

Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

Alkacymetria

1. Przygotowanie i nastawianie miana roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l

Mianowany roztwór HCl w naszym laboratorium otrzymuje się przez rozcieńczenie wodą destylowaną stężonego kwasu solnego do odpowiedniej objętości i następnie ustalenie dokładnego miana otrzymanego roztworu przez miareczkowanie odważek wysuszonego węglanu sodowego.

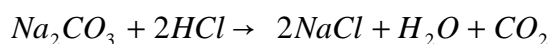
Handlowy stężony kwas solny jest roztworem o stężeniu 36,2 % i gęstości 1,18 g/ml. Masa molowa HCl wynosi 36,5 g/mol. Do przyrządzenia 1 litra roztworu o stężeniu 0,1 mol/l potrzeba więc 3,65 g kwasu. Jeśli 36,2 g kwasu znajduje się w 100 g roztworu (z definicji stężenia procentowego), to 3,65 g znajduje się w 10,08 g tego roztworu, czyli (uwzględniając gęstość roztworu) w objętości 8,54 ml.

W celu przygotowania roztworu o stężeniu około 0,1 mol/l należy wlać do butelki o pojemności 1 litra około 200 ml wody destylowanej, następnie dodać odmierzone cylinderkiem miarowym około 8,5 ml stężonego kwasu solnego, uzupełnić wodą do objętości 1 litra i dokładnie wymieszać.

▪ Nastawianie miana roztworu HCl na odważki węglanu sodu

Czysty bezwodny węglan sodu może zawierać niewielkie ilości wilgoci i domieszki wodorowęglanu sodu. Węglan sodu o stałym składzie można otrzymać przez prażenie $NaHCO_3$ w temp. 543 K (270 °C). Prażenie można przeprowadzić w tyglu porcelanowym, piecu elektrycznym lub na łaźni piaskowej. Zachodzi wtedy jego rozkład zgodnie z równaniem: $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$.

Nastawianie roztworu HCl na odważki Na_2CO_3 polega na reakcji:



Na podstawie tej reakcji można zapisać równanie:

$$\frac{n_{Na_2CO_3}}{1} = n_{HCl}, \quad \text{czyli} \quad \frac{m_{Na_2CO_3}}{2} = c_{HCl} \cdot v_{HCl}$$

Znając masę odważki węglanu $m_{Na_2CO_3}$, jego masę molową $M_{Na_2CO_3}$ oraz objętość kwasu v_{HCl} użytą na zmiareczkowanie odważki, można obliczyć stężenie kwasu c_{HCl} .

Wykonanie oznaczenia

Przygotować 3 kolbki stożkowe o pojemności 250 - 300 ml, do każdej odważyć na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,1 mg) po 0,15 - 0,20 g węglanu sodu, dodać około 100 ml wody i 2 - 3 krople roztworu oranżu metylowego. Próbki miareczkować roztworem kwasu solnego do pierwszej zauważalnej zmiany wskaźnika (z żółtej do jasnopomarańczowej). Stężenie molowe kwasu c_{HCl} obliczyć ze wzoru:

$$c_{HCl} = \frac{m_{Na_2CO_3}}{\frac{1}{2} M_{Na_2CO_3} \cdot v_{HCl}} \quad [\text{mol/l}]$$

gdzie

$m_{Na_2CO_3}$ - masa odważki węglanu sodu [g]

v_{HCl} - objętość kwasu zużyta na zmiareczkowanie danej odważki [l]

$M_{Na_2CO_3} = 106 \text{ g/mol}$

Na podstawie wyników miareczkowania trzech różnych odważek węglanu sodu otrzymuje się trzy wartości stężenia kwasu. Teoretycznie wszystkie trzy wyniki powinny być takie same (miareczkuje się tym samym roztworem kwasu). Wiadomo jednak, że wszystkie pomiary obarczone są pewnym błędem. Jeśli błąd względny pomiędzy kolejnymi wynikami nie przekracza 0,5 %, należy obliczyć średnią arytmetyczną ze wszystkich trzech wyników, otrzymując w ten sposób ostateczne stężenie nastawianego roztworu kwasu. Jeśli jeden z wyników różni się znacząco od pozostałych, należy go odrzucić i średnie stężenie kwasu obliczyć na podstawie dwóch pozostałych. Jeśli wszystkie wyniki różnią się znacznie od siebie (błąd względny pomiędzy wynikami jest większy niż 0,5 %), należy przygotować następne odważki i miareczkować nastawianym roztworem kwasu aż do osiągnięcia zadowalających rezultatów.

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór stężony)	Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
Na ₂ CO ₃ (stały)	Działa drażniąco na oczy.
Na ₂ CO ₃ (roztwór 0,1 – 0,5 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

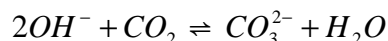
2. Oznaczanie wodorotlenku sodu

Podczas miareczkowania wodorotlenku sodu roztworem kwasu solnego zachodzi reakcja: $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$.

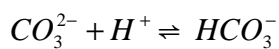
W celu określenia punktu końcowego tego miareczkowania przy dostatecznie czystych roztworach $NaOH$ można używać wszystkich wskaźników, których zakres zmiany barwy mieści się w granicach skoku miareczkowania (dla roztworów o stężeniu około 0,1 mol/l w zakresie pH od 4,3 do 9,7).

Roztwory $NaOH$ stykające się z powietrzem zawierają zawsze pewne ilości węglanu sodu (na skutek pochłaniania CO_2 z powietrza). W takim przypadku do miareczkowania należy stosować wskaźniki zmieniające barwę w kwaśnym zakresie pH , np. oranż metylowy.

Na wytworzenie 1 mola węglanu z CO_2 zużywa się 2 mole zasady zgodnie z równaniem:

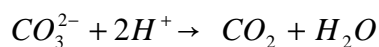


Jeśli miareczkuje się węglany wobec fenoloftaleiny, to odbarwienie wskaźnika następuje w wyniku zmiareczkowania węglanu do wodorowęglanu (pH roztworu wodorowęglanu wynosi 8,3):



Z obu powyższych reakcji wynika, że na zmiareczkowanie 2 moli zasady, z których powstał 1 mol węglanu, potrzebny jest 1 mol kwasu. Ostatecznie więc zawartość $NaOH$ obliczona na podstawie miareczkowania wobec fenoloftaleiny będzie zaniżona.

Jeśli natomiast miareczkuje się węglany wobec oranżu metylowego, to zmiana barwy wskaźnika następuje w wyniku zmiareczkowania węglanu do kwasu węglowego (pH roztworu kwasu węglowego jest rzędu 4):



Na zmiareczkowanie 2 moli zasady, z których powstał 1 mol węglanu, potrzebne są w tym wypadku 2 mole kwasu. Zatem liczba moli kwasu jest równa liczbie moli zasady, tak jak w przypadku miareczkowania zasady kwasem w nieobecności węglanu.

Wynika stąd, że jeśli wodorotlenek zawiera węglany, to dobre wyniki miareczkowania osiąga się tylko w przypadku użycia oranżu metylowego lub innego wskaźnika zmieniającego barwę w kwaśnym zakresie pH .

Wykonanie oznaczenia

Z rozcieńczonego wodą destylowaną w kolbie miarowej do 100 ml zadania kontrolnego odmierzyć pipetą po 20 (lub 25 ml - w zależności od pojemności pipety) roztworu do trzech kolbek stożkowych, dodać do każdej około 50 ml wody destylowanej oraz 2 - 3 krople oranżu metylowego i miareczkować przygotowanym mianowanym roztworem kwasu solnego do zmiany barwy z żółtej na przejściową jasno pomarańczową (cebulkową).

Zawartość $NaOH$ (m_{NaOH}) w otrzymanym zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{NaOH} = v_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot M_{NaOH} \cdot w \quad [g]$$

gdzie :

v_{HCl} - średnia (z trzech miareczkowanych próbek) objętość roztworu HCl [l]

c_{HCl} - stężenie roztworu HCl [mol/l]

$M_{NaOH} = 40,00$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
NaOH (roztwór 0,5 mol/l)	Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

3. Oznaczanie wodorotlenku sodu i węglanu sodu obok siebie

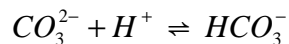
Alkacymetryczne oznaczanie wodorotlenku i węglanu obok siebie można wykonać dwoma metodami: metodą Winklera i metodą Wardera. W metodzie Winklera poprzez zmiareczkowanie próbki kwasem solnym w obecności oranżu metyloвого ustala się sumę zawartości obu składników. Następnie do drugiej równoległej próbki roztworu badanego dodaje się roztworu $BaCl_2$. W takich warunkach węglany wytrącają się w postaci $BaCO_3$, a pozostały w roztworze wodorotlenek miareczkuje się kwasem solnym w obecności fenoloftaleiny. Różnica wyników obu oznaczeń odpowiada ilości kwasu, która jest równoważna ilości zawartego w roztworze węglanu.

W naszym laboratorium stosuje się metodę Wardera, która jest prostsza w wykonaniu. Polega ona na kolejnym miareczkowaniu próbki mianowanym roztworem kwasu solnego wobec dwóch wskaźników: fenoloftaleiny i oranżu metyloвого. Wykorzystana jest tu reakcja dwustopniowego zobojętniania roztworu Na_2CO_3 .

W miarę dodawania kwasu następuje najpierw zobojętnienie jonów OH^- pochodzących z dysocjacji $NaOH$ (najmocniejsza zasada w roztworze), według równania:

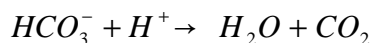


a następnie zobojętnienie jonów CO_3^{2-} pochodzących z dysocjacji Na_2CO_3 do wodorowęglanów:

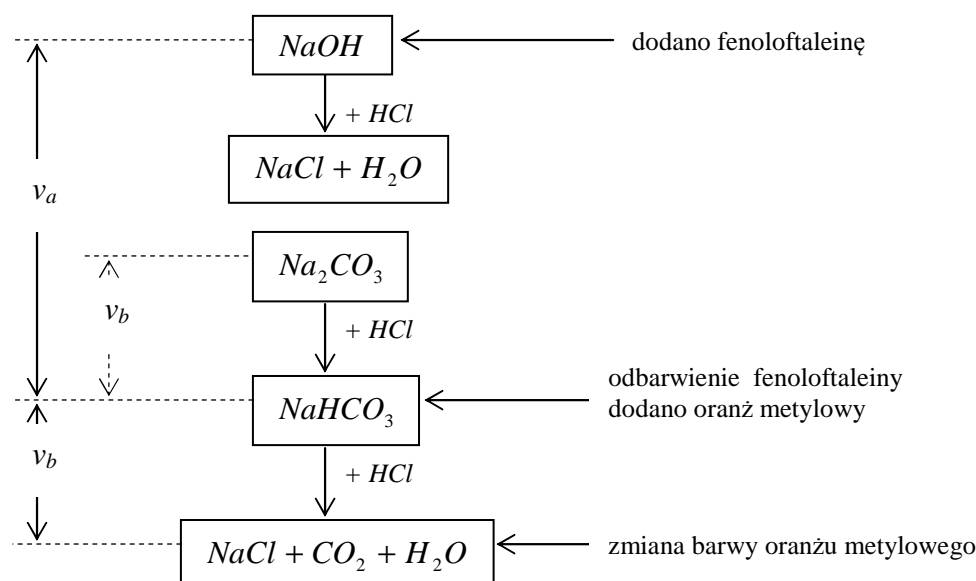


W punkcie równoważnikowym tej reakcji roztwór ma $pH = 8,3$ i jeśli zastosuje się fenoloftaleinę jako wskaźnik, następuje odbarwienie się roztworu. Jak widać z równań, zobojętnieniu uległa całkowita ilość $NaOH$ i połowa Na_2CO_3 .

Następnie do miareczkowanej próbki dodaje się oranżu metyloвого i miareczkuje się dalej roztworem kwasu solnego. Następuje wówczas zobojętnienie wodorowęglanu sodu zgodnie z równaniem:



W drugim punkcie równoważnikowym roztwór jest nasycony CO_2 i wykazuje pH około 4. Następuje więc zmiana barwy wskaźnika. Schemat miareczkowania mieszaniny Na_2CO_3 i $NaOH$ przedstawiony jest na Rysunku 12.



Rys. 12. Schemat miareczkowania mieszaniny Na_2CO_3 i NaOH .

Metoda Wardera daje dobre wyniki, gdy zawartość węgla sodu jest znacznie mniejsza od zawartości wodorotlenku. Można ją więc wykorzystywać np. do oznaczania czystości NaOH .

Wykonanie oznaczenia

Z kolbki miarowej zawierającej rozcieńczony roztwór zadania kontrolnego pobrać pipetą po 20 (lub 25 ml) roztworu, przenieść do 3 kolb stożkowych o pojemności 250 - 300 ml, dodać 2 - 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego aż do odbarwienia roztworu. Zanotować objętość zużytego kwasu (v_a ml), dodać 2 - 3 krople oranżu metylowego i miareczkować dalej roztworem HCl do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na cebulkową. Zanotować objętość kwasu użytą na drugie miareczkowanie (v_b ml). Miareczkowanie powtórzyć trzykrotnie.

Z podanych rozważań wynika, że na zmiareczkowanie wodorotlenku zużyto ($v_a - v_b$) ml kwasu, natomiast na zmiareczkowanie węgla sodu $2v_b$ ml kwasu. Wynik analizy na zawartość wodorotlenku sodu i węgla sodu w próbce kontrolnej należy podać w milimolach.

Ponieważ $n_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}$ i $n_{1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1/2} = c_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}$

to ilość milimoli obu oznaczanych składników w całej badanej próbce obliczyć ze wzorów:

$$n_{NaOH} = c_{HCl} \cdot (v_a - v_b) \cdot w \text{ [mmol]}$$

$$n_{1/2 Na_2CO_3} = c_{HCl} \cdot 2v_b \cdot w \text{ [mmol]}$$

gdzie:

v_a - objętość roztworu HCl zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny [ml]

v_b - objętość roztworu HCl zużyta na miareczkowanie wobec oranżu metylowego (po odbarwieniu fenoloftaleiny) [ml]

c_{HCl} - stężenie roztworu kwasu solnego [mmol/ml]

w - współmierność kolby z pipetą.

Objętości v_a i v_b wzięte do obliczeń są średnią z trzech próbek.

Zawartość wodorotlenku sodu i węgla sodu w gramach można obliczyć

następująco: $m_{NaOH} = n_{NaOH} \cdot M_{NaOH}$ i $m_{Na_2CO_3} = n_{1/2 Na_2CO_3} \cdot \frac{1}{2} M_{Na_2CO_3}$

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
NaOH (roztwór 0,5 mol/l)	Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
Na ₂ CO ₃ (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
Na ₂ CO ₃ (roztwór 0,5 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

4. Przygotowanie i nastawianie miana roztworu $NaOH$ o stężeniu 0,1 mol/l

W naszym laboratorium mianowany roztwór wodorotlenku sodu sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej przybliżonej ilości gramów $NaOH$ potrzebnej do uzyskania roztworu o żądanym stężeniu i nastawienie otrzymanego roztworu na mianowany roztwór kwasu solnego. Miareczkowanie prowadzi się wobec oranżu metylowego.

W celu przygotowania 1 l roztworu $NaOH$ o stężeniu około 0,1 mol/l należy odważyć około 4 g $NaOH$ i rozpuścić w 1 l wody destylowanej. Całość dokładnie wymieszać.

▪ Nastawianie miana roztworu $NaOH$ na mianowany roztwór HCl

Do 3 kolb stożkowych o pojemności 250 - 300 ml odmierzyć pipetą po 20 (lub 25 ml) roztworu kwasu solnego o dokładnie znanym stężeniu, dodać 2 - 3 krople oranżu metylowego i miareczkować kolejne próbki roztworem wodorotlenku sodu do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na żółtą, (a nie przejściową - cebulkową, ponieważ punkt równoważnikowy znajduje się przy $pH = 7$, a tymczasem barwa cebulkowa występuje w zakresie pH od 3,1 do 4,4, czyli jeszcze w dość mocno kwaśnym roztworze).

Stężenie nastawianego roztworu $NaOH$ (c_{NaOH}) obliczyć ze wzoru :

$$c_{NaOH} = \frac{c_{HCl} \cdot v_{HCl}}{v_{NaOH}} \text{ [mol/l]}$$

gdzie:

c_{HCl} - stężenie mianowanego roztworu kwasu solnego [mol/l],

v_{HCl} - objętość mianowanego roztworu HCl wzięta do miareczkowania
(20 lub 25 ml - w zależności od pojemności pipety)

v_{NaOH} - średnia objętość roztworu $NaOH$ zużyta na zmiareczkowanie próbek HCl

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
NaOH (stały)	Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

5. Oznaczanie kwasu solnego

Oznaczanie kwasu solnego polega na miareczkowaniu badanego roztworu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. Kwas solny jako mocny kwas ulega zobojętnieniu według równania: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Przy stężeniach kwasu rzędu 0,1 mol/l skok krzywej miareczkowania jest dostatecznie duży i można używać wielu wskaźników, zmieniających barwę w szerokim zakresie wartości *pH*. W naszym laboratorium używa się do tego miareczkowania oranżu metyloвого.

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany roztwór zadania kontrolnego rozcieńczyć w kolbie miarowej o pojemności 100 ml do kreski i dobrze wymieszać. Następnie do trzech kolbek stożkowych o pojemności 250 - 300 ml odmierzyć pipetą po 20 ml (lub 25 ml) roztworu, dodać 2 - 3 krople oranżu metyloвого i miareczkować mianowanym roztworem *NaOH* do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na żółtą.

Zawartość *HCl* (m_{HCl}) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{HCl} = c_{NaOH} \cdot v_{NaOH} \cdot M_{HCl} \cdot w \quad [g]$$

gdzie:

c_{NaOH} - stężenie roztworu *NaOH* [mol/l]

v_{NaOH} - średnia (z trzech próbek) objętość roztworu *NaOH* [l]

$M_{HCl} = 36,46$ g/mol

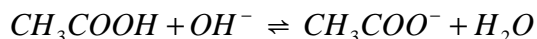
w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
HCl (roztwór 0,5 mol/l)	Może powodować korozję metali. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

6. Oznaczanie kwasu octowego

W celu oznaczenia kwasu octowego badany roztwór miareczkuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodu.

Reakcja zobojętnienia przebiega według równania:



W punkcie równoważnikowym tego miareczkowania o pH roztworu decyduje słaba zasada anionowa CH_3COO^- . Odczyn roztworu jest alkaliczny. Do takiego miareczkowania nie można więc używać wskaźników zmieniających barwę w kwaśnym zakresie pH . Skok krzywej miareczkowania słabego kwasu jest niewielki i dobór wskaźników jest bardziej ograniczony. Dla roztworu kwasu o stężeniu rzędu 0,1 mol/l najlepszym wskaźnikiem pozwalającym uchwycić punkt końcowy miareczkowania z dostateczną dokładnością jest fenoloftaleina.

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany roztwór zadania kontrolnego rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 ml do kreski, dobrze wymieszać. Do trzech kolbek stożkowych o pojemności 250 - 300 ml odmierzyć pipetą po 20 (lub 25) ml roztworu, dodać 2 - 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem NaOH do pierwszego trwałego różowego zabarwienia.

Zawartość CH_3COOH ($m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot w \quad [\text{g}]$$

gdzie:

c_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu NaOH [mol/l]

v_{NaOH} - średnia (z trzech miareczkowanych próbek) objętość roztworu NaOH [l]

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,05$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
CH ₃ COOH (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
CH ₃ COOH (roztwór 0,5 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

7. Oznaczanie kwasu solnego i fosforowego(V) obok siebie

Kwas fosforowy (V) jest kwasem trójprotonowym o kolejnych stałych dysocjacji ($pK_{a1} = 2,0$, $pK_{a2} = 7,2$, $pK_{a3} = 12,3$) różniących się między sobą co najmniej o cztery rzędy wielkości. Na krzywej miareczkowania tego kwasu widoczne są więc trzy oddzielne punkty równoważnikowe, odpowiadające zobojętnianiu kolejnych protonów. Do celów analitycznych wykorzystuje się dwa pierwsze punkty równoważnikowe, trzeci jest trudny do uchwycenia, ponieważ pH roztworu w tym punkcie różni się niewiele od pH mocnej zasady. W pierwszym punkcie równoważnikowym pH roztworu wynosi w przybliżeniu 4,6. Można więc miareczkować kwas fosforowy (V) jako kwas jednoprotonowy, używając czerwieni metylowej (zakres wskaźnikowy pH : 4,2 – 6,3) jako wskaźnika. W drugim punkcie równoważnikowym pH roztworu wynosi w przybliżeniu 9,7, można więc miareczkować kwas fosforowy (V) jako kwas dwuprotonowy wobec tymoloftaleiny (zakres wskaźnikowy pH : 9,3 – 10,5) jako wskaźnika.

Metoda oznaczania kwasu solnego i fosforowego (V) obok siebie polega na kolejnym miareczkowaniu próbki mianowanym roztworem zasady sodowej wobec dwóch wskaźników: czerwieni metylowej i tymoloftaleiny. Wykorzystana jest tu reakcja dwustopniowego zobojętniania roztworu H_3PO_4 .

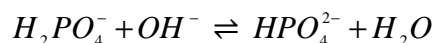
W miarę dodawania zasady następuje najpierw zobojętnienie jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji HCl (najmocniejszy kwas w roztworze), według równania:



a następnie zobojętnienie jonów wodorowych pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego (V): $H_3PO_4 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O$

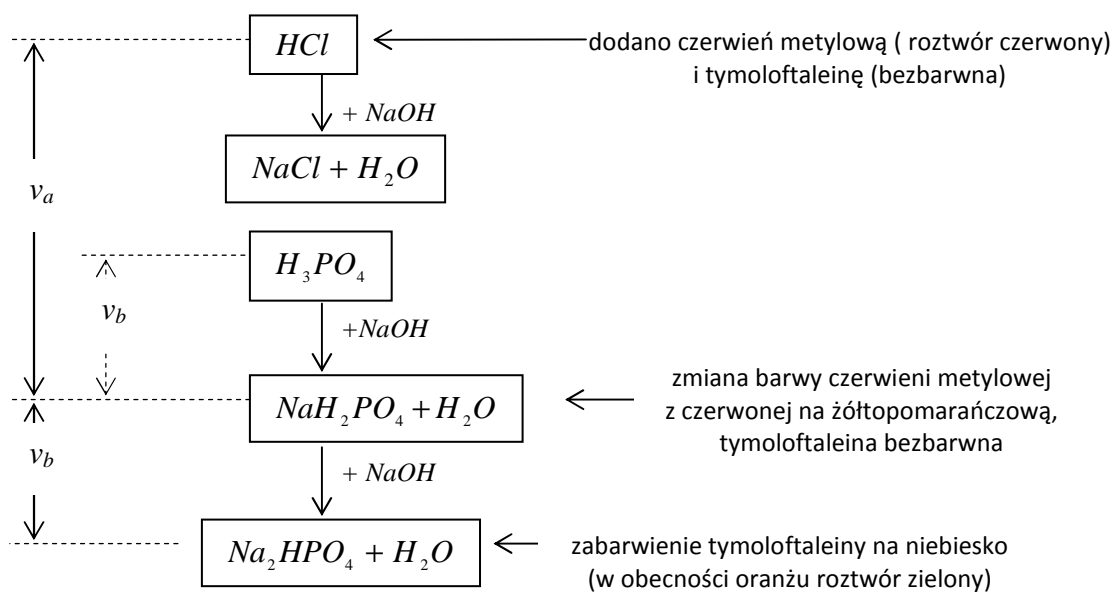
Zmiana barwy czerwieni metylowej zachodzi w momencie, kiedy zobojętnieniu ulega całkowita ilość HCl i połowa H_3PO_4 (traktowanego jako kwas dwuprotonowy). Drugi wskaźnik – tymoloftaleina – pozostaje bezbarwna.

Przy dalszym miareczkowaniu zasadą sodową następuje zobojętnianie drugiego protonu według reakcji:



W drugim punkcie równoważnikowym roztwór wykazuje pH około 9,7. Następuje wtedy zabarwienie tymoloftaleiny na niebiesko. Ponieważ w roztworze jest obecna czerwień metylowa o zabarwieniu żółtym, roztwór ma więc barwę zieloną.

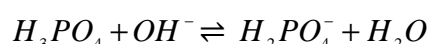
Schemat miareczkowania mieszaniny H_3PO_4 i HCl przedstawia rysunek:



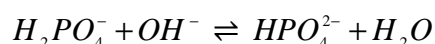
Wykonanie oznaczenia kwasu solnego i fosforowego (V) obok siebie

Z kolbki miarowej zawierającej rozcieńczony roztwór zadania kontrolnego pobrać pipetą po 20 ml (lub 25 ml) roztworu, przenieść do 3 kolb stożkowych o pojemności 250 - 300 ml, dodać po 2 - 3 krople czerwieni metylowej oraz tymoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem zasady sodowej do pierwszej zmiany zabarwienia czerwieni metylowej (kolor żółtopomarańczowy). Zannotować objętość zużytej zasady (v_a ml), następnie miareczkować dalej roztworem $NaOH$ do momentu zabarwienia drugiego wskaźnika obecnego w roztworze – tymoloftaleiny na niebiesko (w obecności czerwieni metylowej kolor roztworu zielony). Zannotować objętość zasady użytą na drugie miareczkowanie, czyli objętość dodanej zasady od momentu zmiany barwy czerwieni metylowej do momentu zabarwienia tymoloftaleiny (v_b ml). Miareczkowanie powtórzyć trzykrotnie.

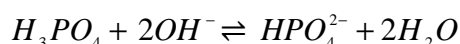
W momencie zmiany barwy czerwieni metylowej (v_a ml) zobojętnieniu ulega cały kwas solny i połowa kwasu fosforowego (traktowanego jako kwas dwuprotonowy) według reakcji:



W momencie zabarwienia tymoloftaleiny (v_b ml) zobojętnieniu ulega druga połowa kwasu fosforowego według reakcji:



Zatem na zmiareczkowanie kwasu solnego zużywa się ($v_{NaOH} = v_a - v_b$) ml zasady, natomiast na zmiareczkowanie kwasu fosforowego według sumarycznej reakcji:



zużywa się $v_{NaOH} = 2v_b$ ml zasady.

Z równania reakcji zobojętniania kwasu solnego wynika, że:

$$n_{HCl} = c_{NaOH} \cdot v_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot (v_a - v_b)$$

Natomiast z reakcji zobojętniania kwasu fosforowego jako kwasu dwuprotonowego wynika, że:

$$\frac{n_{H_3PO_4}}{1/2} = c_{NaOH} \cdot v_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot 2v_b$$

Zawartość obu oznaczanych składników mieszaniny (m_{HCl} i $m_{H_3PO_4}$) w zadaniu kontrolnym ostatecznie oblicza się ze wzorów:

$$m_{HCl} = c_{NaOH} \cdot (v_a - v_b) \cdot M_{HCl} \cdot w \text{ [g]}$$

$$m_{H_3PO_4} = c_{NaOH} \cdot 2v_b \cdot \frac{1}{2} M_{H_3PO_4} \cdot w = c_{NaOH} \cdot v_a \cdot M_{H_3PO_4} \cdot w \text{ [g]}$$

gdzie:

v_a - objętość roztworu *NaOH* zużyta na miareczkowanie wobec czerwieni metylowej [l]

v_b - objętość roztworu *NaOH* zużyta na miareczkowanie wobec tymoloftaleiny [l]

(od momentu zmiany barwy czerwieni metylowej)

c_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu *NaOH* [mol/l]

$M_{HCl} = 36,46 \text{ g/mol}$

$M_{H_3PO_4} = 98,00 \text{ g/mol}$

w - współmierność kolby z pipetą.

Objętości v_a i v_b wzięte do obliczeń są średnią z trzech miareczkowanych próbek.

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
HCl (roztwór 0,5 mol/l)	Może powodować korozję metali. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
H ₃ PO ₄ (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

Potencjometria

Różnica pomiędzy miareczkowaniem sposobem klasycznym i miareczkowaniem potencjometrycznym polega na różnym sposobie ustalenia punktu końcowego miareczkowania.

W miareczkowaniu klasycznym do tego celu używa się wskaźników wizualnych, natomiast w miareczkowaniu potencjometrycznym punkt końcowy wyznacza się ze zmian potencjału elektrody wskaźnikowej powstałych na skutek reakcji zachodzącej w czasie miareczkowania.

Bezpośredni pomiar potencjału elektrody nie jest możliwy; obserwuje się więc zmiany siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z elektrody, której potencjał zależy od zmian stężenia składnika oznaczanego lub odczynnika miareczkującego, tzw. elektrody wskaźnikowej i elektrody o stałym potencjale w warunkach prowadzenia pomiaru, tzw. elektrody porównawczej, zwanej też elektrodą odniesienia.

W miareczkowaniu potencjometrycznym mierzy się różnice potencjałów między elektrodą wskaźnikową i elektrodą odniesienia po dodaniu każdej porcji mianowanego roztworu odczynnika miareczkującego.

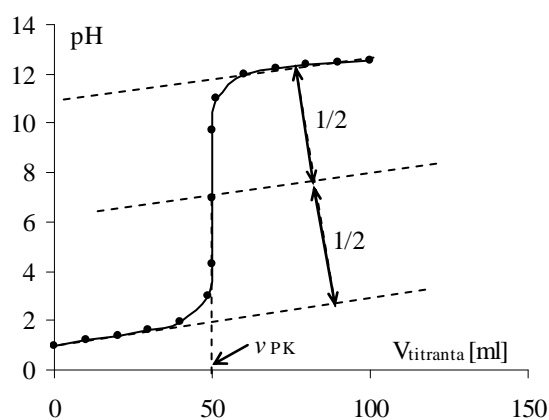
W przypadku oznaczeń alkacymetrycznych stosuje się elektrody wskaźnikowe, których potencjał zależy od stężenia jonów wodorowych i jest funkcją liniową pH roztworu. Do tego typu elektrod należą: elektroda szklana, chinhydronowa i antymonowa.

Pomiary SEM wykonuje się na specjalnych przyrządach, zwanych pehametrami. Są to aparaty służące do wyznaczania pH metodą porównawczą. Roztworami wzorcowymi, na które kalibruje się pehametr są roztwory buforowe o dokładnie oznaczonym pH .

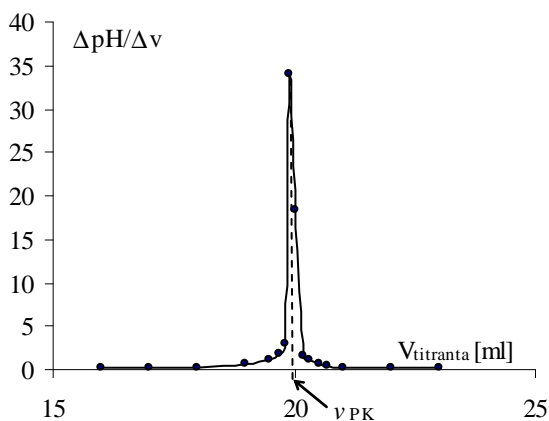
Technika miareczkowania potencjometrycznego metodą klasyczną polega na pomiarze SEM ogniwa po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego. Zmiany SEM lub pH są na początku miareczkowania nieznaczne; można dodawać więc stosunkowo duże porcje roztworu miareczkującego - rzędu 1 ml. W miarę zbliżania się do punktu końcowego miareczkowania zmiany te stają się coraz większe. Należy wtedy zmniejszać porcje dodawanego odczynnika (aż do 0,1 ml). W punkcie końcowym zmiany osiągają maksimum, po czym znów maleją i odczynnik miareczkujący można dodawać większymi porcjami.

Otrzymane w trakcie miareczkowania wyniki SEM (lub pH) umieszcza się w tabeli wraz z odpowiadającymi im objętościami odczynnika miareczkującego. Na podstawie danych z takiej tabeli wykreśla się zależność SEM (lub pH) od objętości

dodawanego titranta, czyli krzywą miareczkowania. Z przebiegu krzywej wyznacza się punkt końcowy miareczkowania metodą graficzną lub metodą pierwszej pochodnej.



Wyznaczanie PK miareczkowania metodą graficzną.



Wyznaczanie PK miareczkowania metodą pierwszej pochodnej.

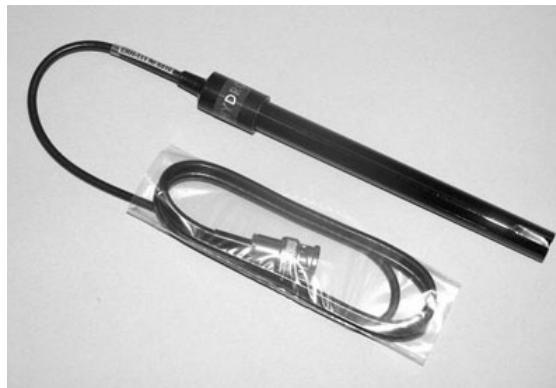
Metoda graficzna polega na tym, że wykreśla się dwie styczne równoległe do krzywej miareczkowania przed i po punkcie przegięcia. W połowie odległości między nimi wykreśla się trzecią równoległą. Z punktu przecięcia się trzeciej prostej z krzywą miareczkowania prowadzi się prostą prostopadłą do osi odciętych. Punkt przecięcia się prostej z osią odciętych wyznacza objętość dodawanego odczynnika odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania. Sposób ten daje najlepsze wyniki w przypadku, gdy krzywa jest symetryczna i gdy równoległe styczne są jednocześnie równoległymi do osi odciętych.

Metoda pierwszej pochodnej polega na wyznaczeniu kolejnych przyrostów objętości Δv dodawanego odczynnika i odpowiadających im przyrostów potencjału ΔE lub ΔpH , a następnie na wykreśleniu krzywej $\Delta E / \Delta v$ lub $\Delta \text{pH} / \Delta v$ w zależności od objętości v dodawanego odczynnika. Maksimum tej krzywej rzutowane na oś odciętych wyznacza

objętość roztworu mianowanego, odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania. Sposób ten jest tym dokładniejszy, im mniejsze porcje odczynnika dodaje się w czasie miareczkowania.

W porównaniu z miareczkowaniem ze wskaźnikami barwnymi miareczkowanie potencjometryczne jest bardziej pracochłonne i wymaga dodatkowej aparatury, ma jednak bardziej ogólne zastosowanie. Tym sposobem można oznaczyć kilka składników obok siebie w jednym miareczkowaniu, jak również miareczkować w roztworach mętnych i zabarwionych. Dokładność i precyzja miareczkowania potencjometrycznego jest większa niż w metodach wizualnych. Określenie punktu końcowego miareczkowania potencjometrycznego na podstawie krzywej miareczkowania jest ściśle i obiektywne.

- **elektroda kombinowana do pomiaru pH**



Elektroda kombinowana (zespolona) typu ERH-111 do pomiaru pH firmy Hydromet.

- **pH -metr typu CP – 411**


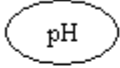





Pehametr typu CP – 411 firmy Elmetron.

pH-metr typu CP-411 firmy Elmetron z Zabrze jest nowoczesnym urządzeniem zapewniającym wysoką dokładność i stabilność pomiaru oraz prostotę obsługi. Przyrząd ten służy do pomiaru pH i temperatury. Jest przystosowany do pracy ze wszystkimi typami kombinowanych elektrod pH -metrycznych; współpracuje też z odpowiednim czujnikiem temperatury.

W przedniej ściance przyrządu umieszczony jest wyświetlacz, na którym w zależności od wyboru wyświetlany jest wynik pomiaru pH w jednostkach pH lub wynik pomiaru temperatury w $^{\circ}C$. Symbole jednostek znajdują się obok wyświetlanego wyniku.

Klawiatura umieszczona pod wyświetlaczem posiada następujące przyciski:

	włączenie i wyłączenie przyrządu
	pomiar pH
	pomiar temperatury
	dłuższe naciśnięcie w trybie pomiaru pH umożliwia wejście w tryb kalibracji (pojawia się symbol CAL), krótkie naciśnięcie w tym trybie zapisuje wynik pomiaru w punkcie kalibracji
	zatrzymanie wyniku pomiaru

W górnej ściance przyrządu znajdują się trzy gniazda:

- gniazdo (BNC-50) do podłączenia kombinowanej elektrody pH -metrycznej
- gniazdo do podłączenia czujnika temperatury
- gniazdo zasilacza sieciowego

• Kalibracja elektrody do pomiaru pH

Przed wykonaniem pomiarów nową elektrodą i przed każdą serią dokładnych pomiarów należy dokonać kalibracji (wzorcowania) elektrody podłączonej do pH -metru. Kalibracja jest przeprowadzana w roztworach buforowych o znanej wartości pH i polega na porównaniu wartości pH wzorca z wartością wskazywaną na wyświetlaczu przyrządu, a następnie automatycznym wprowadzeniu poprawki uwzględnianej podczas pomiarów.

W *pH*-metrze typu CP-411 kalibrację przeprowadza się w roztworach buforowych o wartościach narzuconych przez producenta ($pH = 4,00, 7,00$ i $9,00$), których wartość *pH* jest automatycznie wykrywana. Możliwa jest kalibracja minimum w jednym roztworze wzorcowym, maksimum w trzech. Im więcej punktów kalibracji zostanie wykorzystanych, tym większa będzie dokładność pomiarów przeprowadzanych w całym zakresie pomiarowym.

Aby dokonać kalibracji (przyrząd włączony w funkcji *pH*) należy:

- nacisnąć i przytrzymać klawisz **CAL** do momentu pojawienia się na wyświetlaczu symbolu CAL; dotychczasowe parametry kalibracji zostają w tym momencie skasowane;
- elektrodę i czujnik temperatury włożyć do roztworu wzorcowego - przyrząd wykryje wartość *pH* wzorca. Wynik na wyświetlaczu może być inny niż wartość *pH* wzorca. Po ustabilizowaniu wyniku nacisnąć klawisz **CAL**. Zapulsowanie wyniku informuje o zapamiętaniu wartości kalibracji, jednocześnie wartość pomiaru zostanie skorygowana do wartości stosowanego wzorca. Kalibrację można też wykonać bez czujnika temperatury. Przyjęta wtedy zostanie automatycznie wartość temperatury 20 °C;
- na tym można zakończyć kalibrację naciskając klawisz **pH** lub kalibrować w kolejnych roztworach wzorcowych płuczając elektrodę i czujnik temperatury w wodzie destylowanej po pomiarze w kolejnym wzorcu.

Podczas pomiarów elektroda nie powinna się stykać z dnem oraz ściankami naczynia. Elektroda powinna być zanurzona w roztworze badanym na głębokość co najmniej 20 mm. Po zakończeniu pomiarów elektrodę należy opłukać, a następnie przechowywać na powietrzu. Przed pomiarami elektrodę należy zanurzyć w wodzie lub roztworze buforowym na okres około 15 minut. Powoduje to nawilżenie powierzchni membrany, co zapewnia odpowiednią czułość i stabilność wskazań elektrody.

8. Potencjometryczne oznaczanie kwasu solnego

Zgodnie z instrukcją przeprowadzić kalibrowanie elektrody kombinowanej podłączonej do pH -metru co najmniej na jeden bufor wzorcowy, następnie wyjąć elektrodę z roztworu buforowego i dokładnie ją opłukać wodą destylowaną.

Z roztworu zadania kontrolnego rozcieńczonego w kolbie miarowej do objętości 100 ml przenieść pipetą 20 ml (lub 25 ml - w zależności od pojemności pipety) roztworu do zlewki o pojemności 250 ml, dodać około 100 ml wody destylowanej oraz 2 krople oranżu metylowego (obecność wskaźnika wizualnego w miareczkowaniu potencjometrycznym nie jest oczywiście konieczna, ponieważ punkt końcowy wyznacza się na podstawie wykreślonej krzywej miareczkowania; w ćwiczeniu używa się go w celu porównania metod).

Następnie włożyć do zlewki wirnik mieszadła magnetycznego i umieścić zlewkę na płytce mieszadła. Zanurzyć w roztworze ogniwo pomiarowe (elektrodę kombinowaną). W zlewce powinno być tyle roztworu, aby elektroda była zanurzona powyżej łączników elektrolitycznych (na głębokość co najmniej 20 mm), a jednocześnie znajdowała się na dostatecznej wysokości nad dnem zlewki, tak aby wirnik mieszadła nie uderzał w elektrodę. Włączyć pehametr w funkcji pH i odczytać wartość pH roztworu. Następnie włączyć mieszadło i miareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu z biurety umieszczonej nad zlewką. Początkowo dodawać roztwór porcjami po 1 ml, potem (kiedy kolejne wartości pH będą się różnić o co najmniej 0,1 jednostkę pH) po 0,5 ml, a w pobliżu punktu równoważnikowego (coraz większe przyrosty pH) po 0,1 ml.

Po każdej dodawanej porcji titranta zapisywać kolejne wartości pH oraz odpowiadające im objętości dodawanego odczynnika. Zapisać również moment zmiany barwy wskaźnika. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego prowadzić miareczkowanie dalej, dodając stopniowo coraz większe ilości wodorotlenku (w miarę jak przyrosty pH maleją).

Na podstawie otrzymanych danych wykreślić krzywą miareczkowania, czyli zależność pH od objętości dodawanego wodorotlenku sodu. Objętość roztworu wodorotlenku sodu odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania ($v_{PK\ NaOH}$) wyznaczyć z krzywej metodą graficzną (lub metodą pierwszej pochodnej).

Zawartość kwasu solnego w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{HCl} = c_{NaOH} \cdot v_{PK\ NaOH} \cdot M_{HCl} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

c_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu $NaOH$ [mol/l]

$v_{PK NaOH}$ - objętość roztworu $NaOH$ odpowiadająca PK miareczkowania
(wyznaczona graficznie z krzywej miareczkowania)

$M_{HCl} = 36,46$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

9. Potencjometryczne oznaczanie kwasu octowego

Sposób postępowania jest analogiczny jak przy oznaczaniu kwasu solnego metodą miareczkowania potencjometrycznego. Dla porównania metod można dodać do miareczkowanej próbki 2 krople fenoloftaleiny i obserwować moment pojawienia się fioletowej barwy w punkcie końcowym miareczkowania. Objętość roztworu wodorotlenku sodu odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania ($v_{PK NaOH}$) wyznaczyć z krzywej miareczkowania. Zawartość kwasu octowego w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{CH_3COOH} = c_{NaOH} \cdot v_{PK NaOH} \cdot M_{CH_3COOH} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

c_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu $NaOH$ [mol/l]

$v_{PK NaOH}$ - objętość roztworu $NaOH$ odpowiadająca PK miareczkowania
(wyznaczona graficznie z krzywej miareczkowania)

$M_{CH_3COOH} = 60,05$ g/mol

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
HCl (roztwór 0,1 mol/l)	Może powodować korozję metali.
HCl (roztwór 0,5 mol/l)	Może powodować korozję metali. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
NaOH (roztwór 0,1 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
CH ₃ COOH (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
CH ₃ COOH (roztwór 0,5 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.