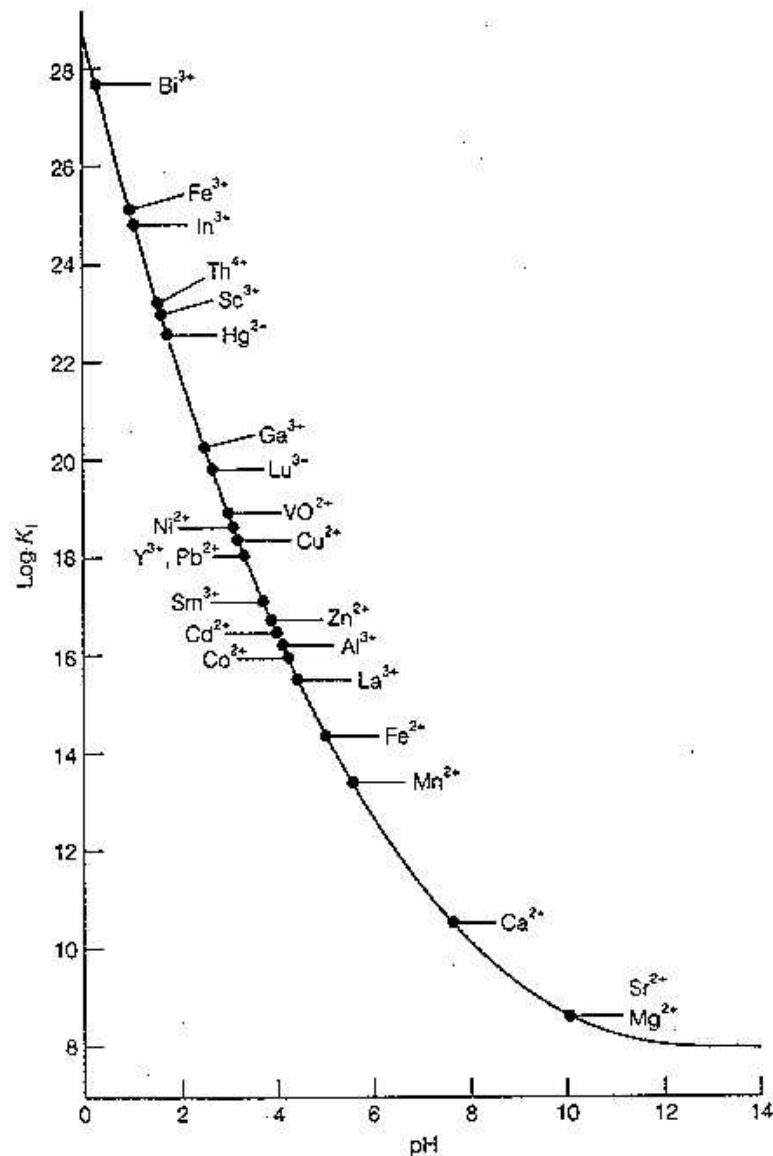
Spowodowane to jest tym, że położenie początkowego I odcinka krzywej zależy tylko od początkowego stężenia kationu, natomiast położenie odcinka III zależy od logarytmu stałej trwałości.



# Wpływ pH na krzywe miareczkowania jonów $\text{Ca}^{2+}$

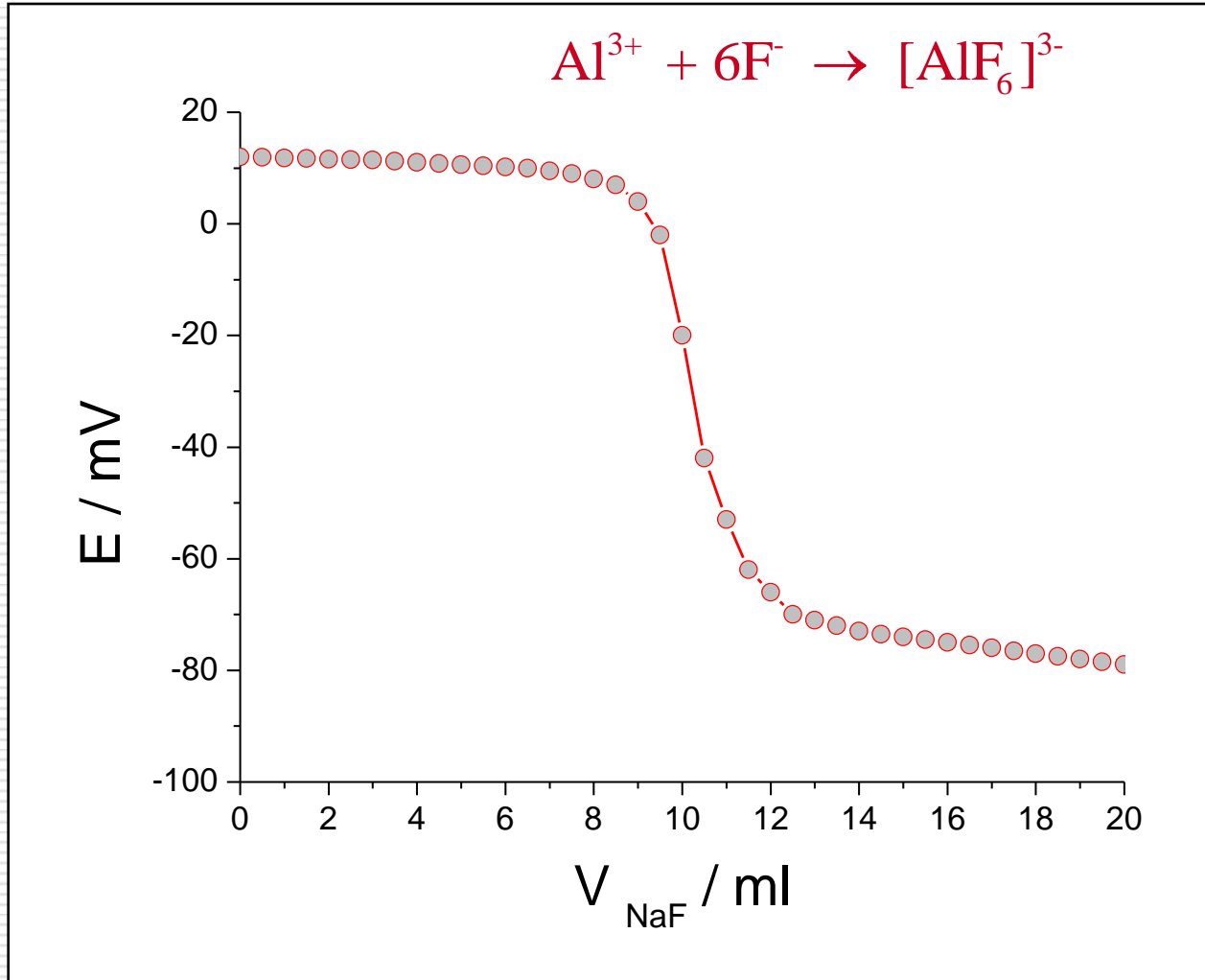


Minimalne wartości  
pH roztworu  
wymagane do  
przeprowadzenia  
miareczkowania za  
pomocą EDTA



Krzywa miareczkowania potencjometrycznego:

oznaczanie glinu przy pomocy elektrody fluorkowej

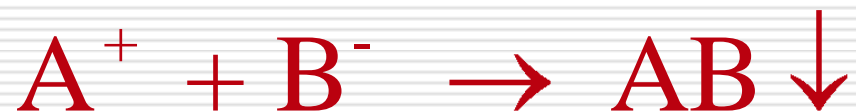




# Metody analityczne wykorzystują cztery grupy reakcji chemicznych:

1. reakcje kwas – zasada (alkacymetria)
2. reakcje kompleksowania (kompleksometria)
3. reakcje strącania osadów (precypitometria)
4. reakcje redox (redoksymetria)

# reakcje strącania osadów (precypitometria)



Najczęściej stosowaną metodą miareczkowania stąceniowego jest **argentometria**, w której roztworem mianowanym jest azotan (V) srebra.

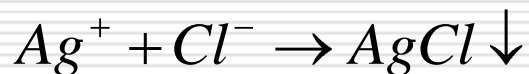
Ponadto wykorzystuje się metody, w których roztworami mianowanymi są: azotan (V) rtęci (I) – metoda **merkurometryczna**, heksacyjanożelazian (II) potasu lub jony ołowiu.

# reakcje strącania osadów (precypitometria)

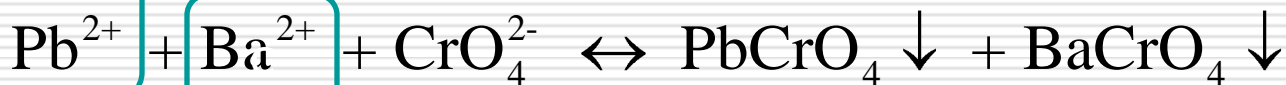
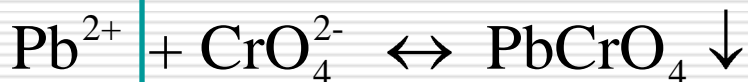
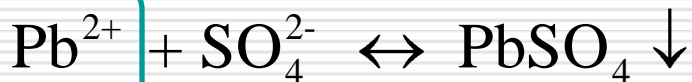
Wskaźnikami w metodach strąceniowych są związki, które reagując z nadmiarem titrantu dają substancje barwne.

Przykładem specyficznego miareczkowania strąceniowego może być **metoda Mohra oznaczania chlorków**.

**Wskaźnikiem** w tej reakcji jest **chromian potasowy**. Roztwór zawierający chlorki miareczkuje się mianowanym roztworem **azotanu srebra**. Gdy cała ilość chlorków zostanie wytrącona w postaci soli chlorku srebra, nadmiar titranta zaczyna strącać osad chromianu srebrowego o czerwono-brunatnym zabarwieniu.

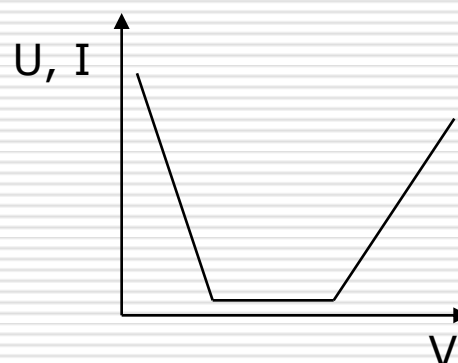
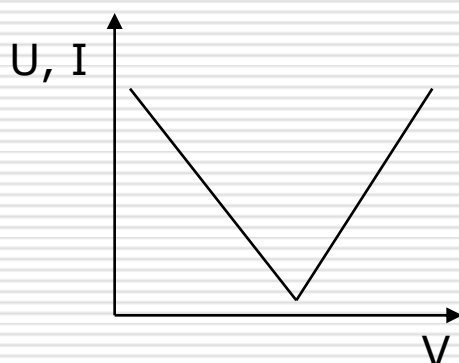
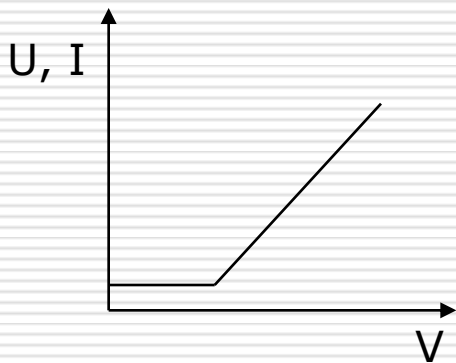


# reakcje strącania osadów (precypitometria)



W wyniku wytrącania osadów zmniejsza się stężenie **jonów polarograficznie czynnych**, a w konsekwencji natężenie prądu.

Reakcje tego typu wykorzystywane są w miareczkowaniu amperometrycznym, woltamperometrii itp.



# Metody analityczne wykorzystują cztery grupy reakcji chemicznych:

1. reakcje kwas – zasada (alkacymetria)
2. reakcje kompleksowania (kompleksometria)
3. reakcje strącania osadów (precypitometria)
4. reakcje redox (redoksymetria)

# reakcje redox (redoksymetria)

Metody oparte na reakcjach utleniania i redukcji.

W miarę przebiegu reakcji reduktor ulega utlenieniu (oddaje elektrony), natomiast utleniacz ulega redukcji (przyjmuje elektrony).

**Oksydometria** - titrant jest odczynnikiem o własnościach utleniających:

- manganometria  $\text{KMnO}_4$
- cerometria  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
- chromianometria  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$
- bromianometria  $\text{KBrO}_3$
- jodometria



**Reduktometria** - titrant jest odczynnikiem o własnościach redukujących (ferrometria  $\text{FeSO}_4$ , tytanometria  $\text{TiCl}_3$ )

Punkt równoważnikowy (PR) wyznaczany jest:

- potencjometrycznie



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

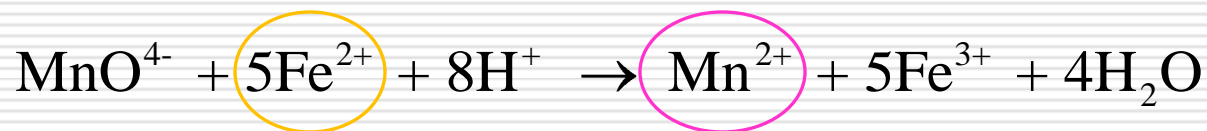
$$E_{\text{red1}} = E_{\text{ox2}} = E_{\text{PR}}$$

- za pomocą wskaźników

Wskaźniki te są układami redox, których forma utleniona posiada odmienne zabarwienie niż forma zredukowana.

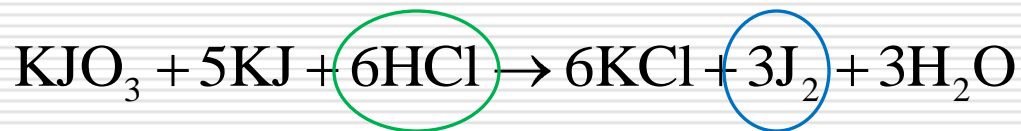
## Oznaczanie jonów żelaza **metodą manganometryczną**:

Roztwór z jonami żelaza po zakwaszeniu kwasem siarkowym miareczkuje się mianowanym roztworem nadmanganianu. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

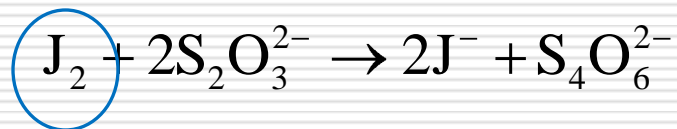


W miarę przebiegu reakcji zanika barwa żółta, pochodząca od jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , natomiast w punkcie końcowym miareczkowania pojawia się zabarwienie różowe, które dają jony  $\text{Mn}^{2+}$

## Oznaczanie kwasu solnego **metodą jodometryczną**:



Wydzielony jod w ilości równoważnej do oznaczanego HCl miareczkuje się mianowanym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$





## Literatura:

- i. Andrzej Cygański  
Chemiczne metody analizy ilościowej
- ii. Jerzy Minczewski, Zygmunt Marczenko,  
Chemia analityczna. T. 1, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa  
Chemia analityczna. T. 2, Analiza ilościowa  
Chemia analityczna. T. 3, Analiza instrumentalna
- iii. Ryszard Kocjan  
Chemia Analityczna
- iv. Zygmunt Kowalski, Władysław W. Kubiak, Jan Migdalski,  
Instrumentalne metody analizy chemicznej : laboratorium modułowe