

ANALIZA ILOŚCIOWA

ALKACYMETRIA

Materiały dodatkowe do zajęć z chemii dla studentów



Opracowała dr Anna Wiśła-Świder

ANALIZA MIARECZKOWA

Analiza miareczkowa - metodą ilościowego oznaczania substancji. Polega na stopniowym dodawaniu równoważnej chemicznie ilości roztworu mianowanego do roztworu oznaczanej substancji.

Roztwór mianowany - titrant jest to roztwór odczynnika o znanym dokładnym stężeniu (mol/dm^3) lub mianie. Miano roztworu (T_i) jest to liczba gramów substancji (m_i) zawarta w 1 cm^3 roztworu, gdzie (V_r) jest wzorem rozpuszczonej substancji:

$$T_i = \frac{m_i}{V_r} (\text{g/ml})$$

Punkt równoważnikowy (PR) - moment, w którym cały oznaczany związek przereagował z roztworem mianowanym, a zmierzona w tym punkcie objętość zużytego titranta umożliwia obliczenie zawartości oznaczanej substancji. Rozpoznanie punktu równoważnikowego odbywa się na zasadzie obserwacji zmian właściwości optycznych lub fizycznych roztworu. Zazwyczaj do roztworu miareczkowanego wprowadza się tzw. wskaźnik, który w momencie zakończenia reakcji zmienia barwę. Moment zmiany barwy wskaźnika nazywany jest **punktem końcowym miareczkowania (PK)** i powinien być równy punktowi równoważnikowemu. W praktyce jednak można obserwować między nimi pewną niezgodność.

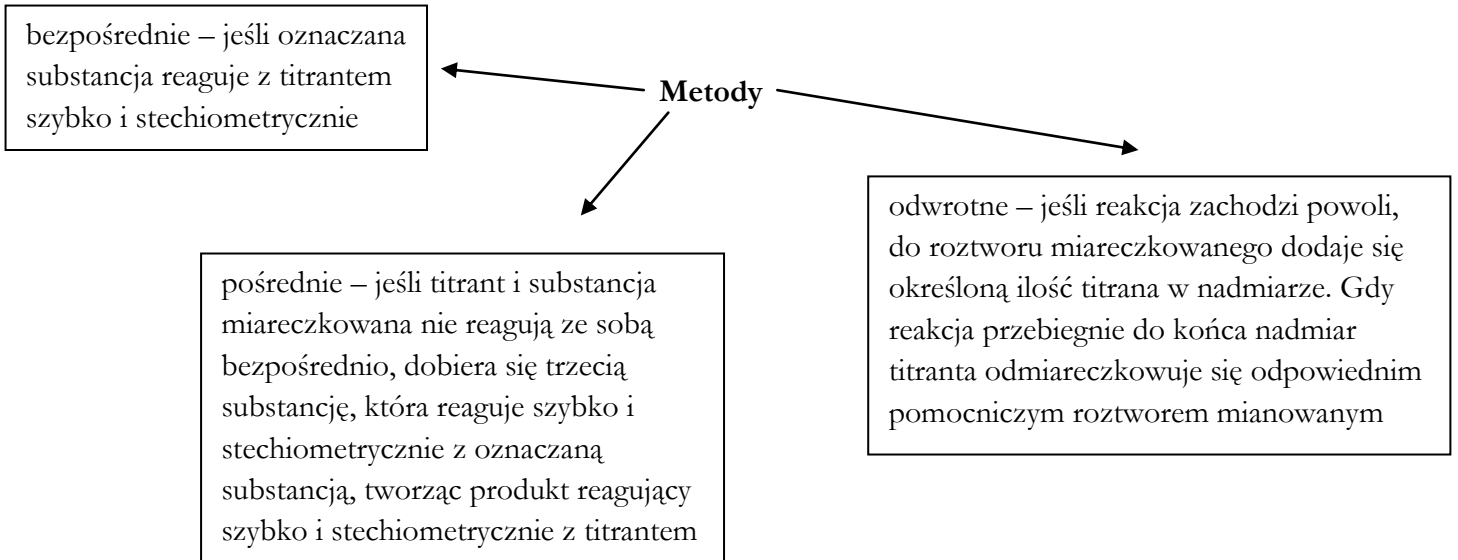
Różnica pomiędzy punktem równoważnikowym i punktem końcowym stanowi tzw. błąd miareczkowania, który można zminimalizować przez staranne dobranie wskaźnika do danego typu reakcji.

Reakcja wykorzystywana w analizie miareczkowej powinna spełniać następujące warunki:

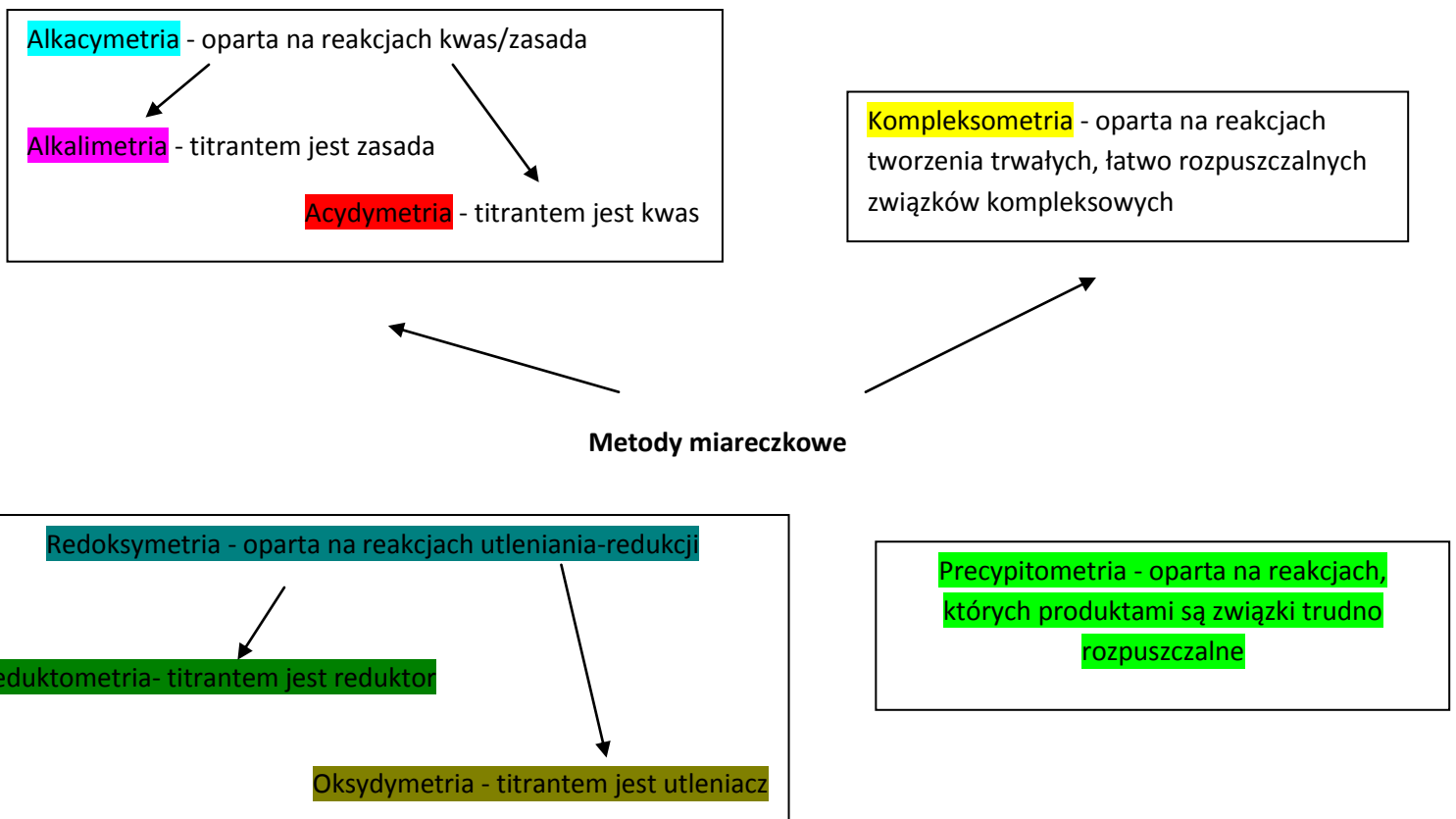
- przebiegać bardzo szybko
- przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem
- powinna istnieć możliwość dokładnego ustalenia punktu równoważnikowego
- związki chemiczne, biorące udział w reakcji powinny być dostatecznie trwale w roztworze i nie powinny wchodzić w reakcje z innymi składnikami roztworu.

Klasyfikacja metod miareczkowych

Klasyfikacja według sposobu miareczkowania



Klasyfikacja według typu zachodzącej reakcji chemicznej



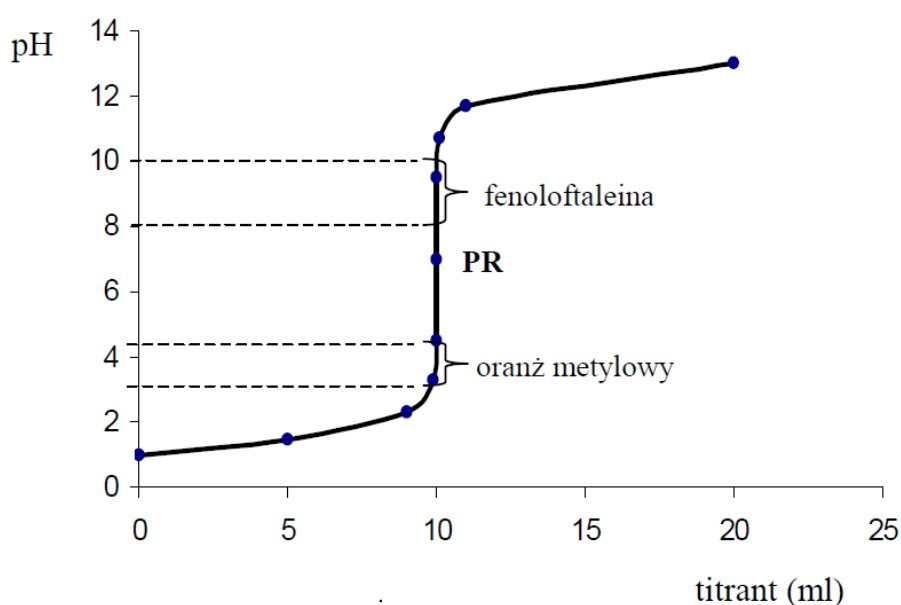
Alkacymetria - obejmuje metody oznaczania stężeń kwasów, zasad, a także soli mocnych kwasów i słabych zasad oraz soli mocnych zasad i słabych kwasów. Detekcja punktu końcowego odbywa się metodami instrumentalnymi (np. potencjometrycznie) lub wizualnymi. Wskaźnikami w alkacymetrii są słabe kwasy lub zasady organiczne, których formy zdysocjowane i niezdisocjowane różnią się barwą.

Tabela 1. Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii

Wskaźnik	Zakres pH	Zabarwienie w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Oranż metylowy	3,1–4,4	czerwone	żółtopomarańcz.
Fenoloftaleina	8,0–10,0	bezbarwne	czerwonofiolet.
Czerwień metylowa	4,2–6,2	czerwone	żółte
Błękit bromotymolowy	6,7–7,6	żółte	niebieskie

Przykładem oznaczenia alkacymetrycznego może być miareczkowanie 10 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,1000 mol/dm³ mianowanym roztworem NaOH o stężeniu 0,1000 mol/dm³. Na zmiareczkowanie 10 cm³ jednoprotowego, mocnego kwasu o stężeniu 0,1 mol/dm³ potrzeba 10 cm³ mocnej zasady NaOH o tym samym stężeniu, punkt równoważnikowy odpowiada wartości pH = 7.

Krzywa miareczkowania - graficzne przedstawienie zmian zachodzących w trakcie miareczkowania, odzwierciedla zależność pH roztworu od objętości dodanego titrantu wyrażonej w cm³.



Wartość pH 0,1- molowego roztworu HCl wynosi 1. Podczas miareczkowania mocną zasadą początkowo pH roztworu zmienia się w nieznacznym stopniu. Po dodaniu 5 cm³ roztworu NaOH wartość pH wzrasta tylko o niespełna 0,5 jednostki. Zmiareczkowanie kwasu w około 90% (co ma miejsce po dodaniu niespełna 9 cm³ titranta) powoduje wzrost wartości pH roztworu do 2. Wiadomo, że wzrost wartości pH o jedną jednostkę następuje wówczas, gdy stężenie jonów wodorowych zmniejsza się 10-krotnie, ponieważ

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Podczas dalszego miareczkowania objętością titranta rzędu 1 cm³ zmiany wartości pH są wyraźne i w pobliżu PR następuje bardzo gwałtowna zmiana pH, której odpowiada zmniejszenie stężenia jonów wodorowych o około milion razy. Ten gwałtowny wzrost pH nazywany jest skokiem miareczkowania, a jego detekcja umożliwia określenie punktu równoważnikowego. Skok miareczkowania zależy od stężeń zarówno roztworu miareczkowanego, jak i titranta oraz od ich mocy. Tym większy jest skok miareczkowania im bardziej stężone są roztwory oraz im mocniejszy jest kwas lub zasada.

Znajomość krzywej miareczkowania jest niezbędna dla dobrania odpowiedniego wskaźnika, który będzie zmieniał zabarwienie najbliżej punktu równoważnikowego lub wewnątrz skoku miareczkowania. Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą można stosować oranż metylowy, czerwień metylową lub fenolftaleinę.

Przykładowe zadania z rozwiązaniami

Zadanie 1 Na miareczkowanie 20 cm³ roztworu kwasu szczawiowego zużyto 19,4 cm³ 0,1045-molowego roztworu wodorotlenku potasu. Oblicz stężenie molowe kwasu. Jakiego wskaźnika użyto i dlaczego?

Rozwiązanie:

Dane:

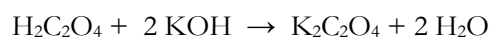
$$c_{\text{KOH}} = 0,1045 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{KOH}} = 19,4 \text{ cm}^3 = 0,0194 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 20 \text{ cm}^3 = 0,02 \text{ dm}^3$$

Równanie reakcji przebiegającej w roztworze:

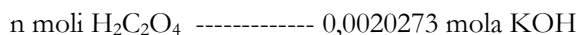
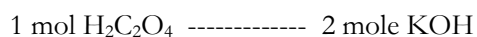
1 mol 2 mole



Obliczenie liczby moli KOH, która brała udział w reakcji:

$$n = c \cdot V = 0,1045 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,0194 \text{ dm}^3 = 0,0020273 \text{ mola}$$

Z równania reakcji wynika:



$$n = \frac{0,0020273}{2} = 0,00101365 \text{ mola H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

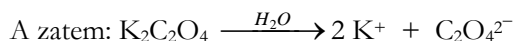
Obliczenie stężenia H₂C₂O₄:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,00132715 \text{ mola}}{0,02 \text{ dm}^3} = 0,0507 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

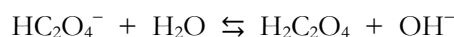
Stężenie roztworu H₂C₂O₄ wynosi 0,0507 mol/dm³.

Dobór wskaźnika:

Produktem reakcji szczawian potasu - sól mocnej zasady i słabego kwasu.



Sól ulega reakcji hydrolizy anionowej: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$



W punkcie równoważnikowym odczyn roztworu jest więc zasadowy, dlatego jako wskaźnika należy użyć fenoloftaleinę, której zakres zmiany barwy z bezbarwnej na blad różową przypada na wartość pH > 7.

Zadanie 2 Na miareczkowanie próbki kwasu siarkowego(VI) o objętości 10 cm³ i stężeniu 0,1010 mol/dm³ zużyto 9,5 cm³ roztworu amoniaku. Oblicz zawartość oraz stężenie amoniaku, uzasadnij dobór wskaźnika.

Rozwiązanie:

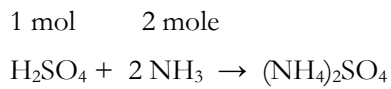
Dane:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1010 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ dm}^3$$

$$V_{NH_3} = 9,5 \text{ cm}^3 = 0,0095 \text{ dm}^3$$

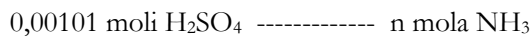
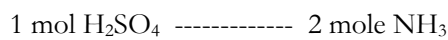
Równanie reakcji przebiegającej w roztworze:



Obliczenie liczby moli H_2SO_4 , która brała udział w reakcji:

$$n = c \cdot V = 0,1010 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,01 \text{ dm}^3 = 0,00101 \text{ mola}$$

Z równania reakcji wynika:



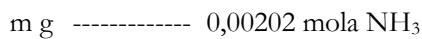
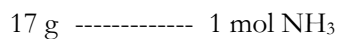
$$n = 2 \cdot 0,00101 = 0,00202 \text{ mola } NH_3$$

Obliczenie stężenia amoniaku:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,00202 \text{ mola}}{0,0095 \text{ dm}^3} = 0,2126 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Obliczenie zawartości amoniaku:

$$M_{NH_3} = 17 \text{ g/mol}$$

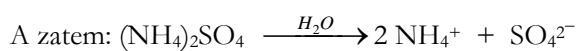


$$m = 17 \cdot 0,00202 = 0,0343 \text{ g}$$

Stężenie roztworu amoniaku wynosi $0,2126 \text{ mol/dm}^3$, a zawartość w 10 cm^3 roztworu o stężeniu $0,1010 \text{ mol/dm}^3$ $0,0343 \text{ g}$.

Dobór wskaźnika:

Produktem reakcji siarczan(VI) amonu - sól mocnego kwasu i słabej zasady.



Sól ulega reakcji hydrolizy kationowej: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

W punkcie równoważnikowym odczyn roztworu jest więc kwasowy, dlatego jako wskaźnika należy użyć oranż metylowy, którego zakres zmiany barwy z czerwonej na pomarańczową przypada na wartość $\text{pH} < 7$.

Zadanie 3 Nawazkę 0,0790 g węglanu sodu miareczkowano około 0,05-molowym roztworem kwasu siarkowego(VI) zużywając 15,0 cm^3 roztworu kwasu. Oblicz stężenie roztworu H_2SO_4 .

Rozwiązanie:

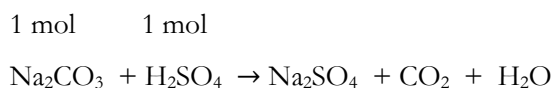
Dane:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ?$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 15 \text{ cm}^3 = 0,015 \text{ dm}^3$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0790 \text{ g}$$

Równanie reakcji przebiegającej w roztworze:



Obliczenie liczby moli Na_2CO_3 , która brała udział w reakcji:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g / mol}$$

$$106 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$0,0790 \text{ g} \text{ ----- } n \text{ mola Na}_2\text{CO}_3$$

$$n = 0,0007453 \text{ mola}$$

Z równania reakcji wynika:

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$n \text{ moli H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 0,0007453 \text{ mola}$$

$$n = 0,0007453 \text{ mola Na}_2\text{CO}_3$$

Obliczenie stężenia kwasu siarkowego(VI)

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,0007453 \text{ mola}}{0,015 \text{ dm}^3} = 0,04969 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Stężenie roztworu kwasu wynosi 0,04969 mol/dm³

Zadanie 4 Odmierzono 10 cm^3 roztworu kwasu octowego o stężeniu $0,1120 \text{ mol/dm}^3$ i miareczkowano mianowanym roztworem NaOH o stężeniu $0,1225 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz objętość NaOH zużytą na miareczkowanie próbki kwasu octowego. Uzasadnij dobór wskaźnika.

Rozwiązanie:

Dane:

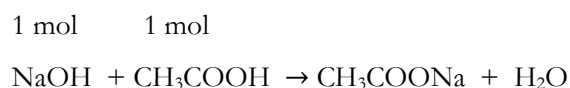
$$V_{\text{NaOH}} = ?$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,1225 \text{ mol/dm}^3$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1120 \text{ mol/dm}^3$$

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ dm}^3$$

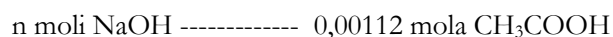
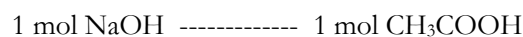
Równanie reakcji przebiegającej w roztworze:



Obliczenie liczby moli CH_3COOH , która brała udział w reakcji:

$$n = c \cdot V = 0,1120 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,01 \text{ dm}^3 = 0,00112 \text{ mola}$$

Z równania reakcji wynika:



$$n = 0,00112 \text{ mola NaOH}$$

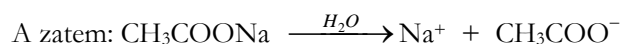
Obliczenie objętości wodorotlenku sodu:

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{c} = \frac{0,00112 \text{ mola}}{0,1225 \text{ mol/dm}^3} = 0,0091 \text{ dm}^3 = 9,4 \text{ cm}^3$$

Objętość NaOH zużyta na miareczkowanie próbki kwasu octowego wynosi $9,4 \text{ cm}^3$.

Dobór wskaźnika:

Produktem reakcji octan sodu - sól słabego kwasu i mocnej zasady.



Sól ulega reakcji hydrolizy anionowej: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

W punkcie równoważnikowym odczyn roztworu jest więc zasadowy, dlatego jako wskaźnika należy użyć fenoloftaleinę, której zakres zmiany barwy z bezbarwnej na bladoróżową przypada na wartość $\text{pH} > 7$.

Przykładowe zadania - sprawdź się!!!

Zadanie 1 Podaj różnice w przygotowaniu mianowanych roztworów:

- kwasu szczawiowego
- kwasu solnego
- węglańu sodu
- wodorotlenku sodu

Zadanie 2 Na miareczkowanie 20 cm^3 kwasu szczawiowego o stężeniu $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ zużyto $20,5 \text{ cm}^3$ roztworu wodorotlenku potasu. Oblicz stężenie wodorotlenku, uzasadnij dobór wskaźnika.

Zadanie 3 Oblicz zawartość kwasu azotowego(V) w próbce, jeśli na miareczkowanie tej próbki zużyto $10,5 \text{ cm}^3$ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu molowym $0,0987 \text{ mol/dm}^3$. Uzasadnij dobór wskaźnika.

Zadanie 4 Oblicz zawartość amoniaku w próbce, jeśli na miareczkowanie tej próbki zużyto $15,7 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu solnego o stężeniu molowym $0,0987 \text{ mol/dm}^3$. Jakiego wskaźnika należy użyć i dlaczego?

Zadanie 5 Naważkę kwasu szczawiowego o masie $0,0450 \text{ g}$ miareczkowano mianowanym roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu $0,0994 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz objętość roztworu wodorotlenku zużyto na miareczkowanie. Jakiego wskaźnika należy użyć do oznaczenia i dlaczego?

Zadanie 6 Na miareczkowanie $20,00 \text{ cm}^3$ roztworu węglańu sodu zużyto $25,1 \text{ cm}^3$ $0,1050$ -molowego roztworu kwasu solnego. Oblicz stężenie roztworu węglańu sodu. Oblicz zawartość węglańu sodu w 80 ml roztworu. Jakiego wskaźnika użyto i dlaczego?

Zadanie 7 $10,00 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu octowego zmiareczkowano za pomocą $13,2 \text{ cm}^3$ wodorotlenku sodu o stężeniu $0,1075 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz stężenie molowe kwasu oraz uzasadnij dobór wskaźnika.

Zadanie 8 $0,125 \text{ dm}^3$ roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu $0,5000 \text{ mol/dm}^3$ jest równoważne chemicznie gramom wodorotlenku wapnia.

Zadanie 9 Miareczkowano próbkę przecieru z czerwonych mrówek o masie w 30 g i zużyto $12,0 \text{ cm}^3$ $0,1002$ -molowego roztworu NaOH. Oblicz zawartość procentową kwasu mrówkowego w przecierze z mrówek.

Zadanie 10 Oblicz masę tlenku wapnia w próbce, jeśli na jej miareczkowanie zużyto $17,2 \text{ cm}^3$ $0,1110$ -molowego roztworu kwasu solnego.

Zadanie 11 Naważkę dwuwodnego szczawianu sodu o masie 0.0540 g miareczkowano roztworem kwasu solnego o stężeniu 0.1230 mol/dm^3 . Oblicz zużytą objętość kwasu.

Zadanie 12 Do 50 cm^3 wody wrzucono 0,25 g metalicznego sodu. Z uzyskanego roztworu pobrano pipetą próbkę o objętości 10 cm^3 i miareczkowano 0,1033-molowym roztworem kwasu solnego. Oblicz objętość HCl zużytą do oznaczenia próbki. Należy przyjąć założenie, że po rozтворzeniu sodu w wodzie roztwór nie zmienił swojej objętości.

Zadanie 13 Na miareczkowanie próbki zalewy z ogórków konserwowych o objętości 10 cm^3 i gęstości $1,1 \text{ g/cm}^3$ zużyto $11,7 \text{ cm}^3$ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1.1501 mol/dm^3 . Oblicz zawartość procentową kwasu octowego w oznaczanej zalewie.

Zadanie 14 Na oznaczenie próbki tlenku baru zużyto $14,4 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu solnego o stężeniu $0,1065 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz masę próbki.

Zadanie 15 Do próbki technicznego tlenku magnezu o masie 0,3g dodano 50 cm^3 kwasu solnego, którego 4 cm^3 jest równoważne z 0,04503g CaCO_3 . Nadmiar kwasu odmiareczkowano używając $4,8 \text{ cm}^3$ roztworu NaOH o stężeniu $0,19980 \text{ mol/dm}^3$. Jaka jest procentowa zawartość czystego tlenku magnezu w próbce?