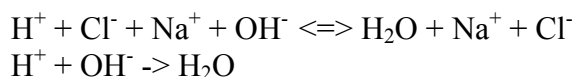
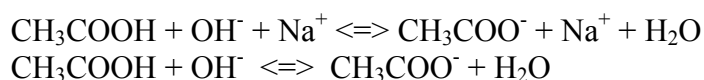


Oznaczenia oparte na reakcjach zobojętniania – Alkacymetria

Reakcje zobojętniania zasady kwasem w analizie chemicznej stanowią podstawę **acydymetrii**, reakcje zobojętniania kwasu zasadą - **alkalimetrii**. Ponieważ obie te metody mają identyczne podstawy teoretyczne stanowią wspólnie dział analityki nazywany **alkacymetrią**. Przeprowadzając reakcję między zasadą o ściśle określonym stężeniu a kwasem o nie znanej zawartości składnika w roztworze, można określić stężenie kwasu. Warunkiem rozwiązania tego zadania jest określenie ilości zasady, która równoważy ilość kwasu w próbce. Do odmierzania objętości zasady stosuje się biuretę, do określenia końca miareczkowania - wskaźniki. Reakcje zobojętniania mają różny przebieg w zależności od mocy reagujących kwasów i zasad. W każdym przypadku powstaje woda i sól. W reakcji mocnego kwasu z mocną zasadą jony soli pozostają w roztworze bez wpływu na jego odczyn. W punkcie końcowym miareczkowania (PK – punkt końcowy miareczkowania, określany za pomocą wskaźnika, odpowiada z niewielkim błędem punktowi równoważnikowemu – PR) roztwór ma odczyn obojętny, na przykład:

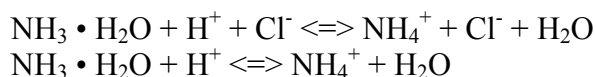


W reakcji zobojętniania słabego kwasu mocną zasadą w PK roztwór nie jest obojętny. Jest to następstwem hydrolizy anionowej, na przykład:



Roztwór w PK ma odczyn zasadowy.

Również w reakcjach zobojętniania słabej zasady mocnym kwasem, wskutek hydrolizy kationowej, występuje podobne zjawisko, na przykład:



Roztwór w PK ma odczyn kwasowy.

Znajomość odczynu roztworu w PK jest bardzo istotna, pozwala zastosować odpowiedni wskaźnik do określania końca miareczkowania. Podstawowe wskaźniki alkacymetryczne i ich charakterystyka są podane w tabeli.

Tabela. Charakterystyka wybranych wskaźników alkacymetrycznych

Wskaźnik	Barwa w środowisku		Przedział pH
	kwasowym	zasadowym	
oranż metylowy	czerwona	żółtopomarańczowa	3,1-4,4
czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2-6,2
lakmus	czerwona	niebieska	5,0-8,0
błękit tymolowy	żółta	niebieska	8,0-9,6
fenoloftaleina	bezbarwna	czerwonofioletowa	8,0-9,8
tymoloftaleina	bezbarwna	niebieska	9,3-10,5

Znając zakres wartości pH, w których wskaźnik zmienia swoją barwę, można określić, który z nich może być stosowany w określonych przypadkach. Do reakcji kwasu octowego z zasadą sodową (w PK odczyn zasadowy) należy zastosować błękit tymolowy, fenoloftaleinę lub tymoloftaleinę. Do reakcji amoniaku z kwasem solnym (w PK odczyn kwasowy) można używać oranż metylowy bądź czerwień metylową. W miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami można praktycznie stosować wszystkie wskaźniki podane w tabeli. Wynika to z bardzo dużej zmiany (skoku) pH roztworu w punkcie końcowym miareczkowania.

W alkacymetrii podstawową informacją jest znajomość wartości pH roztworów i ich zmiany podczas analizy. W tabeli są podane wartości pH roztworów wybranych kwasów i zasad o różnych stężeniach.

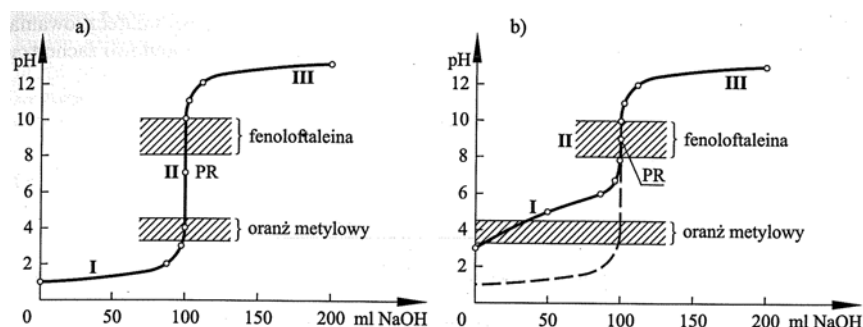
Tabela A4. Wartości pH wybranych roztworów

Odczyn roztworu	pH	Stężenie roztworu [mol/dm ³]
silnie zasadowy	14	NaOH $c_m = 1$
	13	NaOH $c_m = 0,1$
	12	NaOH $c_m = 0,01$
słabo zasadowy	11	NH _{3aq} $c_m = 0,1$
	10	
	9	NH _{3aq} · H ₂ O + NH ₄ Cl $c_m = 0,1$
	8	NaHCO ₃ $c_m = 0,1$
obojętny	7	woda destylowana
słabo kwaśny	6	
	5	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa $c_m = 0,1$
	4	
	3	CH ₃ COOH $c_m = 0,1$
silnie kwaśny	2	HCl $c_m = 0,01$
	1	HCl $c_m = 0,1$
	0	HCl $c_m = 1$

Określone wartości pH roztworu można uzyskiwać przez zastosowanie odpowiednich mieszanin, tzw. roztworów buforowych. Roztwory buforowe są najczęściej mieszaninami słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami lub słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami. W powyższej tabeli są podane dwie mieszaniny buforowe, jedna o pH = 9, złożona z zasady amonowej i jej soli z kwasem solnym (NH₄Cl), druga o pH = 5 złożona z kwasu octowego i jego soli z zasadą sodową (CH₃COONa). W obydwu przypadkach są zmieszane równe objętości roztworów o takim samym stężeniu $c_m = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Te same składniki zmieszane w innych proporcjach i o innym stężeniu mogą stanowić roztwory buforowe o innych wartościach pH. Bufor amonowy może mieć pH o wartościach wyższych od 9 i nie przekraczających 11, bufor octowy - powyżej 3, ale poniżej 6. Mieszaniny buforowe mają zdolność utrzymywania stałej wartości pH w roztworze pomimo dodawania do niego niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad, a także podczas rozcieńczania roztworów wodą.

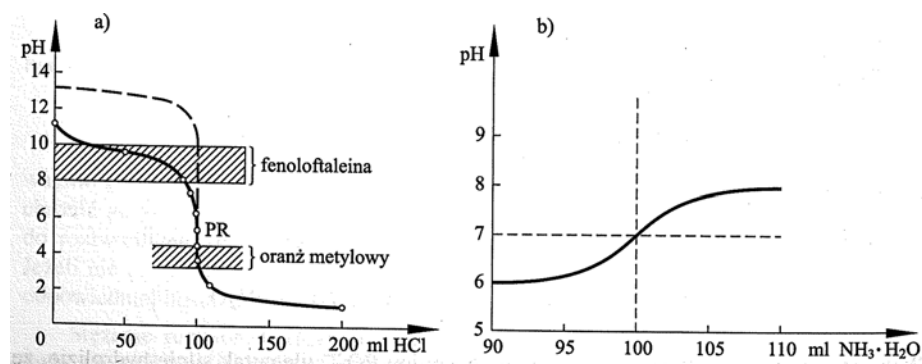
Obrazem graficznym zależności pH roztworu od objętości dodanego titrantu jest krzywa miareczkowania. Wykres krzywej miareczkowania sporządza się odkładając na osi x objętość titrantu, a na osi y wyliczone z odpowiednich wzorów wartości pH. Wartości pH można wyznaczyć doświadczalnie, badając odczyn roztworu przy użyciu aparatu do badania

pH (pehametru). Rysunek przedstawia krzywe miareczkowania 100 cm³ mocnego kwasu mocną zasadą i 100 cm³ słabego kwasu mocną zasadą.



Rys. Krzywe miareczkowania: a) mocnego kwasu mocną zasadą, b) słabego kwasu mocną zasadą

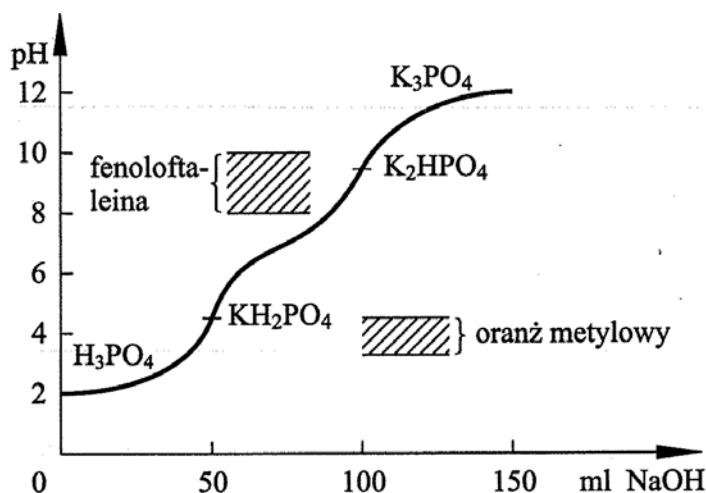
W przypadku miareczkowania mocnego kwasu początkowo pH roztworu zmienia się wolno. Dodanie 50 cm³ roztworu NaOH powoduje zmianę pH o prawie 0,5 jednostek, w pobliżu równoważnej ilości zasady dodanie jednej kropli roztworu powoduje tzw. skok krzywej miareczkowania, gwałtowną zmianę pH o prawie 5,5 jednostek. Dlatego przy miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami można stosować prawie wszystkie wskaźniki alkacymetryczne. Inaczej wygląda krzywa na rysunku b. Zaczyna się znacznie wyżej od krzywej na rys. A18a (na rysunku naniesionej linią przerywaną), ponieważ słaby kwas ma wyższą wartość pH. Zmiany pH roztworu podczas dodawania zasady są znacznie większe, skok wartości pH jest dużo mniejszy i odbywa się w zakresie wartości pH od 8 do około 10. Podobny kształt ma krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem.



Rys. Krzywe miareczkowania: a) słabej zasady mocnym kwasem, b) słabego kwasu słabą zasadą

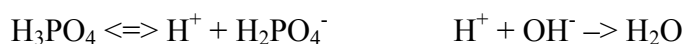
W analityce nie stosuje się miareczkowania roztworami słabych elektrolitów. Rysunek b przedstawia przebieg miareczkowania 100 cm³ kwasu octowego roztworem amoniaku. Podobną postać mają krzywe innych miareczkowań słabymi elektrolitami. Skok krzywej miareczkowania jest niewidoczny.

Kwasy, zawierające dwa lub więcej atomów wodoru w cząsteczce (wieloprotonowe), miareczkowane roztworami zasad dają na krzywej kilka skoków krzywej miareczkowania. Odpowiadają one zobojętnianiu kolejnych protonów (kationów H⁺) ze stopniowo zachodzącej dysocjacji.



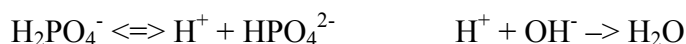
Rys. Krzywa miareczkowania roztworu H_3PO_4 roztworem KOH

Skoki wartości pH są słabo widoczne, pierwszy odpowiadający reakcji, zachodzącej zgodnie z równaniem:



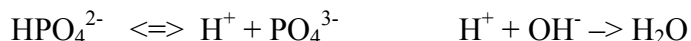
znajduje się поблизу $\text{pH} = 4,5$.

Drugi, będący wynikiem reakcji:



znajduje się поблизу $\text{pH} = 9,5$.

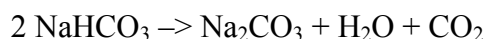
Na krzywej powinien być jeszcze jeden skok, będący następstwem reakcji:



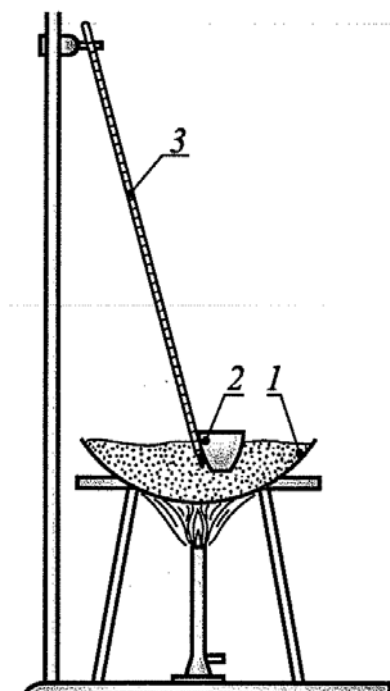
Skok ten nie jest widoczny, ponieważ powstający jon PO_4^{3-} ulega tak silnie hydrolizie, że odczyn roztworu staje się prawie tak zasadowy, jak w roztworze NaOH .

SUBSTANCJE WZORCOWE I ROZTWORY MIANOWANE

W alkalimetrii stosuje się roztwory zasad o ściśle określonym stężeniu, najczęściej jest to roztwór NaOH , nieco rzadziej KOH . W acydymetrii titrantem jest roztwór kwasu solnego. Kwas azotowy(V) nie jest stosowany ze względu na obecność w nim prawie zawsze kwasu azotowego(III), który rozkłada roztwory wskaźników. Kwas siarkowy(VI) z kolei może powodować podczas miareczkowania tworzenie się osadów siarczanów. Stężenie roztworu kwasu ustala się, stosując takie substancje podstawowe, jak: bezwodny węglan sodu (Na_2CO_3), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Znacznie wygodniejsze w użyciu są roztwory kwasu sporządzane z gotowych odważek (fiksali). Węglan sodu musi być czysty i bezwodny. Otrzymuje się go przez prażenie wodorowęglanu sodu w temperaturze $270\text{--}300^\circ\text{C}$ w ciągu 1 godziny, zgodnie z równaniem:



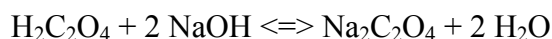
Zestaw do prażenia przedstawiony jest na rys.



Rys. Zestaw do prażenia NaHCO_3 : 1 - łaźnia piaskowa, 2 - parowniczką z NaHCO_3 , 3 – termometr

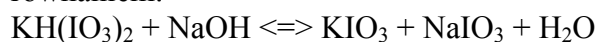
Wyprażona soda, jeszcze gorąca, jest wsypywana do szczelnie zamkniętego naczynka wagowego i umieszczana w eksykatorze. Węglan sodu jest higroskopijny, należy więc chronić go przed wilgocią i dlatego odważkę sporządza się tuż przed przeniesieniem jej do roztworu. Stężenie najczęściej stosowanego kwasu solnego wynosi $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jeżeli nie ma gotowej odważki (fiksanału), to roztwór przyrządza się przez rozcieńczenie odpowiedniej ilości stężonego HCl cz. o gęstości około $1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Stężenie roztworów zasad określa się, stosując jako substancje podstawowe, m.in.: kwas szczawiowy, wodorojodan(V) potasu, kwas benzoesowy. Kwas szczawiowy nie jest higroskopijny, ale podczas przechowywania traci nieco wody krystalicznej, dlatego należy go przed zastosowaniem przekrystalizować i dokładnie wysuszyć. Reaguje on z zasadami zgodnie z równaniem:

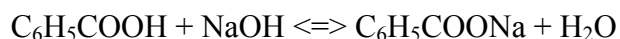


W punkcie końcowym miareczkowania pH roztworu jest zbliżone do 8,3, dlatego stosuje się jako wskaźnik fenoloftaleinę.

Wodorojodan(V) potasu zachowuje się jak mocny kwas i do jego miareczkowania można stosować wskaźniki zmieniające barwę w zakresie pH od 4 do 10. Reaguje on zgodnie z równaniem:



Kwas benzoesowy słabo się rozpuszcza w wodzie. Stosuje się go w roztworze etanolowym, wobec fenoloftaleiny. Reakcja ma następujący przebieg:



ZASTOSOWANIE ALKACYMETRII

Metodą alkacymetryczną można oznaczać zawartość wszelkich substancji o charakterze zasadowym i kwasowym. Należą do nich min.: wodorotlenki litowców i berylowców, amoniak, węglany litowców i berylowców, kwasy nieorganiczne i organiczne. Metoda ta jest stosowana w przemyśle do badania zawartości kwasów i zasad w takich substancjach, jak: oleje mineralne i jadalne, woda kotłowa, ścieki przemysłowe.

OBLICZENIA W ALKACYMETRII

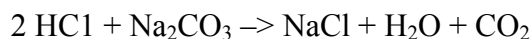
Zadanie 1

Oblicz, jaką masę powinna mieć odważka Na_2CO_3 do nastawienia miana roztworu kwasu solnego o $c_m = 0,2 \text{ mol / dm}^3$.

Obliczenia

Założenia:

- biureta o pojemności 25 cm^3 ,
- na miareczkowanie próbki nie powinno spłynąć więcej niż 20 cm^3 kwasu.



I sposób rozwiązania

W 20 cm^3 kwasu znajduje się n moli HCl :

$$n = c_m \cdot V = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,02 \text{ dm}^3 = 0,004 \text{ mola HCl}.$$

Do zobojętnienia tej ilości kwasu potrzeba x moli Na_2CO_3 :

$$x = \frac{0,004}{2} = 0,002 \text{ mola Na}_2\text{CO}_3.$$

Ta liczba moli stanowi $0,002 \text{ mol} \cdot 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,212 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$.

II sposób rozwiązania

Do obliczenia masy odważki można wykorzystać wzór:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

w którym:

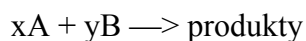
c_{HCl} - stężenie molowe kwasu solnego,

V_{HCl} - objętość kwasu solnego,

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - masa molowa węglanu sodu,

$f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - współczynnik równoważności $= 1/2$.

Współczynniki równoważności f są obliczane ze stosunku współczynników stechiometrycznych reagentów (poza reakcjami redoks) w ten sposób, żeby najwyższa wartość wynosiła 1.



jeżeli $x > y$, to $f_A = 1$, $f_B = y/x$,

jeżeli $x < y$, to $f_A = x/y$, $f_B = 1$

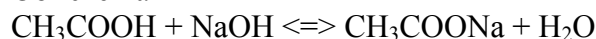
$$m_{Na_2CO_3} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,02 \text{ dm}^3 \cdot 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1/2 = 0,212 \text{ g}$$

Odp. Odważka sodu powinna wynosić 0,212 g.

Zadanie 2

Oblicz, jakie stężenie ma roztwór kwasu octowego, jeżeli na miareczkowanie trzech próbek o objętości 25 cm³ każda zużyto: 21,05; 21,10; 21,10 cm³ roztworu NaOH o $c_m = 0,1452 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Obliczenia



W reakcjach przebiegających z równomolowymi stosunkami reagentów można wykorzystać zależność:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

gdzie:

$$c_1 - ?,$$

$$V_1 = 25 \text{ cm}^3$$

$$c_2 = 0,1452 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$V_2 = \frac{21,05 + 21,10 + 21,10}{3} = 21,07 \text{ cm}^3$$

$$c_1 \cdot 25 \text{ cm}^3 = 0,1452 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 21,07 \text{ cm}^3$$

$$c_1 = 0,1224 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Odp. Stężenie kwasu octowego wynosi 0,1224 mol · dm⁻³.

Zadanie 3

Sporządzono dwie odważki: 0,2862 g i 0,2875 g węglanu sodu i rozpuszczono je w wodzie. Otrzymane roztwory miareczkowano roztworem kwasu siarkowego(VT) o nie znanym stężeniu. Oblicz stężenie kwasu, jeżeli na zmiareczkowanie roztworu sodu zużyto odpowiednio 22,6 i 22,7 cm³ H₂SO₄.

Obliczenia



Założenie: należy obliczać stężenie kwasu dla dwóch próbek, a otrzymany wynik obliczeń uśrednić, jeżeli różnice w stężeniach nie przekraczają dopuszczalnego błędu. Można skorzystać ze wzoru:

$$c = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000$$

w którym:

c - stężenie molowe, mol · dm⁻³,

m - masa próbki, g,

M - masa molowa g · mol⁻¹,

V - objętość titrantu, cm³.

$$1) \quad c_1 = \frac{0,2862g}{106g \cdot mol^{-1} \cdot 22,6cm^3} \cdot 1000cm^3 = 0,1195mol \cdot dm^{-3}$$

Wyjaśnienie: $\frac{0,2862}{106}$ stanowi liczbę moli sody w próbce; równoważy ona taką samą liczbę moli kwasu siarkowego; dzielenie przez $22,6 \text{ cm}^3$ daje liczbę moli kwasu w 1 cm^3 , a mnożenie przez 1000 - liczbę moli kwasu w $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$, czyli stężenie molowe.

$$2) \quad c_1 = \frac{0,2875g}{106g \cdot mol^{-1} \cdot 22,7cm^3} \cdot 1000cm^3 = 0,1195mol \cdot dm^{-3}$$

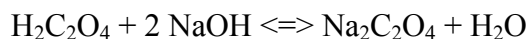
Nie ma potrzeby obliczania wartości średniej, ponieważ wyniki są identyczne.

Odp. Stężenie kwasu siarkowego jest równe $0,1195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Zadanie 4

Oblicz, ile gramów kwasu szczawiowego znajduje się w próbce rozcieńczonej w kolbie miarowej do objętości 250 cm^3 . Do badania pobrano trzy próbki kwasu o objętości 25 cm^3 każda. Miareczkowano je roztworem NaOH o $c_m = 0,2008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wobec fenoloftaleiny. Zużyto: 13,00, 13,10, 13,05 cm^3 zasady. Współmierność kolby i pipety wynosi 9,98.

Obliczenia



Liczba moli zasady wynosi:

$$n_1 = c \cdot V = 0,2008mol \cdot dm^{-3} \cdot \frac{0,0130 + 0,0131 + 0,01305}{3} dm^3 = 0,0026mol$$

Liczba moli kwasu wynosi:

$$n_2 = \frac{0,0026}{2} = 0,0013mola$$

Masa kwasu wynosi:

$$m = 0,0013 \text{ mol} \cdot 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 9,98 = 1,1676 \text{ g}$$

Wyjaśnienia: $0,0013 \cdot 90$ (masa molowa kwasu) stanowi zawartość kwasu (w gramach) w pobranej do miareczkowania próbce – 25 cm^3 (objętość jednej pipety). W kolbie jest prawie dziesięciokrotnie więcej substancji. Dokładnie w kolbie mieści się ciecz z 9,98 pipet (współmierność kolby i pipety). Masowa zawartość kwasu, obliczona dla jednej pipety pomnożona przez współmierność kolby i pipety, określa całkowitą zawartość badanego kwasu w próbce.

Odp. W próbce znajduje się 1,1676 g kwasu szczawiowego.