

# ALKACYMETRIA

Jedną z podstawowych metod analiz obok analizy wagowej jest analiza objętościowa. Metoda ta zwana również miareczkową lub wolumetryczną opiera się na prawie zachowaniu masy, stałości składu oraz na prawie równoważnikowym. Analiza objętościowa jest szeroko stosowana z uwagi na możliwość szybkiego oznaczenia większości badanych substancji. Procedura postępowania w trakcie wykonywania oznaczenia jest następująca: Do roztworu zawierającego pewną nieokreśloną ilość składnika nieoznaczonego, dodajemy mianowanego<sup>1</sup> roztworu odczynnika miareczkującego (za pomocą biurety z dokładnością do 0.05 ml), który z substancją oznaczaną stechiometrycznie wchodzi w określoną reakcję chemiczną. Czynność tę nazywamy miareczkowaniem. Roztwór użyty do miareczkowania ma ściśle określone stężenie, a wkrapla się go w ilości chemicznie równoważnej składnikowi oznaczanemu w roztworze. W czasie miareczkowania ważna jest: dokładna znajomość stężenia odczynnika miareczkującego, właściwe rozpoznanie punktu równoważnego w toku miareczkowania, a także znajomość równania stechiometrycznego reakcji zachodzącej podczas tego procesu pomiędzy substancją oznaczaną a użytym odczynnikiem. Stężenie odczynnika miareczkującego wyraża się na ogół w gramorównoważnikach na dm<sup>3</sup> roztworu (stężenie normalne) lub w gramach na 1 cm<sup>3</sup> (miano roztworu). Z odczytanej na biurecie objętości danego roztworu oraz jego miana oblicza się, jaka ilość odczynnika przereagowała z oznaczaną ilością analizowanej substancji. Na tej podstawie, znając przebieg reakcji, określa się ilość tej substancji. W analizie objętościowej posługujemy się reakcjami:

- Zobojętniania (alkalimetria i acydymetria) - zmiana barwy wskaźnika wskazuje moment osiągnięcia punktu równoważnikowego;
- Utlenianie i redukcja (oksydymetria);
- Strącanie osadów (np. argentometria) lub tworzenie związków niezjonizowanych (np. merkurymetria).

Alkacymetria należy do metod opartych na analizie objętościowej i obejmuje alkalimetrię oraz acydymetrię. Alkalimetria to metoda oznaczania zawartości kwasów w roztworach poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem zasad, natomiast w acydymetrii mianowanym roztworem jest kwas a oznaczaną substancją jest zasada. W zależności od typu soli powstającej w reakcji zobojętniania, może mieć miejsce reakcja odwrotna do zobojętniania, a mianowicie reakcja hydrolizy wytworzonej soli. Dobierając barwnik organiczny stosowany jako wskaźnik punktu równoważnikowego<sup>2</sup>, należy rozpatrzyć obydwa procesy biegnące równocześnie.

Alkacymetrii nie stosuje się, gdy reakcja biegnie pomiędzy słabym kwasem i słabą zasadą, ponieważ w tym przypadku nie udaje się precyzyjnie określić punktu równoważnikowego. Podczas miareczkowania silnego kwasu silną zasadą lub na odwrót pH roztworu w punkcie równoważnikowym wynosi 7 i jako wskaźnik (indykator) stosuje się czerwień metylową, która w środowisku kwaśnym ma zabarwienie czerwone, a w zasadowym żółte. Kolejnym indykatorem jest błękit bromotymolowy, który w środowisku kwaśnym jest żółty a w zasadowym – niebieski. W przypadku miareczkowania słabego kwasu silną zasadą, np. kwasu octowego zasadą sodową, pH w punkcie równoważnikowym jest większe niż 7 i jako wskaźnik końca miareczkowania stosuje się fenoloftaleinę, która w zakresie pH = 8 – 10.2 jest bezbarwna, natomiast w środowisku kwaśnym staje się różowa. W przypadku, gdy słabą zasadą miareczkuje się silnym kwasem, pH roztworu w punkcie równoważnikowym jest mniejsze niż 7, jako wskaźnik stosuje się oranż metylowy, który z czerwonego w środowisku kwaśnym zmienia się na pomarańczowy w środowisku alkalicznym.

---

<sup>1</sup> Miano roztworu w analizie chemicznej to masa substancji rozpuszczonej zawarta w 1 cm<sup>3</sup> roztworu. Miano roztworu wyraża się najczęściej w gramach (lub miligramach) na 1 cm<sup>3</sup> roztworu.

<sup>2</sup> Osiągnięcie punktu równoważnikowego jest jednoznaczne z zakończeniem procesu miareczkowania.

Przygotowanie roztworu mianowanego polega na rozpuszczeniu w wodzie destylowanej określonej liczby gramorównoważników danej substancji i rozcieńczeniu otrzymanego roztworu do odpowiedniej objętości. W przypadku odczynnika zawierającego domieszki trudne do oddzielenia, sporządza się roztwór o stężeniu zbliżonym do żądanego i następnie eksperymentalnym ustaleniem miana roztworu. Do mianowania roztworu używa się tzw. substancji podstawowych, które:

- są łatwe do otrzymania w stanie czystym i suchym
- skład substancji nie powinien się zmieniać w czasie przechowywania
- substancja nie może być higroskopijna ani nie może pochłaniać CO<sub>2</sub> z powietrza
- wskazany jest duży ciężar właściwy, który minimalizuje błąd względny związany ze sporządzeniem naważki
- reakcja substancji podstawowej z roztworem, którego miano się oznacza, musi przebiegać stechiometrycznie

Normalność mianowego roztworu oblicza się z następującego wzoru:

$$n_1 V_1 = n_2 V_2$$

gdzie  $V_1$  – objętość roztworu mianowanego,  $V_2$  - objętość roztworu podstawowego,  $n_1$  – normalność roztworu mianowanego,  $n_2$  – normalność roztworu podstawowego.

## Ćwiczenie:

### 1. Alkacymetryczne oznaczanie NaOH

**Cel ćwiczenia:** Wyznaczyć ilość NaOH zawartego w próbce, wyrażoną w gramach.

**Aparatura i materiały:** Stężony kwas solny (ok. 37 %-owy), roztwór NaOH do analizy, biureta o poj. 50 cm<sup>3</sup>, pipeta 25 cm<sup>3</sup> z pompką zasysającą, kolba miarowa o poj. 1000 cm<sup>3</sup>, 3 kolby stożkowe na 250 cm<sup>3</sup>, cylinder miarowy.

**Wykonanie oznaczenia:**

#### 1.1. Sporządzanie 0.1 n roztworu HCl

Kwas solny w przybliżeniu 0.1 n sporządza się przez rozcieńczenie wodą destylowaną odpowiedniej ilości kwasu solnego stężonego.

Do obliczenia potrzebnej ilości kwasu konieczna jest przybliżona znajomość gęstości (zmierzona aerometrem). Jeżeli gęstość stężonego kwasu solnego wynosi 1.19 g/cm<sup>3</sup>, to zawiera on w przybliżeniu 37.23 % HCl. Skoro gramocząsteczka HCl (równa gramorównoważnikowi) waży 36.47 g, to w 1 dm<sup>3</sup> 0.1 n roztworu kwasu solnego powinno się znajdować 3.647 g HCl. Ta ilość kwasu solnego, jak wynika z prostego przeliczenia, jest zawarta w 8.24 cm<sup>3</sup> stężonego roztworu kwasu solnego.

Roztwór otrzymany przez rozcieńczenie 8.24 cm<sup>3</sup> (odmierzyć w cylindrze miarowym pod dygestorium ! ) stężonego HCl w kolbie miarowej do objętości 1 dm<sup>3</sup> jest roztworem w przybliżeniu 0.1 n. Dokładne stężenie ustala się przez zmianowanie go za pomocą substancji wzorcowej, którą w tym przypadku jest węglan sodowy (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

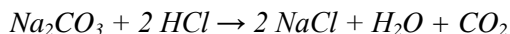
**Obliczenia:** Dokonaj teoretycznych obliczeń ilości stężonego kwasu solnego jaką należy odmierzyć i rozpuścić w kolbie na 1000 cm<sup>3</sup> aby otrzymać roztwór HCl o stężeniu 0.1 n. Obliczenia zamieść w sprawozdaniu.

#### 1.2. Mianowanie roztworu kwasu solnego za pomocą węglanu sodowego

Najczęściej stosowaną substancją podstawową do nastawiania miana kwasów jest bezwodny węglan sodowy (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Do zmianowania wystarczy przygotować 250 cm<sup>3</sup> roztworu 0.1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ponieważ gramocząsteczka Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wynosi 106.00 g, a w tym przypadku gramorównoważnik stanowi połowę gramocząsteczki, do sporządzenia 250 cm<sup>3</sup> 0.1 n roztworu należy odważyć 1.325 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> uprzednio dokładnie wysuszonego w temperaturze 105 °C.

Na wadze analitycznej odważa się 1.3250 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , rozpuszcza się w zlewce, przenosi ilościowo do kolby miarowej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , uzupełnia do kreski i miesza. Z tak przygotowanego roztworu węglanu sodowego odpipetowuje się trzy równoległe próbki po  $25 \text{ cm}^3$ , przenosi do kolb stożkowych (lub zlewek) o pojemności  $250 \text{ cm}^3$  i miareczkuje około 0.1 n roztworem kwasu solnego w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. Wyniki trzech równoległych próbek mogą się różnić maksymalnie o  $0.05 \text{ cm}^3$ . Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



**Obliczenia:**

z zależności:

$$n_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot v_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

dokonać obliczeń stężenia normalnego kwasu solnego mając stężenie roztworu węglanu sodowego oraz objętości roztworów  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  użytych do analizy.

### 1.3. Oznaczanie wodorotlenku sodowego

Otrzymany do analizy roztwór wodorotlenku sodowego rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości ok.  $100 \text{ cm}^3$ , dodaje 3 krople fenoloftaleiny lub czerwieni metylowej i miareczkuje mianowanym roztworem HCl (otrzymanym w wyniku procedury w punkcie 2 instrukcji) do momentu zmiany zabarwienia roztworu.

**Obliczenia:** Korzystając z uzyskanych wyników doświadczalnych tj. objętości HCl zużytej w miareczkowaniu i jego stężenia oraz równania reakcji pomiędzy NaOH oraz HCl, obliczyć ilość NaOH wyrażoną w gramach zawartą w badanej próbce

#### Literatura

B. Jasińska, Z. Było, K. Jarosińska, „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej”, Wydawnictwo AGH, Kraków 1988.