

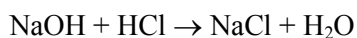
Wprowadzenie

Miareczkowanie jest metodą **analizy ilościowej**, której zadaniem jest ustalenie zawartości danej substancji w badanej próbce. Przystępując do analizy ilościowej powinniśmy wiedzieć, jaka substancja znajduje się w próbce, tzn. powinniśmy znać wynik **analizy jakościowej**.

Miareczkowanie polega na dodawaniu do badanej próbki (tzw. **analitu**) roztworu substancji o znanym stężeniu (tzw. **titranta**), małymi porcjami (dawniej zwanymi miareczkami, stąd też nazwa metody). Roztwór titranta dodaje się z **biurety**, czyli umieszczonej w pozycji pionowej szklanej rurki z kranikiem, z naniesioną skalą objętości. Titrant dobiera się tak, by zachodziła reakcja z roztworem analitu (przy czym istotne jest, by znać dokładną stechiometrię tej reakcji). W trakcie miareczkowania obserwuje się zmiany zachodzące w rozworze celem ustalenia, w którym momencie dodano tyle titranta, że reakcja zaszła dokładnie w stosunku stechiometrycznym (czyli takim, jaki wynika z poprawnie zapisanego równania reakcji). W tym momencie przestaje dodawać się titranta, odczytuje się objętość dodanego roztworu i przelicza ją na masę, liczbę moli lub stężenie oznaczanej substancji.

Stosowana w tym ćwiczeniu metoda nosi nazwę miareczkowania **acydymetrycznego** (z łac. *acidus* – kwaśny), ponieważ titrantem jest roztwór kwasu (HCl). Gdyby titrantem był roztwór zasady (np. NaOH, KOH), wówczas mówilibyśmy o metodzie **alkalimetrycznej** (z arab. *al-khali* – potaż, czyli substancja zasadowa). Metody alkalimetryczne i acydymetryczne określamy wspólnym mianem metod **alkacymetrycznych**. Ich ideą jest przeprowadzenie reakcji kwasu z zasadą (czyli reakcji zobojętniania) i uchwycenie momentu, w którym ta reakcja przestaje zachodzić, ponieważ cała oznaczana substancja uległa przekształceniu w sól (została zobojętniona).

W trakcie oznaczania wodorotlenku sodu miareczkuje się go roztworem kwasu solnego (HCl) o znanym stężeniu. Zachodzi wówczas reakcja:



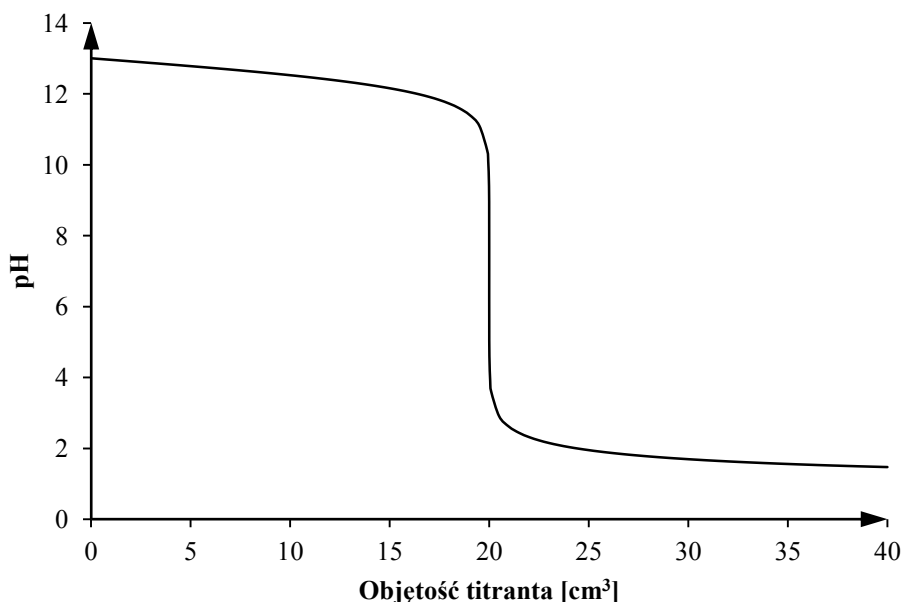
a w formie jonowej:



Jest to typowa reakcja **zobojętniania (neutralizacji)**, w której jony wodorotlenkowe i wodorowe łączą się z utworzeniem cząsteczki wody. Problemem, jaki stwarza ta reakcja w zastosowaniach analitycznych, jest fakt, że po zmieszaniu roztworów NaOH i HCl nie widać żadnych zmian – powstające produkty są rozpuszczalne w wodzie, a wszystkie reagenty bezbarwne. Powstaje zatem pytanie: w jaki sposób uchwycić **punkt równoważności (PR)**, czyli moment, w którym reakcja zobojętniania zaszła do końca (zgodnie z zapisem stechiometrycznym)?

By odpowiedzieć na to pytanie, przyjrzyjmy się tzw. **krzywej miareczkowania acydymetrycznego**. Jest to wykres przedstawiający wartość pH roztworu w zależności od objętości dodanego titranta (kwasu solnego).

Krzywa miareczkowania acydymetrycznego (mocna zasada – mocny kwas)



Wysoka wartość pH (13) na początku miareczkowania (tj. przed rozpoczęciem dodawania kwasu) jest wynikiem mocy zasady – NaOH jest mocnym wodorotlenkiem i całkowicie dysocjuje w wodzie na jony Na^+ i jony OH^- . W trakcie dodawania kwasu solnego zmiany pH są nieznaczne (wykres jest prawie poziomy), ponieważ w roztworze pozostaje wciąż dużo mocnej zasady (NaOH). Zachodzi wtedy reakcja zobojętniania, lecz kwas solny (HCl) jest użyty w niedomiarze.

Użycie kwasu solnego w ilości stechiometrycznej (tu: 20 cm^3) powoduje nagłą zmianę pH od około 11 do około 3. Zmianę tę nazywamy skokiem na krzywej miareczkowania. Skok ten jest duży, ponieważ przed punktem równoważności (PR) mieliśmy do czynienia z roztworem mocnej zasady (NaOH), a po punkcie równoważności dodanie choćby jednej nadmiarowej „kropelki” kwasu solnego czyni z układu roztwór mocnego kwasu (kwasu solnego, HCl). W punkcie równoważności pH wynosi dokładnie 7 i roztwór ma odczyn obojętny.

Widać zatem, że w okolicach punktu równoważności następuje nagła i skokowa zmiana pH oraz odczynu środowiska. Można zatem wykryć tę zmianę stosując dodatek **wskaźnika (indykatora) pH**. Jest to substancja organiczna, która ma dwie barwy – jedną w środowisku o wyższym pH (np. zasadowym) i drugą w środowisku o niższym pH (np. kwasowym). Przykładem wskaźnika pH jest **oranż metylowy**, który w roztworach zasadowych, obojętnych i słabo kwasowych (do pH około 4,4) ma barwę żółtą, a w środowisku dość silnie kwasowym (pH poniżej 3,6) barwi się na czerwono.

W **zakresie zmiany barwy** (tj. przy pH pomiędzy 3,6 a 4,4) barwa jest przejściowa, czyli pomarańczowa.

Oranż metylowy jest dobrym wskaźnikiem pH, który można zastosować w niniejszej metodzie miareczkowej, ponieważ zakres zmiany jego barwy zawiera się w przedziale, w którym następuje skok miareczkowania (pH pomiędzy 3 a 11). Zaobserwujemy zatem nagłą zmianę barwy oranżu metylowego z żółtej na czerwoną (cebulkową). **Punkt końcowy miareczkowania (PK)**, czyli moment, w którym wskaźnik zmienia swoją barwę, pokrywa się z punktem równoważności (PR) odnoszącym się do przebiegu reakcji.

Równie dobrym wskaźnikiem byłaby **fenoloftaleina**, której zakres zmiany barwy przypada na pH pomiędzy 8,3 a 10,0. Poniżej tego zakresu fenoloftaleina jest bezbarwna, a powyżej – malinowa.

Wskaźnikiem, który by się nie nadał, jest np. fiolet metylowy, zmieniający barwę w pH pomiędzy 0,1 a 2,7. Zakres ten leży poniżej skoku na krzywej miareczkowania i stosując ten wskaźnik popełnilibyśmy dodatkowo **błędy miareczkowania**, związane z przemiareczkowaniem (dodaniem zbyt dużej ilości titranta). Punkt końcowy miareczkowania (PK) odczytalibyśmy za punktem równoważności (PR). Z kolei błędy ujemne (niedomiareczkowanie) powoduje zastosowanie wskaźnika takiego jak tropeolina O (zakres zmiany barwy w pH od 11,0 do 13,0), i wtedy punkt końcowy (PK) następuje przed punktem równoważności (PR).

Objętość zużytego do miareczkowania titranta oblicza się jako średnią z trzech objętości odczytanych w trzech oznaczeniach (chyba, że jedna z nich wyraźnie odbiega od pozostałych – wtedy należy ją odrzucić) i jako taką używa do dalszych obliczeń. W pierwszej kolejności oblicza się liczbę moli zużytego titranta:

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}$$

gdzie: V_{HCl} oznacza średnią objętość titranta (w dm^3 !), a c_{HCl} – stężenie titranta (w mol/dm^3).

Liczbę moli titranta (n_{HCl}) należy następnie przeliczyć na liczbę moli wodorotlenku sodu (n_{NaOH}). Korzysta się przy tym z równania reakcji zachodzącej podczas miareczkowania – widać, że stosunek molowy kwasu solnego do wodorotlenku sodu wynosi 1:1, dlatego też:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

Można więc zapisać, z połączenia dwóch wzorów, że:

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}$$

Zauważmy, że n_{NaOH} oznacza liczbę moli NaOH, która znajdowała się w kolbie stożkowej w trakcie miareczkowania. Uważne przeczytanie instrukcji do wykonania ćwiczenia pozwala stwierdzić, że miareczkuje się jedynie porcję roztworu NaOH przeniesioną za pomocą pipety o objętości 20 cm^3 lub 25 cm^3 . Z uwagi na to, że roztwór NaOH rozcieńczono w kolbie miarowej

o pojemności 100 cm^3 i z tego roztworu pobrano odpowiednią porcję o objętości 20 lub 25 cm^3 , liczba moli NaOH w pierwotnym roztworze była równa 4 lub 5 razy więcej, tzn.

$$n_{\text{NaOH w próbce}} = 4 \cdot n_{\text{NaOH}} = 4 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}$$

jeśli użyto pipety o pojemności 25 cm^3 (stanowi do $1/4$ objętości 100 cm^3) lub:

$$n_{\text{NaOH w próbce}} = 5 \cdot n_{\text{NaOH}} = 5 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}$$

gdy użyto pipety o pojemności 20 cm^3 (stanowi do $1/5$ objętości 100 cm^3).

Obliczoną liczbę moli NaOH w pierwotnej próbce ($n_{\text{NaOH w próbce}}$) należy przeliczyć na masę NaOH z wykorzystaniem wzoru uwzględniającego masę molową NaOH (M_{NaOH}):

$$m_{\text{NaOH w próbce}} = n_{\text{NaOH w próbce}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Po połączeniu wszystkich wzorów otrzymamy ostateczną postać równania:

$$m_{\text{NaOH w próbce}} = w \cdot V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

przy czym w jest współczynnikiem rozcieńczenia próbki (w wynosi 4 lub 5 , w zależności od użytej pipety).

Uwagi odnośnie do sposobu wykonania oznaczenia:

- wszelkie operacje przenoszenia roztworów (ze zlewki do kolby miarowej) należy wykonywać z bardzo dużą starannością, by w naczyniach z których przenosi się roztwór nie pozostało ani trochę analitu lub titranta,
- naczynia, do których przenosimy roztwory muszą być bezwzględnie czyste (jeśli nie są, można wymyć płynem do mycia naczyń, a jeśli to nie skutkuje – etanolemowym roztworem KOH; po tych czynnościach należy starannie wypłukać wnętrze naczynia, by pozbyć się najmniejszych resztek detergentu lub roztworu KOH);
- przed napełnieniem biurety roztworem titranta i ustawieniem poziomu zerowego cieczy należy kilka razy przepłukać biuretę przygotowanym roztworem titranta (by uniknąć rozcieńczania roztworu miareczkującego kroplami wody pozostałymi w biurecie) i upewnić się, że stoi w statywie dokładnie pionowo,
- w podobny sposób należy postąpić z używaną pipetą, tzn. następnie przepłukać kilka razy roztworem, który ma być przenoszony,
- napełnianie biurety roztworem titranta należy prowadzić z użyciem czystego lejka (który po wlewniu titranta należy wyjąć), wlewając roztwór powoli, po ściankach biurety, by nie doprowadzić do jego pienienia; roztworu wlewa się na początku wyraźnie ponad „zero” biurety, a następnie otwiera się kranik i powoli spuszcza nadmiar roztworu, aż dolna (ściśle: najniższa) część menisku cieczy będzie stykać się w jednym punkcie z kreską oznaczającą „zero cm^3 ”;

- objętości titranta dodawać z biurety małymi porcjami (po kropli), starannie mieszając zawartość kolby stożkowej z analitem (ruchem poziomym, by zapobiec wychłapywaniu się roztworu na ścianki naczynia),
- pierwsze miareczkowanie wykonać bardzo starannie i powoli, a drugie i trzecie można przyspieszyć w ten sposób, że spuszcza się przybliżoną objętość titranta (mniejszą od objętości zużytej w pierwszym miareczkowaniu o około $1 - 2 \text{ cm}^3$), a potem miareczkuje się powoli, dodając titranta kroplami,
- odczytu objętości zużytego roztworu titranta należy dokonywać po upływie około 1 minuty, by mogły spłynąć resztki roztworu titranta, które zwilżyły wewnętrzne ścianki biurety (w przeciwnym razie popełnia się tzw. **błąd spływu**),
- odczytując objętość zużytego titranta należy trzymać głowę dokładnie na wysokości menisku cieczy (trzeba kucnąć lub stanąć na stołku w razie potrzeby), w przeciwnym razie popełni się tzw. **błąd paralaksacyjny**.

Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmaj, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 6.2.1.1., 6.2.1.2.1., 6.2.1.3.1., 6.2.2.1.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Na czym polegają metody miareczkowe?
2. Przedstaw ich podział alkacymetrycznych metod miareczkowych.
3. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w trakcie oznaczania wodorotlenku sodu.
4. Wyjaśnij pojęcia: analiza ilościowa, analiza jakościowa, miareczkowanie, titrant, analit, punkt końcowy, punkt równoważności.
5. Wyjaśnij, na czym polegają:
 - a. błąd miareczkowania,
 - b. błąd spływu,
 - c. błąd paralaksacyjny,
 - d. błąd kropli.
6. Narysuj krzywą miareczkowania acydymetrycznego i omów jej przebieg.
7. Który ze wskaźników nada się do oznaczania wodorotlenku sodu: oranż metylowy, fenoloftaleina, fiolet metylowy, tropeolina O? Wyjaśnij swój wybór.
8. Zastanów się, czy stosowane przez Ciebie naczynia muszą być bezwzględnie suche, czy mogą pozostać w nich resztki cieczy (np. wody destylowanej po przemywaniu naczynia).

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

Zadanie 1. Oblicz stężenie roztworu kwasu solnego, który powstał w wyniku rozpuszczenia 3,646 g HCl w 1000 cm³ wody.

Zadanie 2. Wykonano oznaczenie wodorotlenku sodu metodą miareczkowania acydymetrycznego. Próbkę NaOH przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, rozcieńczono do kreski wodą, następnie pobrano 3 próbki o objętości 25 cm³ i miareczkowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu 0,1343 mol/dm³. Na zmiareczkowanie zużyto kolejno: 19,55 cm³, 19,45 cm³, 19,50 cm³ roztworu titranta. Oblicz masę NaOH zawartego w pierwotnej próbce.

Wykonanie

Otrzymaną w zlewce próbkę wodorotlenku sodu przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać. Następnie z tego roztworu pobrać przy użyciu pipety jednomiarowej próbkę o objętości 20 lub 25 cm³. Próbkę tę przenieść do kolby stożkowej i dodać 3 krople roztworu oranżu metyloвого (przygotować roztwór przez rozpuszczenie 0,1 g oranżu metyloвого w 100 cm³ wody lub w sposób równoważny).

Przygotować roztwór kwasu solnego z fiksanału. W tym celu umieszczoną w zlewce ampułkę zawierającą 3,646 g kwasu solnego (HCl) rozbić za pomocą nóżki lejka, a następnie ilościowo przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ dokładnie spłukując lejek i resztki szkła z ampułki. Po przeniesieniu roztworu kwasu solnego z fiksanału dopełnić kolbę miarową do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Biuretę napęlić roztworem kwasu solnego. Zwrócić uwagę na to, by biureta była czysta i stała w statywie dokładnie pionowo. Miareczkować próbkę wodorotlenku sodu kwasem solnym aż do zmiany zabarwienia wskaźnika z żółtego na cebulkowe. Wygodnie jest pod kolbę stożkową podłożyć białą kartkę papieru tak, by zmiany barwy były lepiej widoczne. Powtórzyć miareczkowanie dwukrotnie, a z uzyskanych wyników obliczyć masę wodorotlenku sodu w badanej próbce (przed rozcieńczeniem).

Obliczenia oraz ostateczny wynik analizy przedstawić w raporcie.

Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór kwasu solnego umieścić w pojemniku W-K.
2. Roztwory z kolb stożkowych po miareczkowaniu umieścić w pojemniku S.
3. Niezużyty roztwór oranżu metyloвого umieścić w pojemniku O.