

Analiza objętościowa – alkacymetria i redoksometria

Wprowadzenie

Miareczkowania są powszechnie stosowane w chemii analitycznej do oznaczania kwasów, zasad, utleniaczy, reduktorów, jonów metali, białek i wielu innych indywidualów, nazywanych analitami. Miareczkowania opierają się na reakcji między analitem a odczynnikiem zwanym titrantem.

Podczas miareczkowania wyznaczana jest najczęściej objętość titranta potrzebna do całkowitego przebiegu reakcji z analitem – na podstawie tej wielkości wykonuje się obliczenia ilości analitu.

Titrant jest roztworem o ściśle określonym stężeniu (roztwór mianowany). Titrant powinien szybko, całkowicie i selektywnie reagować z analitem co umożliwi dobre zdefiniowanie punktu końcowego. Reakcja titrant – analit musi zachodzić zgodnie ze zbilansowanym równaniem reakcji.

W każdym miareczkowaniu występuje punkt chemicznej równoważności (punkt równoważnikowy, PR), gdy ilość dodanego roztworu mianowanego (titranta) jest dokładnie równoważna ilości substancji oznaczanej. W praktyce wyznacza się tzw. punkt końcowy, PK. Jest to punkt zbliżony do PR, w którym zachodzą obserwowalne zmiany fizyczne w badanej próbce. Osiągnięcie PK wskazuje zmiana zabarwienia użytego wskaźnika.

Jedną z metod analizy objętościowej jest metoda alkacymetryczna (oznaczenia oparte na reakcjach zobojętniania). Alkacymetria dzieli się na *alkalimetrię*, gdzie titrantem jest zasada oraz *acydymetrię* gdzie titrantem jest kwas.

Przebieg miareczkowania alkacymetrycznego (miareczkowania kwas – zasada) można przedstawić graficznie wykreślając krzywą miareczkowania jako zależność pH układu miareczkowanego w funkcji objętości dodanego titranta: $\text{pH} = f(v_{\text{titranta}})$. Współrzędne dowolnego punktu krzywej miareczkowania mogą być obliczone ze składu miareczkowanych roztworów.

Punkt końcowy (PK) miareczkowania może być wyznaczony na różne sposoby, m. in. poprzez wprowadzenie do układu wskaźników.

Jako *wskaźniki*, pozwalające na wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania alkacymetrycznego, stosuje się związki organiczne o charakterze słabych kwasów lub zasad, które reagując z wodą tworzą sprzężone układy kwas-zasada, przy czym oba człony wskaźnika są inaczej zabarwione. Wskaźniki dzieli się na:

- a) jednobarwne (np. fenoloftaleina)
- b) dwubarwne (np. oranż metylowy)
- c) wielobarwne (np. błękit tymolowy).

Inną metodą wolumetryczną, oprócz alkacymetrii, jest redoksometria, która dzieli się na:

- *oksydymetrię*, gdzie titrantem jest utleniacz, np. manganian(VII) potasu (manganometria), dichromian(VI) potasu (chromianometria), bromian(V) potasu (bromianometria) oraz
- *reduktometrię* gdzie titrantem jest reduktor. Do najczęściej stosowanych metod reduktometrycznych należy zaliczyć jodometrię. Metoda ta polega na dodaniu do roztworu utleniacza nadmiaru jodku potasu. Wydzieloną w wyniku reakcji stechiometryczną (w stosunku do oznaczanego utleniacza) ilość jodu odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

W miareczkowaniach redoks często stosuje się metody instrumentalne do śledzenia zmian potencjału w trakcie oznaczenia. Można również stosować **wskaźniki redoks**. Są to odwracalne lub nieodwracalne układy sprzężone redoks, których obie formy (utleniona i zredukowana) są inaczej zabarwione. Każdy z takich układów ma potencjał formalny, który ogranicza obszary istnienia obu form - poniżej wartości tego potencjału przeważa zabarwienie formy zredukowanej. Przykładami wskaźników redoks są: difenylamina (bezbarwna/fioletowa), ferroina (czerwona/niebieska). W manganometrii sam jon manganianu(VII) jest wskaźnikiem – niewielki jego nadmiar zabarwia roztwór miareczkowany na różowo.

Kwas szczawiowy (kwas etanodiowy, HOOC-COOH) – organiczny związek chemiczny, najprostszy kwas dikarboksylowy. Po raz pierwszy został otrzymany w 1776 roku przez Karla Wilhelma Scheele`go. Rozpuszcza się zarówno w wodzie jak i rozpuszczalnikach organicznych. Z roztworu wodnego krystalizuje w postaci dihydratu. Jest jednym z najsilniejszych kwasów karboksylowych – jego stała dysocjacji K_{a1} wynosi 0,035, a K_{a2} – 0,000053. Jest to spowodowane wzajemnym efektem indukcyjnym dwóch grup karboksylowych. Tworzy sole i estry jedno- i dwupodstawione – szczawiany. Wobec utleniaczy wykazuje właściwości redukujące.

Zadanie laboratoryjne (20 pkt)

W kolbce o objętości 100 cm³ znajduje roztwór KMnO₄ o nieznanym stężeniu (**próbka kontrolna**). Dysponując zestawem do analizy znajdującym się na stanowisku przeprowadź analizę miareczkową w celu oznaczenia ilości (g) jonów manganianowych(VII) w wydanej próbce kontrolnej.

Zestaw do analizy obejmuje:

- mianowany roztwór NaOH o stężeniu 0,0983 mol/dm³,
- roztwór kwasu szczawiowego,
- roztwór H₂SO₄ o stężeniu 1 mol/dm³,
- roztwór fenoloftaleiny,
- zestaw do miareczkowania,
- kolbki stożkowe, dwie pipety 10 cm³, cylinder miarowy, gruszka, woda destylowana,

Polecenia:

- A. Oznacz miano (stężenie) roztworu kwasu szczawiowego znajdującego się na stanowisku stosując oznaczenie alkalimetryczne. Wyniki analizy podaj w tabeli A.
- B. Oznacz zawartość jonów manganianowych(VII) w próbce kontrolnej metodą bezpośredniego miareczkowania roztworu kwasu szczawiowego za pomocą KMnO₄. Wyniki analizy podaj w tabeli B.
Oblicz zawartość jonów manganianowych(VII) w próbce kontrolnej. Wyniki analizy podaj w tabeli B.
- C. Rozwiąż zadania analityczne i wypełnij arkusz odpowiedzi (tabela C):
 1. 25 cm³ 0,500 M roztworu NH₃·H₂O (pK_b = 4,75) rozcieńczono wodą do objętości 100 cm³ i roztwór miareczkowano 0,2500 M roztworem HCl. Oblicz wartości pH roztworu

amoniaku: a) w punkcie wyjściowym; b) po dodaniu 10 cm³ HCl; c) w punkcie równoważnikowym; d) po dodaniu 60 cm³ roztworu HCl.

2. Oblicz wartość potencjału redox układu podczas miareczkowania 5,00 cm³ roztworu soli ceru(IV) o stężeniu 0,100 mol/dm³ w punktach odpowiadających dodaniu a) 2,5, b) 4,99, c) 5,00 d) 5,01 cm³ roztworu Fe²⁺ o stężeniu 0,1 mol/dm³. $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}=700 \text{ mV}$, $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}=1600 \text{ mV}$

Masy molowe (g·mol⁻¹): O – 16; Mn – 54,94

Przepisy oznaczeń

(A). Mianowanie roztworu kwasu szczawowego za pomocą mianowanego roztworu NaOH

- Odmierzyć przy pomocy pipety 10 cm³ badanej substancji do kolby stożkowej na 250 cm³ i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 70 cm³. Przed odmierzaniem kwasu pipetę przemyć niewielką ilością roztworu kwasu szczawowego.
- Do kolby dodać cztery krople wskaźnika (fenoloftaleiny).
- Biuretę napełnić mianowanym roztworem zasady; przed napełnieniem przemyć biuretę niewielką objętością tej zasady.
- Ustawić poziom roztworu NaOH w biurecie na kresce zerowej (menisk dolny).
- Następnie kroplami dodawać z biurety roztwór zasady, ciągle i intensywnie mieszając, tak długo aż roztwór od pierwszej kropli zabarwi się na lekko różowy kolor (barwa musi się utrzymać co najmniej przez 30 s).
- Zakończyć miareczkowanie i na skali biurety odczytać objętość zużytej zasady (z dokładnością do 0,05 cm³).
- Wykonać jeszcze dwa analogiczne miareczkowania pamiętając, aby za każdym razem rozpocząć miareczkowanie od punktu zerowego biurety.
- Z trzech pomiarów obliczyć średnią objętość zużytego mianowanego roztworu NaOH.
- Obliczyć stężenie molowe roztworu H₂C₂O₄ oraz zapisać równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania.
- Wypełnić arkusz odpowiedzi - część A.

(B). Oznaczenie zawartości KMnO₄

Wykonanie oznaczenia

- Próbkę otrzymaną do analizy w kolbie miarowej pojemności 100,00 cm³ uzupełnić wodą do kreski (menisk górny) a następnie dokładnie wymieszać.
- Biuretę napełnić titrantem (H₂C₂O₄) tak by nie pozostały w niej żadne pęcherzyki powietrza i ustawić poziom titranta na kresce zerowej w punkcie 0,00 cm³, menisk dolny. Przed napełnieniem przemyć biuretę trzykrotnie wodą destylowaną, a następnie przemyć dwukrotnie niewielką objętością kwasu.
- Pipetą jednomiarową przenieść 10,00 cm³ próbki do kolby stożkowej na 250 cm³, następnie dodać cylindrem 30 cm³ kwasu siarkowego(VI) i rozcieńczyć wodą do objętości około 70 cm³.
- Próbkę natychmiast po przygotowaniu, ostrożnie i powoli mieszając (!) miareczkować mianowanym roztworem kwasu szczawowego **do odbarwienia** roztworu. Otrzymany

wynik zanotować (odczyty wartości zużycia titranta prowadzić z dokładnością do 0,05 cm³ = 1 kropla roztworu).

- Wykonać jeszcze dwa analogiczne miareczkowania pamiętając, aby za każdym razem rozpoczynać miareczkowanie od punktu zerowego biurety.
- Korzystając z wartości średnich, obliczyć zawartość jonów manganianowych(VII) [g] w próbce wydanej do analizy (kolbka o poj. 100 cm³) oraz zapisać równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania.
- Wypełnić arkusz odpowiedzi - część B.

Uwagi praktyczne:

Analiza miareczkowa jest metodą prostą. Jednak podczas jej stosowania można popełnić szereg błędów wpływających na efekt końcowy doświadczenia. Dlatego w praktyce bardzo ważne jest zastosowanie kilku zasad:

1. Każdorazowo przed miareczkowaniem nowym titrantem biuretę przemywa się 2-3 razy wodą destylowaną i raz roztworem mianowanym. Zapobiega to rozcieńczaniu roztworu mianowanego wodą, pozostającą zwykle na ściankach i w końcówce biurety.
2. Początkowo należy napełnić biuretę nieco powyżej kreski zerowej roztworem mianowanym. Roztwór mianowany można wlewać przez lejek, pamiętając jednak o wyjęciu lejka zaraz po nalaniu roztworu, aby w czasie miareczkowania nie spływały z niego do biurety krople roztworu.
3. Należy całkowicie usunąć powietrze z końcówki biurety, zastępując je roztworem.
4. Po wprowadzeniu roztworu mianowanego oraz odpowietrzenia biurety należy doprowadzić poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej, wylewając nadmiar roztworu do podstawionego naczynia. Nie dopełniać biurety w trakcie miareczkowania
5. Kroplę pozostałą na biurecie usuwa się poprzez dotknięcie końcem biurety do naczynia. Nigdy w tym celu nie używamy bibuły.
6. Każde miareczkowanie należy zaczynać od poziomu zerowego, co zmniejsza niedokładność odczytu związanego z podziałką.
7. Roztwór z biurety należy podawać małymi porcjami, nie śpiesząc się. Po dodaniu każdej porcji titranta roztwór miareczkowany należy wymieszać.
8. Każdorazowo przed odmierzeniem nowego odczynnika szkło należy umyć, wypłukać wodą wodociągową oraz wodą destylowaną. Jeżeli odmierza się roztwory mianowane, szkło należy przepłukać także niewielką ilością roztworu mianowanego.
9. Należy oszczędnie gospodarować otrzymanymi odczynnikami – muszą one wystarczyć na wykonanie całego oznaczenia.
10. Opis rozwiązania należy prowadzić starannie i czytelnie. Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację!
11. Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz!

Czas trwania zawodów: 180 min

.....
 Nazwisko i imię zawodnika

A. Wyniki oznaczeń miana (stężenia) roztworu titranta (H₂C₂O₄)	
Miareczkowanie 1	$V_{1,NaOH} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Miareczkowanie 2	$V_{2,NaOH} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Miareczkowanie 3	$V_{3,NaOH} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Wartość średnia zużycia titranta (cm³)	$V_{\text{sr}} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Stężenie roztworu titranta (H₂C₂O₄) (mol/dm³)	$c(K) = _ , _ _ _ _ _ \text{ mol/dm}^3$
Równanie reakcji zachodzącej podczas oznaczenia	
B. Wyniki oznaczeń próbki wydanej do analizy (KMnO₄)	
Miareczkowanie 1	$V_{1,H_2C_2O_4} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Miareczkowanie 2	$V_{2,H_2C_2O_4} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Miareczkowanie 3	$V_{3,H_2C_2O_4} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Wartość średnia zużycia titranta (cm³)	$V_{\text{sr}, H_2C_2O_4} = _ , _ _ _ \text{ cm}^3$
Równanie reakcji zachodzącej podczas oznaczenia	
Zawartość jonów manganianowych(VII) w wydanej próbce	$m = _ , _ _ _ _ _ \text{ g}$ $m = \dots\dots\dots \text{ mg}$

C. Zadania analityczne		
Zadanie 1		
Wartości pH miareczkowanego roztworu	a) w punkcie wyjściowym	pH = ., . .
	b) po dodaniu 10 cm ³ HCl	pH = ., . .
	c) w punkcie równoważnikowym	pH = ., . .
	d) po dodaniu 60 cm ³ roztworu HCl	pH = ., . .
Zadanie 2		
Wartości E (mV) miareczkowanego roztworu	a) po dodaniu 2,50 cm ³ r-ru Fe ²⁺	E =, .
	b) po dodaniu 4,99 cm ³ r-ru Fe ²⁺	E =, .
	c) po dodaniu 5,00 cm ³ r-ru Fe ²⁺	E =, .
	d) po dodaniu 5,01 cm ³ r-ru Fe ²⁺	E =, .