

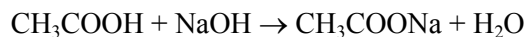
Wprowadzenie

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 **alkalimetrycznego** (z arab. *al-khali* – potaż, czyli substancja zasadowa), ponieważ titrantem jest roztwór zasady (NaOH). Gdyby titrantem był roztwór kwasu (np. HCl), wówczas mówilibyśmy o metodzie **acydymetrycznej** (z łac. *acidus* – kwaśny). 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 kwasu octowego (CH₃COOH) miareczkuje się go roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) o znanym stężeniu. Zachodzi wówczas reakcja, w której powstaje octan sodu i woda:



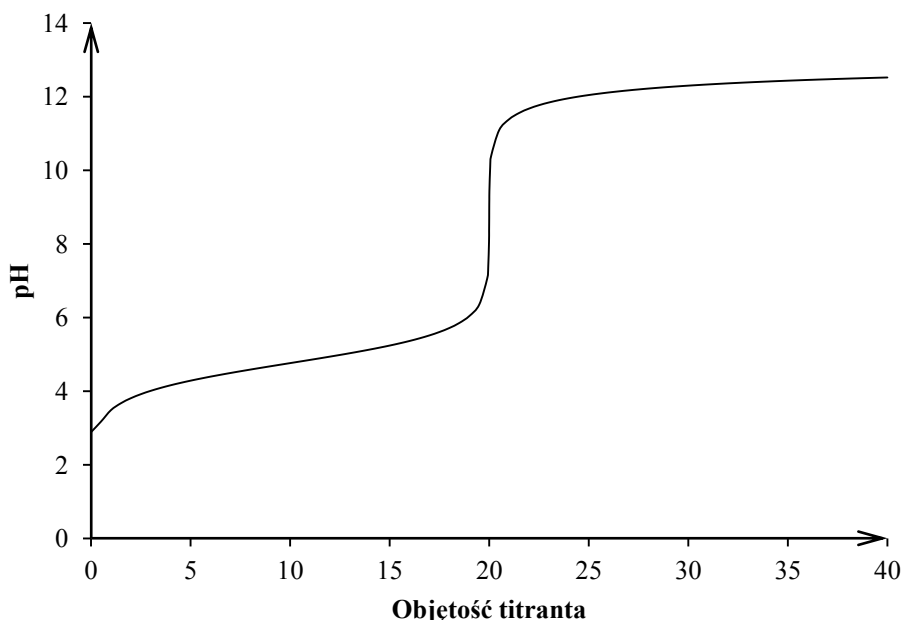
a w formie jonowej:



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 CH₃COOH i NaOH 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 alkalimetrycznego**. Jest to wykres przedstawiający wartość pH roztworu w zależności od objętości dodanego titranta (wodorotlenku sodu).

Krzywa miareczkowania alkalimetrycznego (słaby kwas – mocna zasada)



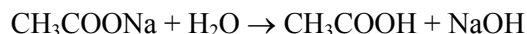
Dosyć niska wartość pH (2,9) na początku miareczkowania (tj. przed rozpoczęciem dodawania zasady) jest wynikiem obecności słabego kwasu octowego (CH_3COOH). Dysocjuje on w wodzie dając jony octanowe (CH_3COO^-) i wodorowe (H^+).

W trakcie dodawania wodorotlenku zmiany pH wynikają z dodawania titranta (wodorotlenku sodu) do roztworu kwasu octowego. W wyniku zachodzącej reakcji zobojętniania powstaje coraz więcej octanu sodu (CH_3COONa) i zostaje coraz mniej kwasu octowego (CH_3COOH). Przed dodaniem stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodu obserwujemy powstawanie **buforu octanowego**, czyli roztworu zawierającego kwas octowy oraz jego sól z mocną zasadą (tu: z wodorotlenkiem sodu). Układ taki charakteryzuje się tym, że jego pH nie zależy od stężenia kwasu i jego soli, ale od **stosunku stężeń** soli do kwasu (lub, analogicznie, od stosunku liczby moli soli do liczby moli kwasu). Zupełnie ściśle, stężenie jonów wodorowych w buforze octanowym wyraża się następującym wzorem:

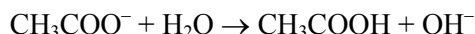
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}$$

gdzie zapis $[A]$ oznacza stężenie molowe składnika A. K_a to tzw. stała dysocjacji kwasu, która mówi o jego mocy (im wyższa wartość stałej, tym mocniejszy kwas). Dla kwasu octowego stała dysocjacji ma wartość $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Po dodaniu stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodu (tu: 20 cm³ roztworu NaOH) powstaje roztwór zawierający wyłącznie octan sodu (CH₃COONa). Z krzywej miareczkowania można odczytać, że pH jest wówczas równe 8,7. Odczyn roztworu jest więc zasadowy i jest to wynikiem **hydrolizy** octanu sodu, czyli rozpadu soli pod wpływem wody. Produktami hydrolizy są: kwas octowy (słaby kwas) oraz wodorotlenek sodu (mocna zasada). Równanie reakcji hydrolizy w formie cząsteczkowej ma postać:



a w formie jonowej wyraźnie widać, że powstają jony OH⁻ decydujące o odczynie zasadowym:



Użycie wodorotlenku w ilości stechiometrycznej powoduje nagłą zmianę pH od około 7,5 do około 11,5 (czyli o mniej więcej 3 jednostki). Zmianę tę nazywamy **skokiem na krzywej miareczkowania**. Skok ten jest relatywnie mały, ponieważ przed punktem równoważności (PR) mieliśmy do czynienia z kwasowym buforem octanowym (CH₃COOH i CH₃COONa), a po punkcie równoważności dodanie choćby jednej nadmiarowej „kropelki” roztworu wodorotlenku sodu czyni z układu roztwór będący mieszaniną mocnej zasady (wodorotlenku sodu, NaOH) i hydrolizującej soli (octanu sodu, CH₃COONa).

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 niestety złym wskaźnikiem pH, którego nie można zastosować w niniejszej metodzie miareczkowej, ponieważ zakres zmiany jego barwy zawiera się w przedziale, w którym nie następuje skok na krzywej miareczkowania. Zastosowanie oranżu metylowego spowodowałoby, że roztwór zmieniłby barwę z czerwonej na żółtą przed punktem równoważności (PR). **Punkt końcowy miareczkowania (PK)**, czyli moment, w którym wskaźnik zmienia swoją barwę, nie pokryłby się z punktem równoważności (PR) odnoszącym się do przebiegu reakcji, a skutkiem tego byłoby otrzymanie **ujemnego błędu miareczkowania** (tzw. „niedomiareczkowania”).

Odpowiednim wskaźnikiem jest natomiast **fenoloftaleina**, której zakres zmiany barwy przypada na pH pomiędzy 8,3 a 10,0. Poniżej tego zakresu fenoloftaleina jest bezbarwna, a powyżej – malinowa. Oznacza to, że po dodaniu fenoloftaleiny do roztworu kwasu octowego nie zaobserwujemy zmiany barwy. Wskaźnik będzie pozostawał bezbarwny w trakcie dodawania titranta (roztworu

wodorotlenku sodu) i nagle przyjmie słabo różową barwę oznaczającą punkt końcowy miareczkowania (PK), pokrywający się z punktem równoważności (PR).

Dodatnie błędy miareczkowania spowodowałyby użycie jako wskaźnika tropeoliny O, której zakres zmiany barwy mieści się w pH od 11 do 13, czyli nie zawiera się całkowicie w przedziale, w którym następuje skok na krzywej miareczkowania. W takim wypadku trzeba by było dodać więcej roztworu titranta, niż wynika to ze stechiometrii reakcji, by uzyskać zmianę barwy wskaźnika. Sytuację tę nazywamy „przemiareczkowaniem”

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:

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

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

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

$$n_{\text{kwas octowy}} = n_{\text{NaOH}}$$

Można więc zapisać, z połączenia dwóch wzorów, że:

$$n_{\text{kwas octowy}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

Zauważmy, że $n_{\text{kwas octowy}}$ oznacza liczbę moli CH_3COOH , która znajdowała się w kolbie stożkowej w trakcie miareczkowania.

Niniejsze ćwiczenie będzie polegało na określeniu stężenia czystego kwasu octowego w occie, dostępnym jako produkt spożywczy. Ocet spirytusowy jest produktem **fermentacji octowej** alkoholu etylowego (przeprowadzanej przez bakterie z rodzaju *Acetobacter*), a w handlu stosuje się roztwór rozcieńczony o stężeniu procentowym 6% lub 10%.

Aby określić stężenie molowe roztworu kwasu octowego należy skorzystać ze wzoru definiującego stężenie molowe:

$$c_{\text{kwas octowy}} = \frac{n_{\text{kwas octowy}}}{V_{\text{próbki}}}$$

gdzie $n_{\text{kwas octowy}}$ jest obliczoną na drodze miareczkowania liczbą moli czystego kwasu octowego, a $V_{\text{próbki}}$ jest objętością próbki octu wziętą do miareczkowania (2 cm^3 , tak jak w instrukcji poniżej). Należy mieć świadomość, że stężenie octu jest takie samo w dowolnej objętości octu w butelce.

Wykorzystanie wzoru do przeliczania stężenia molowego na procentowe:

$$c_p = \frac{c_{\text{kwas octowy}} \cdot M \cdot 100\%}{d_{\text{kwas octowy}}}$$

pozwala obliczyć stężenie procentowe (c_p) kwasu octowego w occie i porównać je z tym, które podaje na etykiecie producent. Do tego celu potrzebna jest znajomość stężenia molowego kwasu octowego ($c_{\text{kwas octowy}}$), masy molowej kwasu octowego ($M = 60,052 \text{ g/mol}$) oraz gęstości roztworu kwasu octowego o stężeniu molowym równym $c_{\text{kwas octowy}}$.

Gęstości roztworów kwasu octowego (CH_3COOH) o różnych stężeniach molowych przedstawia poniższa tabela.

Stężenie molowe [mol/dm ³]	Gęstość [g/cm ³]
0,1665	0,9996
0,3334	1,0012
0,5008	1,0025
0,6688	1,0040
0,8372	1,0055
1,0060	1,0069
1,1754	1,0083

Stężenie molowe [mol/dm ³]	Gęstość [g/cm ³]
1,3451	1,0097
1,5154	1,0111
1,6861	1,0125
1,8572	1,0139
2,0291	1,0154
2,2012	1,0168
2,3738	1,0182

Aby odczytać gęstość roztworu o wyznaczonym miareczkowo stężeniu molowym należy interpolować liniowo dane z tabeli (procedurę interpolacji liniowej i jej znaczenie przedstawi prowadzący przed wykonaniem ćwiczenia).

Połączenie odpowiednich wzorów pozwala na wyrażenie procentowego stężenia kwasu octowego w occie następującym wyrażeniem:

$$c_p = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M \cdot 100\%}{V_{\text{próbki}} \cdot d_{\text{kwas octowy}}}$$

Uwagi odnośnie do sposobu wykonania oznaczenia:

- wszelkie operacje przenoszenia roztworów 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 poskutkuje – etanolemowym roztworem KOH; po tych czynnościach należy starannie wypłukać wnętrze naczyń, 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 rozcieńczenia

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 wlaniu 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 popęlnia 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 popęlni się tzw. **błąd paralaksacyjny**.

Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *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., 6.2.2.2.).

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 kwasu octowego.
4. Wyjaśnij pojęcia: analiza ilościowa, analiza jakościowa, miareczkowanie, titrant, analit, punkt końcowy, punkt równoważności.
5. Wyjaśnij, na czym polegają: błąd miareczkowania (dodatni i ujemny), błąd spływu, błąd paralaksacyjny, błąd kropli.

6. Narysuj krzywą miareczkowania alkalimetrycznego kwasu octowego wodorotlenkiem sodu i omów jej przebieg. Jaki jest odczyn roztworu w punkcie równoważności?
7. Który ze wskaźników nada się do oznaczania kwasu octowego: oranż metylowy, fenoloftaleina, 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).
9. Oblicz stężenie jonów H^+ w roztworze kwasu octowego, który zmiareczkowano roztworem wodorotlenku sodu dokładnie w połowie, tj. dodano taką objętość roztworu NaOH, która odpowiada połowie objętości w PR miareczkowania (na takiej podstawie opiera się jedna z metod wyznaczania stałych dysocjacji słabych kwasów).

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

Zadanie 1. Oblicz stężenie molowe roztworu wodorotlenku sodu, który powstał w wyniku rozpuszczenia 4,001 g NaOH w 1000 cm³ wody.

Zadanie 2. Wykonano oznaczenie kwasu octowego w occie metodą miareczkowania alkalimetrycznego. Próbkę octu o objętości 2 cm³ przeniesiono do kolby stożkowej, rozcieńczono wodą i dodano 3 krople roztworu fenoloftaleiny. Roztwór ten miareczkowano za pomocą roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 0,1069 mol/dm³. Miareczkowanie wykonano trzykrotnie, zużywając następujące objętości titranta: 19,55 cm³, 19,45 cm³, 19,50 cm³. Oblicz stężenie molowe czystego kwasu octowego w badanym occie.

Wykonanie

Przygotować roztwór wodorotlenku sodu z fiksanału. W tym celu ampulkę zawierającą dokładnie 4,001 g wodorotlenku sodu (NaOH) rozbić za pomocą nóżki lejka, a następnie zawartość ilościowo przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³, dokładnie spłukując użyty lejek i resztki ampulki. Po przeniesieniu wodorotlenku sodu do kolby dopełnić ją do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać.

Do kolby stożkowej wprowadzić około 10 cm³ wody destylowanej, a następnie dodać za pomocą pipety 2 cm³ octu spożywczego (**ocet należy przynieść samodzielnie na zajęcia, na których będzie wykonywana analiza**) i dokładnie wymieszać ruchem poziomym. Do roztworu dodać 2 krople fenoloftaleiny.

Biuretę napełnić przygotowanym roztworem wodorotlenku sodu. Zwrócić uwagę na to, by biureta była czysta i stała w statywie dokładnie pionowo. Miareczkować próbkę octu wodorotlenkiem sodu aż do pojawienia się trwałego, różowego zabarwienia. Wygodnie jest pod kolbę stożkową podłożyć białą kartkę papieru tak, by zmiany barwy były lepiej widoczne. Powtórzyć miareczkowanie dwukrotnie, a z uzyskanych wyników obliczyć stężenie kwasu octowego w badanym occie.

Obliczenia oraz ostateczny wynik analizy przedstawić w raporcie.

Utylizacja odpadów

1. Niezużyty roztwór wodorotlenku sodu umieścić w pojemniku W-Z.
2. Roztwory z kolb stożkowych po miareczkowaniu umieścić w pojemniku S.