
LABORATORIUM CHEMII

Ćwiczenie nr 5

**WYZNACZANIE KRZYWEJ MIARECZKOWANIA
W UKŁADZIE KWAS - ZASADA**

1. Wstęp teoretyczny

Metody analizy miareczkowej (analizy objętościowej) polegają na oznaczeniu składnika w roztworze badanym za pomocą odczynnika (titranta) o znanym stężeniu, odmierzanego dokładnie za pomocą biurety. Czynność dodawania roztworu titranta z biurety do naczynia z roztworem miareczkowanym do uzyskania punktu końcowego miareczkowania nazywa się miareczkowaniem. Roztwory odczynników o znanym stężeniu (mianie) używane do miareczkowania nazywa się roztworami mianowanymi.

Aby móc oznaczyć daną substancję w roztworze, trzeba znaleźć odpowiedni odczynnik reagujący z nią w sposób stechiometryczny (ilościowo i bez reakcji ubocznych) i dostatecznie szybko. Punkt miareczkowania, w którym oznaczany składnik przereagował ilościowo stechiometrycznie z dodanym z biurety odczynnikiem nazywa się punktem równoważnikowym (PR) miareczkowania. Punktem końcowym (PK) miareczkowania nazywa się moment miareczkowania, w którym kończy się miareczkowanie ze względu na zmianę własności fizycznych lub chemicznych układu indykującego ten punkt. Istnieją różne sposoby pozwalające ustalić ten punkt. Punkt końcowy miareczkowania określa się wizualnie, korzystając z barwnych wskaźników, albo metodami instrumentalnymi. Należy dążyć aby PR = PK, wtedy bowiem miareczkowanie pozwala wyznaczyć zawartość oznaczanego składnika bez żadnego błędu.

Do najważniejszych instrumentalnych metod miareczkowania należą:

- 1) Metoda potencjometryczna – wyznaczenie PK miareczkowania na podstawie pomiaru zmian potencjału elektrody wskaźnikowej.
- 2) Metoda konduktometryczna – wyznaczenie PK miareczkowania na podstawie pomiaru zmiany przewodnictwa roztworu miareczkowanego.
- 3) Metoda amperometryczna – wyznaczenie PK miareczkowania na podstawie zmian natężenia prądu w układzie elektrod w roztworze badanym.
- 4) Metoda spektrofotometryczna – wyznaczenie PK miareczkowania na podstawie pomiaru zmiany absorpcji roztworu miareczkowanego.

Wizualne metody wyznaczania PK miareczkowania polegają na dodawaniu do roztworu miareczkowanego odpowiednich odczynników, zwanych wskaźnikami lub indykatorami, które zmieniają barwę w PK reakcji titranta z oznaczanym składnikiem. W PK miareczkowania może zmienić się barwa wskaźnika (wskaźniki dwubarwne), może zmienić się pierwotnie bezbarwny roztwór, może nastąpić zanik barwy pierwotnej (wskaźniki jednobarwne).

Metody miareczkowe opierają się na czterech podstawowych typach reakcji chemicznych:

- a) reakcja kwas-zasada – alkacymetria
- b) reakcje kompleksowania – kompleksometria
- c) reakcje redoks – redoksometria
- d) reakcje strąceniowe – metoda strąceniowa

Analiza miareczkowa (alkacymetria) obejmuje dwie metody analizy miareczkowej:

- 1) alkalimetria – oznaczanie zawartości kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasady
- 2) acydymetria – oznaczanie zawartości zasad za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu.

Metody alkalimetrii i acydymetrii nazywa się też metodami zobojętnienia.

W praktyce alkacymetrii wyróżnia się trzy metody miareczkowania:

- 1) miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad
- 2) miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad
- 3) miareczkowanie mieszanin kwasów (zasad) o różnej mocy.

We wszystkich przypadkach przyjmuje się, że odczynnikiem miareczkującym (titrantem) jest roztwór mocnej zasady lub mocnego kwasu.

Zmiany pH zachodzące podczas miareczkowania można przedstawić graficznie: na osi OX nanosi się ilość zużytego roztworu mianowanego, na osi OY - pH. Otrzymany wykres nosi nazwę krzywej miareczkowania.

Zgodnie z definicją Brönsteda kwasy są donorami protonów (H^+) natomiast zasady są akceptorami protonów. Kwas i odpowiadająca mu zasada związane są zależnością:

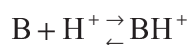


i stanowią sprzężoną parę. Ponieważ żadna substancja nie jest w stanie samorzutnie odszczepić protonu, reakcja taka może przebiec tylko wtedy, kiedy istnieje w układzie zasada zdolna proton przyłączyć.

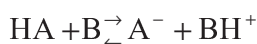
Jeżeli zatem w roztworze występuje kwas₁(HA) zdolny do reakcji:



oraz zasada₂ (B) zdolna do reakcji z odszczepionym protonem:

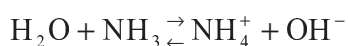
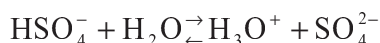
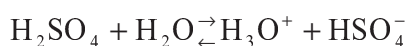
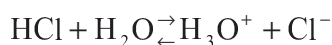
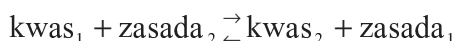


to dają one reakcje sprzężoną, przebiegającą zgodnie z równaniem:



Rolę kwasu lub zasady sprzężonej mogą pełnić cząsteczki rozpuszczalnika np. wody (H_2O). Oto

kilka przykładów takich reakcji:



Reakcję przebiegającą po zmieszaniu roztworów HCl i NaOH można zapisać w postaci równania:



Reakcja zobojętniania przebiega więc jakby za pośrednictwem wody (a raczej jej form: kwasowej i zasadowej). Istotę tej reakcji można sprowadzić do zależności:



Wszystkie reakcje jonowe przebiegające w roztworach wodnych są reakcjami równowagowymi i odwracalnymi, co oznacza, że reakcje te nie przebiegają nigdy do końca lecz osiągają pewien stan równowagi, w którym substraty i produkty współistnieją obok siebie w stężeniach równowagowych. Stan równowagi opisuje tzw. stała równowagi stechiometryczna (przy dużych stężeniach termodynamiczna stała równowagi).

W myśl teorii Brönsteda moc kwasu w wodzie zależy od jego możliwości wytworzenia jonów H_3O^+ - kwas jest tym mocniejszy, im jego reakcja z wodą jest bardziej przesunięta w prawo, w kierunku tworzenia jonów hydroniowych H_3O^+ .

Podobnie w przypadku zasad: im zasada jest mocniejsza, tym jej reakcja równowagowa z wodą jest bardziej przesunięta w prawo, w kierunku tworzenia jonów OH^- .

Jak wspomniano wcześniej woda może reagować zarówno z zasadami jak i kwasami, zachowując się odpowiednio jako donor lub jako akceptor elektronów. W stanie czystym woda ulega w bardzo nieznacznym stopniu reakcji autodysocjacji w myśl równania:



W czystej wodzie stężenie jonów hydroniowych jest zawsze równe stężeniu jonów wodorotlenowych: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Roztwory, w których stężenia tych jonów są jednakowe nazywamy roztworami obojętnymi. Reakcję dysocjacji wody opisuje następująca stała równowagi stechiometrycznej:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Przyjmując, że stężenie wody jest stałe, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/dm}^3$, można mianownik wprowadzić do stałej. Otrzymamy stałą określającą tzw. iloczyn jonowy wody K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Wyznaczając ujemny logarytm z powyższego wyrażenia otrzymamy:

$$-\log K_w = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] + (-\log[\text{OH}^-])$$

Przyjmując, że $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$, $-\log[\text{OH}^-] = \text{pOH}$ oraz $-\log K_w = \text{p}K_w$, otrzymujemy równanie w postaci wykładniczej:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

W czystej wodzie w temperaturze 25°C :

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7,0$$

Roztwory, w których pH przyjmuje wartości mniejsze niż 7, a więc $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ mają odczyn kwaśny, natomiast roztwory, w których $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ mają odczyn alkaliczny. W temperaturze 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{p}K_w$, stąd każdej zmianie stężenia jonów H_3O^+ towarzyszy taka zmiana stężenia OH^- , aby wartość iloczynu jonowego wody została zachowana. Na podstawie wartości iloczynu jonowego wody wynika, że wartości pH roztworów wodnych są zawarte w przedziale 0 - 14 jednostek pH:

$$\begin{array}{ll} \text{roztwory kwaśne} & 0 < \text{pH} < 7 \\ \text{roztwory obojętne} & \text{pH} = 7 \\ \text{roztwory zasadowe} & 7 < \text{pH} < 14 \end{array}$$

W przypadku roztworów stężonych należy stosować w obliczeniach aktywności zamiast stężeń.

Podczas miareczkowania wykorzystuje się wskaźniki pH (tzw. indykatory). Jest to grupa związków organicznych o charakterze słabych kwasów lub słabych zasad, które reagując z wodą tworzą sprzężone układy kwas - zasada, których dwa człony są inaczej zabarwione:



gdzie: HIn - postać kwasowa wskaźnika, In^- - postać zasadowa wskaźnika;

Jeżeli postacie kwasowa i zasadowa wskaźnika różnią się zabarwieniem, to zależnie od pH środowiska w którym się one znajdują, wpływają na barwę roztworu.

Ilościowo stan równowagi opisuje stała dysocjacji takiego wskaźnika:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = K_{\text{In}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

a stąd:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Z zależności tej wynika, że stosunek stężeń formy kwasowej do zasadowej jest ściśle związany z pH środowiska. Równowagę między tymi dwiema postaciami można dowolnie przesunąć bądź w kierunku formy kwasowej (przez podwyższenie pH) bądź zasadowej (przez obniżenie pH).

Zmiana barwy wskaźnika, którego zarówno postać kwasowa jak i zasadowa jest zabarwiona, jest widoczna wówczas gdy około 10% cząsteczek wskaźnika przejdzie z jednej postaci w drugą. Mamy wówczas do czynienia z tzw. barwą mieszaną, która jest widoczna gdy jeszcze około 10 % cząsteczek jest w formie pierwotnej. Wynika z tego, że zmiana barwy wskaźnika może być zauważona, nie przy

jednej konkretnej wartości pH, tylko w pewnym przedziale pH gdy stosunek $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ zmienia się od 1:10 do 10 do jeden. Zatem zakres pH zmiany barwy wskaźnika dwubarwnego wynosi $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$.

W tabeli 1 przedstawiono kilka przykładów wskaźników pH powszechnie używanych z ich zakresem zmiany barwy:

Tabela 1. Barwy i przybliżone zakresy pH zmiany barwy niektórych popularnych wskaźników kwasowo – zasadowych

Wskaźnik	Barwa formy kwasowej	Zakres pH zmiany barwy	Barwa formy zasadowej
fiolet metylowy	żółty	0,0 – 1,6	fioletowy
błękit bromofenolowy	żółty	3,0 – 4,6	niebieski
oranż metylowy	czerwony	3,1 – 4,4	żółty
czerwień metylowa	czerwony	4,4 – 6,2	żółty
lakmus	czerwony	5,0 - 8,0	niebieski
błękit bromotymolowy	żółty	6,0 - 7,6	niebieski
fenoloftaleina	bezbarwny	8,3 - 10,0	różowy
żółcień alizarynowa	żółty	10,1 - 12,0	czerwony

Obok indykatorów do pomiaru pH roztworów podczas miareczkowania są używane pH-metry lub odpowiednio przerobione jonometry.

2. Część doświadczalna

Celem ćwiczenia jest wykonanie krzywej miareczkowania (zależności pH od objętości dodanego titranta) w układach:

1. mocny kwas - mocna zasada
HCl - NaOH
2. słaby kwas - mocna zasada
CH₃COOH - NaOH
3. mocny kwas - słaba zasada
HCl - NH₄OH

Titranem nazywamy odczynnik miareczkujący - jest nim zawsze mocny kwas lub mocna zasada.

2.1. Odczynniki i roztwory:

1. mianowany roztwór kwasu solnego $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$,
2. mianowany roztwór wodorotlenku sodowego $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$,
3. roztwór kwasu octowego $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$,
4. roztwór amoniaku $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$,
5. fenoloftaleina roztwór alkoholowy 1%, zobojętniony roztworem NaOH,
6. oranż metylowy, roztwór 0,1%,
7. błękit bromotymolowy, roztwór 0,1% zobojętniony roztworem NaOH,

ZAGROŻENIA

Pełny opis zagrożeń i postępowania z odczynnikami znajduje się w dostępnych w pracowni kartach charakterystyki substancji niebezpiecznych.



Kwas solny, roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$
Wodorotlenek sodu, roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$
Kwas octowy, roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$
Amoniak, roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$
Przy stosowanym stężeniu – brak zagrożeń.



Fenoloftaleina, wskaźnik, roztwór alkoholowy 1%
Oranż metylowy, wskaźnik, roztwór 0,1%
Błękit bromotymolowy, wskaźnik, roztwór 0,1%
Brak zagrożeń.

POSTĘPOWANIE Z ODPADAMI

Roztwory poreakcyjne należy wylać do oznakowanego pojemnika wskazanego przez prowadzącego ćwiczenia.

2.2. Sprzęt laboratoryjny:

- a. zlewka 250 cm^3 ,
- b. pipeta 25 cm^3
- c. biureta 50 cm^3
- d. kolba miarowa 200 cm^3 ;
- e. zlewka 100 cm^3
- f. cylinder miarowy 50 cm^3 ,
- g. mieszadło magnetyczne
- h. pH – metr;

2.4. Sposób wykonania

1. Zlewkę o pojemności 300 cm^3 ustawić na mieszadle magnetycznym,
2. Do zlewki wlać 25 cm^3 wody destylowanej (za pomocą cylindra miarowego) a następnie taką samą ilość roztworu kwasu lub zasady zadanych do miareczkowania (za pomocą pipety),
3. Do zlewki z roztworem wrzucić mieszadełko.
4. Dodać 2 krople wybranego indykatora, który wskaże zbliżanie się do punktu równoważnikowego.
5. W zlewce zainstalować elektrodę pH-metru tak, aby jej końcówka była zanurzona w roztworze (należy pamiętać aby końcówkę elektrody przepłukać wodą destylowaną przed zanurzeniem jej do roztworu badanego),
6. Napęlnić biuretę roztworem odpowiedniego titranta do znaku $0,00\text{ cm}^3$. Jeżeli w końcówce biurety znajdują się jakiekolwiek pęcherzyki powietrza, należy wypuścić ostrożnie niewielką objętość roztworu do zlewki, w celu pozbycia się powietrza i ponownie napęlnić biuretę;
7. Włączyć pH-metr i zanotować jego wskazanie przed rozpoczęciem miareczkowania,
8. Rozpocząć miareczkowanie przekręcając kranik biurety na powolny wylew;
9. Na formularzu wyników odnotowywać wskazania pH-metru początkowo co 1 cm^3 zużytego titranta (tak długo jak zmiana pH pomiędzy kolejnymi miareczkowaniem jest mniejsza od 0,5 jednostki pH),
10. Przy zbliżaniu się do punktu równoważnikowego (punktu przegięcia krzywej miareczkowania) wskazania pH-metru odnotowywać co $0,5\text{ cm}^3$ (tak długo jak zmiana pH pomiędzy kolejnymi miareczkowaniem jest większa od 0,5 jednostki pH) zużytego titranta,
11. Zaznaczyć punkt miareczkowania w którym stosowany wskaźnik zmienił zabarwienie;
12. Następnie (gdy zmiana pH pomiędzy kolejnymi miareczkowaniem jest ponownie mniejsza od 0,5 jednostki pH) odnotowywać wskazania pH-metru 10 razy co 1 cm^3 , a następnie 5 razy co 2 cm^3 dodanego titranta,
13. Po zakończeniu ćwiczenia wyłączyć pH-metr i mieszadło, elektrodę przemyć w wodzie destylowanej i zanurzyć w roztworze KCl,
14. Wyniki zanotowane na formularzu potwierdzić je u prowadzącego zajęcia,

2.5. Opracowanie wyników

1. Zmierzone wartości pH w zależności od objętości dodanego titranta należy wpisać w tabelę poniżej:

HCl - NaOH		HCl – NH ₄ OH		NaOH – CH ₃ COOH	
V _{HCl} [cm ³]	pH	V _{HCl} [cm ³]	pH	V _{NaOH} [cm ³]	pH
0		0		0	
1		1		1	
2		2		2	
3		3		3	
...		
...		
...		

2. Zapisać i zbilansować równanie reakcji chemicznej zachodzącej podczas miareczkowania.
3. Wskazać substancję oznaczaną i titrant.
4. Na podstawie otrzymanych danych narysować wykres miareczkowania (wykres zależności pH od objętości zużytego titranta).
5. Na bazie otrzymanego wykresu znaleźć punkt równoważnikowy i obliczyć stężenie roztworu zadanego do miareczkowania.
6. Na wykresie zaznaczyć również punkt w którym zmienił swoje zabarwienie wskaźnik miareczkowania.

7. Na podstawie punktu końcowego wynikającego ze zmiany barwy wskaźnika obliczyć stężenie roztworu badanego.

3. Wnioski

1. Ocenic przydatność stosowanego wskaźnika na podstawie:
 - a. położenia punktu zmiany barwy na krzywej miareczkowania;
 - b. na podstawie porównania obliczonych stężeń badanego roztworu, zakładając, że stężenie obliczone na podstawie punktu końcowego wyznaczonego graficznie z krzywej miareczkowania jest bliższe rzeczywistości;
2. Obliczyć teoretyczną wartość pH badanej próby w momencie osiągnięcia PR miareczkowania. Porównać z wartością uzyskaną podczas miareczkowania. Wyjaśnić ewentualne różnice pomiędzy teoretyczną i praktyczną wartością pH. Zapisać odpowiednie równania reakcji chemicznych.
3. Przeanalizować możliwość popełnienia błędów w trakcie ćwiczenia i zastanowić się jak można je wyeliminować

4. Zagadnienia do opracowania

Teoria kwasów i zasad (wg Brönsteda i Arrheniusa). Iloczyn jonowy wody. Odczyn i pH. Analiza miareczkowa. Indykatory. Krzywe miareczkowania alkaometrycznego.

5. Literatura

- [1]. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2009;.
- [2]. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna t.2, Chemiczne metody analizy ilościowej, PWN Warszawa 2008.
- [3]. Lipiec T., Szmal. Z.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL Warszawa 1997;
- [4]. Ufnalski W.: Równowagi jonowe, WNT, Warszawa 2004;
- [5]. Hulanicki A.: Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1979;