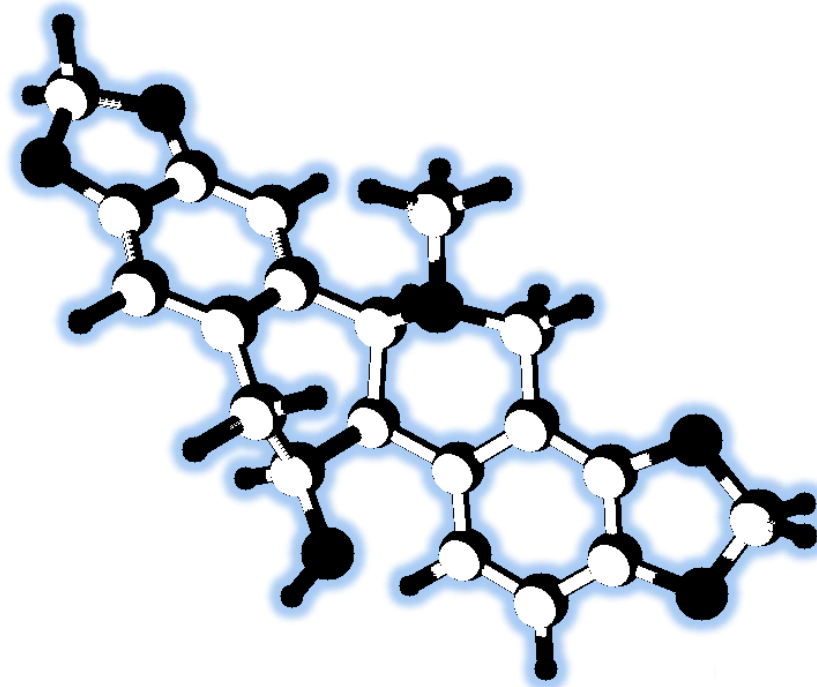


# CHEMIA ANALITYCZNA



**METODY ANALIZY MIARECZKOWEJ**

## Etap 0. i 1.

### ZADANIE 1.

#### Miareczkowanie kwasowo-zasadowe

Do roztworów HCl i CH<sub>3</sub>COOH o objętości 25 cm<sup>3</sup> i stężeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup> każdy, dodawano porcjami roztwór NaOH o stężeniu 0,1000 mol/dm<sup>3</sup> (przeprowadzono miareczkowanie za pomocą NaOH). Sumaryczna objętość roztworu NaOH dodana do każdego z wymienionych roztworów kwasów wynosiła: 0, 1, 5, 10, 15, 20, 22, 24, 24,5, 25, 25,5, 26, 30 i 35 cm<sup>3</sup>. Oblicz pH roztworu dla każdego z tych dodatków. Na podstawie otrzymanych wyników naskicuj zależność pH roztworu od objętości dodanego roztworu NaOH (krzywą miareczkowania) dla HCl i CH<sub>3</sub>COOH. Omów i uzasadnij różnice występujące między tymi krzywymi. Jaka jest przyczyna uzyskania różnych wartości pH w punkcie równoważności (gdy sumaryczna liczba moli dodanej zasady jest równa początkowej liczbie moli kwasu w roztworze)?

Stała dysocjacji kwasu octowego,  $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$

### ZADANIE 2.

#### Acydymetryczne oznaczanie składu mieszanin NaOH, NaHCO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Analizowana mieszanina może zawierać NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i ewentualnie substancję obojętną. W analizie pobiera się próbki o masie 1,0000 g i miareczkuje roztworem HCl o stężeniu 0,2500 mol/dm<sup>3</sup>.

Poddano badaniu trzy różne mieszaniny (oznaczone literami: **A**, **B** i **C**). Dla każdej z nich analizowano dwie próbki miareczkując jedną wobec fenoloftaleiny, a drugą wobec oranżu metylowego.

Wyniki analizy mieszaniny A:      wobec fenoloftaleiny zużyto 30,48 cm<sup>3</sup> kwasu  
wobec oranżu zużyto 48,64 cm<sup>3</sup> kwasu

Wyniki analizy mieszaniny B:      wobec fenoloftaleiny zużyto 15,29 cm<sup>3</sup> kwasu  
wobec oranżu zużyto 39,19 cm<sup>3</sup> kwasu

Wyniki analizy mieszaniny C:      dodanie fenoloftaleiny nie spowodowało zabarwienia  
wobec oranżu zużyto 38,47 cm<sup>3</sup> kwasu

Na podstawie wyników miareczkowania podać skład jakościowy i ilościowy mieszanin **A**, **B** i **C**.

#### Wskazówka:

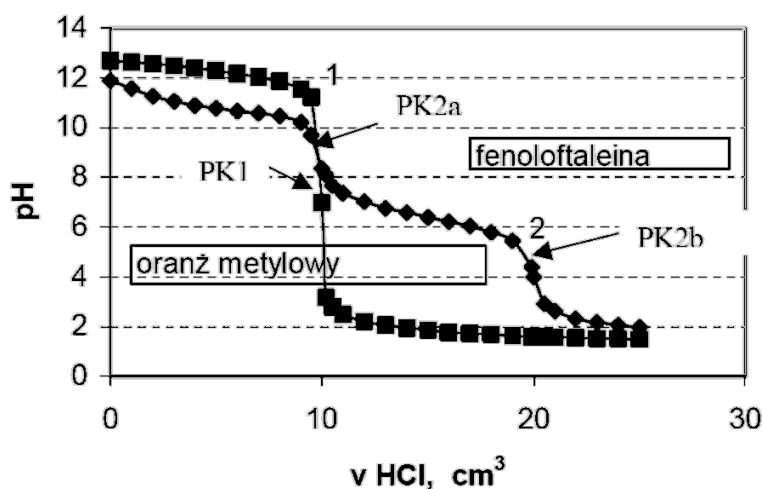
Rozwiązując ten problem należy rozpatrzyć krzywe miareczkowania wodorotlenku sodu i węgla sodu. Krzywa miareczkowania przedstawia zależność pH roztworu od objętości dodanego titranta (w tym wypadku: roztworu HCl) i może być wykorzystywana do doboru właściwego wskaźnika pozwalającego dokładnie określić punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego.

Na rysunku pokazano krzywe miareczkowania

1. NaOH o stężeniu 0,05 mol/dm<sup>3</sup>
2. węgla sodu o stężeniu 0,05 mol/dm<sup>3</sup>

Zaznaczono też na nim zakresy zmian barwy wskaźników oraz punkty końcowe miareczkowania NaOH (PK1), miareczkowania Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do NaHCO<sub>3</sub> (PK2a) i miareczkowania NaHCO<sub>3</sub> do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O (PK2b).

### Krzywe miareczkowania węglanu sodu i wodorotlenku sodu



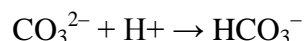
1. Krzywa miareczkowania 20 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,05 mol/dm<sup>3</sup> za pomocą HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>;  
 2. Krzywa miareczkowania 20 cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o stężeniu 0,05 mol/dm<sup>3</sup> za pomocą HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.

**Krzywa miareczkowania 1.** jest typową krzywą miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem, z wyraźnym, dużym skokiem krzywej miareczkowania i pH równym 7 dla punktu równoważności (punktu całkowitego zobojętnienia) odpowiadającemu reakcji:

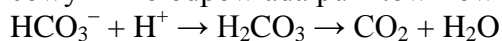


Punkt ten jest bliski punktowi końcowemu PK1 (określonym jako punkt zmiany barwy wskaźnika) i w praktyce jest z nim utożsamiany. Ponieważ stromy odcinek krzywej miareczkowania obejmuje zakres zmiany barwy obu wskaźników, zatem każdy z nich może być użyty do oznaczania NaOH.

**Krzywa miareczkowania 2.** jest bardziej skomplikowana. Punkt końcowy PK2a odpowiada punktowi równoważności dla reakcji:



Jest on równy wartości pH, dla której zanika różowe zabarwienie fenoloftaleiny. Punkt końcowy PK2b odpowiada punktowi równoważności dla reakcji:



Jest on równy wartości pH, dla której następuje zmiana barwy oranżu metylowego z żółtej na pomarańczową.

Miareczkowanie mieszaniny węglanu i wodorowęglanu można przeprowadzać dwojako:

I sposób: miareczkuje się dwie różne próbki wobec dwóch różnych wskaźników. Z miareczkowania w obecności fenoloftaleiny otrzymuje się zawartość jonów węglanowych, zaś z miareczkowania wobec oranżu metylowego – sumę węglanu i wodorowęglanu.

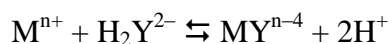
II sposób: miareczkuje się jedną próbkę – najpierw wobec fenoloftaleiny i oznacza zawartość węglanów, następnie zaś (po odbarwieniu fenoloftaleiny) dodaje się oranżu metylowego i miareczkuje się do zmiany barwy wskaźnika otrzymując zawartość wodorowęglanów

**Uwaga!** Należy pamiętać, że w roztworze wodnym nie mogą współistnieć wodorotlenek i wodorowęglan sodu.

### ZADANIE 3.

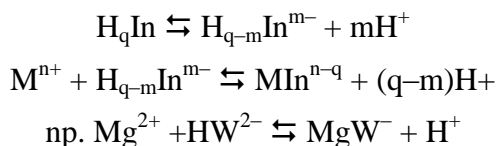
#### Selektywność reakcji EDTA z metalami

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , której anion zapisuje się skrótem  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , tworzy z wieloma jonami metali kompleksy chelatowe o różnej trwałości, co stanowi podstawę miareczkowych metod oznaczania stężenia jonów metali. Równanie przebiegającej reakcji jest następujące:

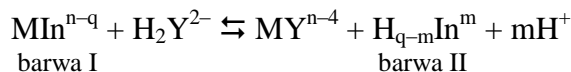


Widać, że jony metali bez względu na ładunek reagują z EDTA w stosunku 1:1. Powstające jony  $\text{H}^+$  muszą być wiązane, np. przez odpowiedni bufor, aby reakcja przebiegła do końca „w prawo”. Wybór odpowiedniego środowiska decyduje o selektywności reakcji jonu metali z EDTA. Przy niskim pH EDTA zaczyna reagować z takimi jonami metali jak Fe(III), Al(III), Cr(III), w środowisku słabo kwasowym reaguje z Zn(II), Cu(II), Ni(II) a w środowisku alkalicznym z Ca(II), Mg(II) i Ba(II).

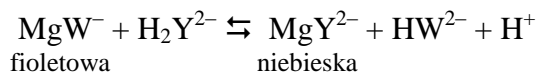
Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą tzw. metalowskaźników ( $\text{H}_q\text{In}$ ), które w odpowiednim pH przyjmują formę  $\text{H}_{q-m}\text{In}^{m-}$ . Istotą ich działania jest ciąg reakcji opisanych schematami:



Wzorem  $\text{H}_3\text{W}$  oznacza się czerń eriochromową T, a  $\text{HW}^{2-}$  to forma wskaźnika w pH 10. Powstający barwny kompleks jest mniej trwały niż kompleks metal-EDTA. W punkcie końcowym miareczkowania zachodzi reakcja, którą można opisać schematem:



Towarzyszy jej zmiana barwy, gdyż kompleks metal-indykator ma inną barwę niż niezwiązany z jonem metalu wskaźnik, a kompleks EDTA z jonami metalu jest bezbarwny lub o barwie niezbyt intensywnej. Na przykład:



Dobór wskaźnika również może zapewniać selektywność oznaczania. Typowym przykładem oznaczania z wykorzystaniem niskiego pH i selektywnego wskaźnika jest oznaczanie żelaza(III). W roztworze o pH = 2 żelazo(III) tworzy z kwasem sulfosalicylowym fioletowo zabarwiony kompleks. W temperaturze 40°C żelazo(III) reaguje z EDTA z odpowiednią szybkością, w punkcie końcowym bezpośredniego miareczkowania następuje zmiana barwy z fioletowej na cytrynowo-żółtą (kompleks Fe(III) z EDTA). Wolny kwas sulfosalicylowy jest bezbarwny.

Oprócz wykorzystania różnic w trwałości kompleksów jon metalu-EDTA, a tym samym wyboru odpowiedniego pH zapewniającego selektywność reakcji EDTA z jonami metali, można wykorzystać różnice w szybkości tworzenia kompleksów jonu metalu z EDTA. Mówi się wtedy o labilności kompleksów (gdy tworzą się szybko) lub inertności (gdy tworzą się powoli). I tak glin tworzy kompleksy z EDTA bardzo wolno, dzięki czemu nie przeszkadza bezpośredniemu oznaczaniu żelaza(III). Do oznaczania jonów glinu stosuje się miareczkowanie odwrotne, które polega na tym, że do oznaczanego roztworu wprowadza się bufor octanowy, dodaje się nadmiar EDTA i ogrzewa (w jakim celu?). Nadmiar EDTA, który nie prze-reagował z jonami glinu, miareczkuje się mianowanym roztworem soli cynku (jon cynku tworzy słabszy kompleks z EDTA niż jon glinu), wobec oranżu ksylenolowego. Roztwór zmienia

zabarwienie z żółtego (wskaźnik niezwiązany z cynkiem) na pomarańczowe (czerwona barwa kompleksu cynk–oranż ksylenolowy).

#### Oznaczenie żelaza i glinu w roztworze

Z kolby miarowej zawierającej 250 cm<sup>3</sup> roztworu pobrano dwie porcje po 50,00 cm<sup>3</sup> i wprowadzono je do kolb stożkowych o pojemności 300 cm<sup>3</sup>. Doprowadzono pH roztworu do wartości 2 wobec papierka wskaźnikowego, po czym roztwór ogrzano do 40°C. Dodano 2 cm<sup>3</sup> 5% roztworu kwasu sulfosalicylowego i miareczkowano roztworem EDTA, którego 22,4 cm<sup>3</sup> odpowiada 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu jonów cynku, równym 0,01 mmol·cm<sup>-3</sup>. Koniec miareczkowania zauważono po dodaniu 24,6 cm<sup>3</sup> titranta.

Do 25,00 cm<sup>3</sup> badanego roztworu, doprowadzonego do pH ok. 4 wobec papierka wskaźnikowego, dodano 10 cm<sup>3</sup> buforu octanowego o pH 4,7 oraz 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA i ogrzano do wrzenia. Po 5 minutach gotowania roztwór ostudzono. Dodano trochę oranżu ksylenolowego i roztwór miareczkowano roztworem o stężeniu jonów cynku 0,01 mmol·cm<sup>-3</sup> do pojawienia się pomarańczowego zabarwienia. Podczas pierwszego miareczkowania zużyto 18,5 cm<sup>3</sup> titranta, a podczas powtórnego 18,7 cm<sup>3</sup>.

#### Polecenia:

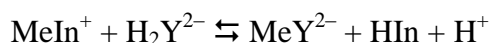
- Oblicz, ile miligramów żelaza i glinu znajduje się w roztworze.
- Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania odwrotnego.

## ZADANIE 4.

### Środki powierzchniowo czynne

Środki powierzchniowo czynne (w skrócie SPC), zwane surfaktantami, charakteryzują się specyficzną budową cząsteczki. Wyróżnia się część hydrofobową w postaci długiego łańcucha węglowodorowego (ułatwiającego rozpuszczanie w tłuszczach) i część hydrofilową, odpowiedzialną za rozpuszczanie w wodzie. Surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody, dzięki czemu ułatwiają zwilżanie i usuwanie drobinek brudu. W zależności od rodzaju części hydrofilowej można podzielić je na kationowe, anionowe i niejonowe. Do związków anionowych można zaliczyć mydła – sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych.

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, EDTA (H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>), tworzy kompleksy z jonami wielu metali, więc roztwór EDTA o znanym stężeniu stosuje się do oznaczania stężeń kationów metali metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą metalowskaźników. Są to barwne substancje, które tworzą z jonami metali kompleksy o innych barwach niż same te metalowskaźniki i o znacznie mniejszej trwałości niż kompleksy tych metali z EDTA. Typowym przykładem metalowskaźnika jest czerń eriochromowa T, niebieska w roztworze buforu amonowego a z jonami metali tworząca fioletowe kompleksy. Podczas miareczkowania EDTA reaguje z jonami metali związanymi z metalowskaźnikiem, zgodnie z równaniem:



Przykładem zastosowania tej metody może być oznaczanie twardości wody, którą określa się jako liczbę milimoli jonów wapnia i magnezu w 1 dm<sup>3</sup> wody. Innym sposobem ilościowego przedstawienia twardości wody są stopnie twardości, odpowiadające zawartości 10 mg CaO w 1 dm<sup>3</sup> wody. Kompleksy metali z EDTA różnią się trwałością i np. kompleks MgY<sup>2-</sup> jest mniej trwały niż CaY<sup>2-</sup>.

### Badanie wpływu mydła na twardość wody

Przed oznaczeniem twardości wody jony innych metali, np. żelaza, glinu należy usunąć przez wytrącenie wodorotlenków przy kontrolowanym pH (wobec czerwieni metylowej), przy czym ewentualne żelazo(II) utlenia się do Fe(III).

Pobrano 200 cm<sup>3</sup> badanej wody. Dodano 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego i doprowadzono do wrzenia. Do gorącego roztworu dodano 0,8 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku, po czym wprowadzono kroplę czerwieni metylowej i dodawano roztwór amoniaku (1+9) aż do zmiany zabarwienia roztworu z czerwonego na żółte. Roztwór ogrzewano celem koagulacji wytrąconego osadu, po czym osad odsączono na sączku średniej gęstości. Przesącz po ostudzeniu przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

Z kolby miarowej pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm<sup>3</sup> do kolb stożkowych o pojemności 300 cm<sup>3</sup>. Dodano po 5 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA, którego 22,4 cm<sup>3</sup> odpowiada 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 0,01 mmol·cm<sup>-3</sup>. Zmianę zabarwienia roztworu z fioletowej na granatową zauważono po dodaniu 14,6 i 14,7 cm<sup>3</sup> titranta.

Ponownie pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm<sup>3</sup> do kolb miarowych o pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Do każdej dodano 20 cm<sup>3</sup> roztworu mydła uzupełniono do kreski wodą destylowaną. W kolbach pojawił się biały, kłaczkowaty osad. Zawartość kolb przesączono przez suchy sączek karbowany, zbierając przesącze w suchych naczyniach. Z każdego przesącza pobrano po 100 cm<sup>3</sup> roztworu, dodano po 5 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA. Punkt końcowy miareczkowania zauważono po dodaniu 5,2 i 5,4 cm<sup>3</sup> titranta.

### Polecenia:

- Podaj równania reakcji zachodzących podczas usuwania jonów Fe(II) i Al(III) z badanej wody.
- Oblicz, ile milimoli wapnia i magnezu znajduje się w 1 dm<sup>3</sup> badanej wody. Podaj twardość wody w stopniach twardości. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania.
- Opisz krótko proces, który zachodzi po dodaniu roztworu mydła do twardej wody.
- Podaj zależność pomiędzy zawartością milimoli wapnia i magnezu a stopniem twardości.
- W jakim celu dodaje się do wyrobów kosmetycznych EDTA?

## ZADANIE 5.

### Zastosowanie wymiany jonowej w analizie ilościowej. Rodzaje miareczkowań.

Poddano analizie próbkę w postaci roztworu. Po przeprowadzeniu odpowiednich prób stwierdzono, że badany roztwór zawiera takie jony jak siarczany(VI), chlorki, cynk(II) i nikiel(II), zaś odczyn roztworu jest niemal obojętny. Próbkę roztworu w ilości  $50,00 \text{ cm}^3$  przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór P. W celu oznaczenia składu roztworu wykonano następujące doświadczenia.

#### Doświadczenie 1.

Do  $25,00 \text{ cm}^3$  badanego roztworu dodano  $10 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzono na kolumnę z silnie zasadowym anionitem przemytą wcześniej  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu  $3 \text{ mol/dm}^3$ . Wyciek z kolumny zbierano do zlewki o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ . Następnie do tej samej zlewki zebrano wyciek z przemywania kolumny  $100 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu  $3 \text{ mol/dm}^3$ , roztwór ten pozostawiono do dalszej analizy.

Następnie pod wylot kolumny podstawiono kolbę stożkową o pojemności  $700 \text{ cm}^3$ , do której zbierano wyciek z przemywania kolumny porcją  $300 \text{ cm}^3$  wody z dodatkiem kropli kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby zobojętniono amoniakiem, dodano  $10 \text{ cm}^3$  buforu amonowego o pH 10 i wprowadzono szczyptę czerni eriochromowej T. Roztwór w kolbie przybrał fioletowe zabarwienie. Tak przygotowany roztwór zmiareczkowano roztworem EDTA o stężeniu  $0,0500 \text{ mol/dm}^3$  do niebieskiego zabarwienia, zużywając  $16,30 \text{ cm}^3$  titranta. W powtórzonym eksperymencie uzyskano taki sam wynik miareczkowania.

Wyciek z kolumny zbierany w zlewce odparowano pod wyciągiem do ok.  $10 \text{ cm}^3$ , rozcieńczono wodą do ok.  $70 \text{ cm}^3$  i dodano amoniaku do rozpuszczenia wydzielającego się początkowo osadu. Dodano  $5 \text{ cm}^3$  buforu amonowego o pH 10 i szczyptę mureksydu, przy czym roztwór przybrał brunatne zabarwienie. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu  $0,0500 \text{ mol/dm}^3$  do fioletowego zabarwienia, zużywając  $19,25 \text{ cm}^3$  titranta. W kolejnym miareczkowaniu uzyskano objętość  $19,2 \text{ cm}^3$ .

#### Doświadczenie 2.

Odmierzono  $25,00 \text{ cm}^3$  roztworu P do zlewki o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , dodano  $1 \text{ cm}^3$  kwasu chlorowodorowego oraz  $25 \text{ cm}^3$  wody. Roztwór ogrzano i wprowadzono po kropli  $10 \text{ cm}^3$  10% roztworu chlorku baru intensywnie mieszając roztwór bagietką. Zawartość zlewki ogrzewano pod przykryciem około 20 minut, po czym pozostawiono do ostygnięcia. Osad odsączono na gęstym sączku, przemyto ok.  $100 \text{ cm}^3$  wody. Osad z sączkiem wrzucono do zlewki o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , dodano  $50,00 \text{ cm}^3$  roztworu EDTA o stężeniu  $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ ,  $20 \text{ cm}^3$  buforu amonowego o pH 10 i ogrzewano pod przykryciem przez 30 min. Po ostudzeniu roztworu dodano szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem zawierającym jony magnezu o stężeniu  $0,0498 \text{ mol/dm}^3$  do zmiany zabarwienia z niebieskiego na fioletowe. W tym miareczkowaniu zużyto  $33,65 \text{ cm}^3$  titranta, zaś w powtórzeniu  $33,70 \text{ cm}^3$ .

#### Polecenia:

- Wyjaśnij, w jakim celu były przeprowadzone poszczególne reakcje i operacje. Podaj równania zachodzących reakcji.
- Określ, jakie sole i o jakich stężeniach znajdowały się w badanym roztworze.
- Wyjaśnij, dlaczego sposób rozdzielania kationów, wykorzystujący amfoteryczność wodorotlenku cynku, nie może być zastosowany przy ilościowym oznaczaniu.
- Zaproponuj inny, mniej czasochłonny sposób wyznaczenia stężenia soli w badanym roztworze bazując na takim samym zestawie odczynników do oznaczania kationów.

## ZADANIE 6. Konduktometria

Roztwory elektrolitów charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym, a nośnikami prądu są w nich jony. Jeśli do roztworu elektrolitu zanurzy się dwie blaszki platynowe i przyłoży zmienne pole elektryczne, to można zmierzyć opór roztworu między elektrodami. Przewodnictwo  $L$  jest zdefiniowane jako odwrotność oporu i jego jednostką jest S (Siemens), odwrotność  $\Omega$  (oma).

Przewodnictwo jest powiązane z kształtem elektrod i całkowitym stężeniem jonów w roztworze zależnością:

$$L = 10^{-3} \chi^{-1} \sum_i z_i C_i \lambda_i$$

gdzie:

$\chi$  – stała naczynka, czyli stosunek odległości elektrod do ich powierzchni [ $\text{cm}^{-1}$ ],

$C_i$  – stężenie molowe  $i$ -tego jonu o ładunku  $z_i$ ,

$\lambda_i$  – molowe przewodnictwo jonowe.

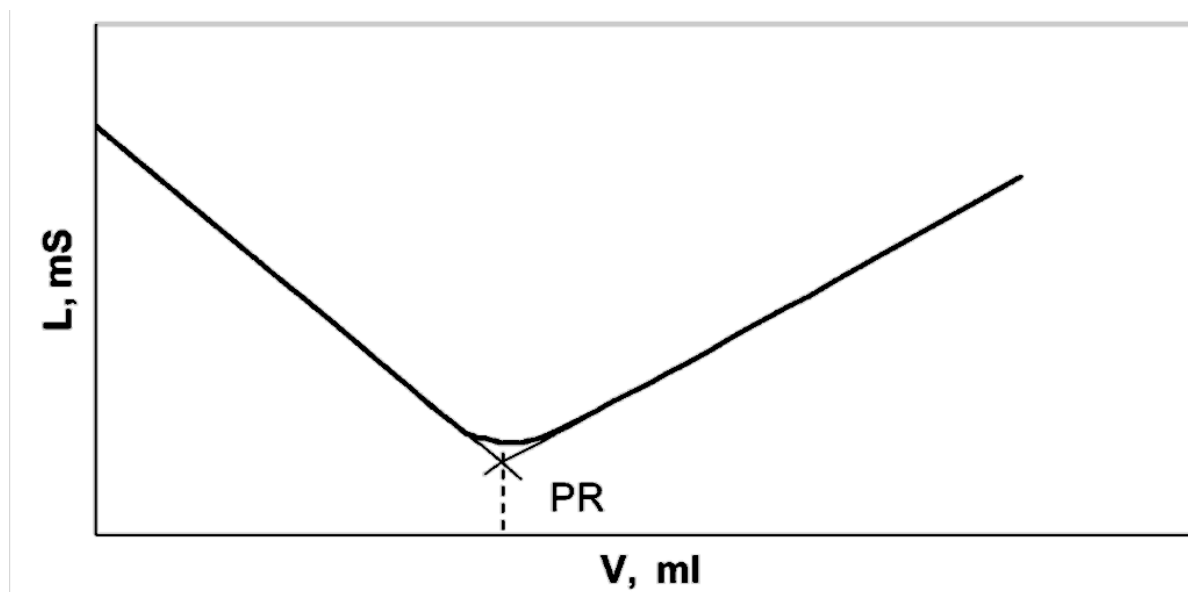
Wielkość  $\lambda$  mówi o względnym udziale jonu w przewodnictwie roztworu. Zależy od całkowitego stężenia jonu w roztworze i wzrasta ze spadkiem stężenia. Wielkość  $\lambda_0$  odpowiada zbliżaniu się stężenia do 0 i nosi nazwę granicznego przewodnictwa molowego – wielkości charakterystycznej dla danego jonu, związanej z ruchliwością jonu w roztworze. W tabeli podano wartości  $\lambda_0$  [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , dla kilku jonów:

KATION	$\lambda_0$	ANION	$\lambda_0$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,6
$\text{K}^+$	73,5	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0
$\text{NH}_4^+$	73,5	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{Ag}^+$	61,9	$\text{I}^-$	76,8
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	$\text{Cl}^-$	76,4
$1/2 \text{Mg}^{2+}$	53,1	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9

Przewodnictwo roztworu nie jest selektywne, mierzona wartość jest sumaryczna dla wszystkich jonów obecnych w roztworze. Jednak poszczególne jony, dzięki różnej wartości  $\lambda_0$  niejednakowo wpływają na przewodnictwo roztworu. Na szczególną uwagę zasługują duże wartości  $\lambda_0$  dla jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Stwarza to możliwość konduktometrycznego wyznaczenia punktu końcowego w miareczkowaniach alkacymetrycznych. Należy zaznaczyć, że przewodnictwo roztworu nie zmienia się liniowo z ilością dodanego titranta, ze względu na rozcieńczenie roztworu oraz reakcje hydrolizy. Typowa krzywa miareczkowania mocnego kwasu  $\text{HCl}$  mocną zasadą  $\text{NaOH}$  ma przebieg przedstawiony na rysunku.

Lewy prostoliniowy odcinek krzywej miareczkowania odpowiada ubywaniu w roztworze ruchliwych jonów  $\text{H}^+$ , wiązanych przez jony  $\text{OH}^-$  z utworzeniem wody. Przybywa, co prawda, jonów  $\text{Na}^+$ , ale mają one zdecydowanie niższą ruchliwość niż jony wodorowe i przewodnictwo roztworu spada. Prawy prostoliniowy odcinek krzywej miareczkowania obrazuje wzrost przewodnictwa dzięki wprowadzaniu do roztworu jonów  $\text{Na}^+$  i ruchliwych  $\text{OH}^-$ . Te dwie krzywe przecinają się w punkcie odpowiadającym objętości titranta potrzebnej do osiągnięcia punktu równoważnikowego, tj. całkowitego odmiareczkowania kwasu.





Czysta woda jest bardzo złym przewodnikiem prądu. Pomiar przewodnictwa roztworu dostarcza informacji o zawartości elektrolitów. Może więc być wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia wody.

Przewodnictwo roztworów mocnych elektrolitów wzrasta w przybliżeniu liniowo ze wzrostem stężenia, dopóki nie osiągnie ono 10–20%. Przy większych stężeniach przewodnictwo ponownie maleje, gdyż przyciąganie międzyjonowe utrudnia swobodny ruch jonów w roztworze. Konduktometr dostosowany do określenia stężenia jednej substancji może być zaopatrzone w skalę np. 2–25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Oznaczano w roztworze kwas solny i kwas octowy obok siebie metodą miareczkowania konduktometrycznego. Porcję  $50 \text{ cm}^3$  mieszaniny oznaczanych kwasów miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu, uzyskując następujące dane:

V titranta [ $\text{cm}^3$ ]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Przewodnictwo [mS]	45,0	34,1	23,1	12,2	4,2	7,2	10,2	17,1	26,4	35,8

Polecenia:

- Narysuj krzywą miareczkowania i podaj interpretację jej poszczególnych fragmentów.
- Oblicz zawartość poszczególnych kwasów w badanym roztworze wiedząc, że stężenie roztworu NaOH wynosi  $0,1012 \text{ mol/dm}^3$ .

## ZADANIE 7.

### Bromiano-jodometryczne oznaczanie fenolu

Pierwszym etapem tej analizy jest działanie bromem na fenol w środowisku kwaśnym, w wyniku czego tworzy się tribromofenol. Reakcja przebiega w szczelnie zamkniętym naczyniu pomiędzy fenolem a bromem powstającym w reakcji bromianu(V) potasu z jonami bromkowymi przy udziale jonów wodorowych. Liczba moli wytworzonego bromu zależy jedynie od liczby moli jonów bromianowych(V) (przy nadmiarze jonów bromkowych i odpowiednim stężeniu kwasu). Do tej reakcji należy użyć taką ilość bromianu(V), by powstał nadmiar bromu w stosunku do oznaczanego fenolu. Po przeprowadzeniu reakcji bromowania do naczynia dodaje się jodku potasu. Brom, który nie przereagował z fenolem, utlenia jony jodkowe do jodu, a ten jest oznaczany przez miareczkowanie mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, wobec skrobi jako wskaźnika. Opisana analiza jest przykładem zastosowania jodometrii do oznaczania substancji organicznych.

Z kolby miarowej o pojemności  $250\text{ cm}^3$  pobrano  $50,00\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego fenol i wprowadzono go do kolby stożkowej ze szlifem. Dodano  $25,00\text{ cm}^3$  roztworu bromianu(V) potasu o stężeniu  $0,0163\text{ mol/dm}^3$ , bromek potasu, kwas solny i kolbę zamknięto korkiem. Po pewnym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano jodku potasu a następnie odmiareczkowano wydzielony jod używając  $16,3\text{ cm}^3$  roztworu tiosiarczanu sodu. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu przeprowadzono podobnie jak oznaczanie fenolu, tylko zamiast próbki użyto wodę (wykonano tzw. próbę odczynnikową). Ilość użytego bromianu i jego stężenie było takie samo jak przy oznaczaniu fenolu, a w trakcie miareczkowania zużyto  $24,5\text{ cm}^3$  tego triant.

#### Polecenia:

- Napisz równania reakcji zachodzących podczas oznaczania fenolu.
- Oblicz, jakie było stężenie roztworu tiosiarczanu sodu.
- Oblicz masę fenolu, jaka była zawarta  $250\text{ cm}^3$  badanego roztworu.
- Uzasadnij konieczność prowadzenia opisanych reakcji w szczelnej kolbie.

## Etap 2.

### ZADANIE 8.

#### Błąd miareczkowania

Wygodnym sposobem oznaczania zawartości zasad w próbkach roztworów jest miareczkowanie za pomocą roztworu mocnego kwasu o dokładnie znanym stężeniu. Dodając z biurety odmierzone porcje roztworu kwasu obserwuje się barwę wskaźnika kwasowo-zasadowego dodanego wcześniej do próbki. Na podstawie objętości dodanego roztworu kwasu, potrzebnej do wywołania zmiany barwy wskaźnika, można obliczyć zawartość zasady w próbce. Gdy ilość wprowadzonego kwasu jest dokładnie równoważna ilości zasady, mówimy o osiągnięciu *punktu równoważności* miareczkowania. Jednak zmiana barwy wskaźnika (*punkt końcowy* miareczkowania), może wystąpić wtedy, gdy ilości zasady i dodanego kwasu nie są w pełni równoważne. Należy oczywiście dążyć do tego, aby punkt końcowy był możliwie blisko punktu równoważności. Przygotowano cztery próbki o objętości 50,00 cm<sup>3</sup> każda, gdzie dwie zawierały po 4,000 milimole NaOH, natomiast dwie pozostałe po 4,000 milimole NH<sub>3</sub>. Każdą z tych próbek miareczkowano roztworem HCl o stężeniu 0,1000 mol/dm<sup>3</sup>. Do jednej próbki roztworu NaOH i jednej próbki roztworu NH<sub>3</sub> dodano wcześniej po trzy krople roztworu czerwieni metylowej, a do pozostałych dwóch próbek po trzy krople roztworu fenoloftaleiny. Zmiana barwy czerwieni metylowej występuje w zakresie pH od 4,2 (barwa czerwona) do 6,3 (barwa żółta), a fenoloftaleiny w zakresie od 8,3 (bezbarna) do 10,0 (fioletoworóżowa). Dla potrzeb obliczeń przyjmij, że najbardziej wyraźna zmiana barwy czerwieni metylowej pojawia się przy pH = 5,3, natomiast dla fenoloftaleiny wyraźne odbarwienie następuje przy pH = 8,3. Stała dysocjacji NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: K<sub>a</sub> = 6,3·10<sup>-10</sup>

#### Polecenia:

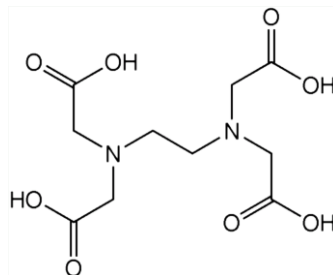
- Oblicz objętość roztworu HCl, jaką należy dodać, aby liczba moli wprowadzonego kwasu była dokładnie równa liczbie moli zasady obecnej w próbce (punkt równoważności).
- Z dokładnością do 0,1 wyznacz wartość pH roztworu dla miareczkowanych próbek NaOH i NH<sub>3</sub> w punkcie równoważności.
- Dla obu wskaźników i obu zasad oblicz, ile milimoli zasady pozostanie w roztworze niezobojętnione w punkcie końcowym lub ile milimoli kwasu wprowadzono w nadmiarze (w stosunku do stechiometrii reakcji) dla osiągnięcia punktu końcowego. Jeżeli różnica między punktem równoważności i punktem końcowym nie przekracza 0,5 cm<sup>3</sup> można przyjąć w obliczeniach, że objętość roztworu w punkcie końcowym jest taka jak w punkcie równoważności.
- Dla czterech rozpatrywanych wyżej kombinacji zasad i wskaźników oblicz, jaka objętość roztworu HCl odpowiada wprowadzonemu nadmiarowi HCl lub, jaka objętość kwasu jest jeszcze potrzebna do zobojętnienia nadmiaru zasady występującego w punkcie końcowym. Tak wyznaczona objętość określa tzw. *bezwzględny błąd miareczkowania*, (dodatni w pierwszym przypadku lub ujemny – w drugim). Przerysuj do swego arkusza poniższą tabelę i wpisz do niej obliczone wartości błędu miareczkowania.

	Miareczkowanie NaOH	Miareczkowanie NH <sub>3</sub>
Fenoloftaleina		
Czerwień metylowa		

- Oceń przydatność czerwieni metylowej i fenoloftaleiny przy oznaczaniu NaOH i NH<sub>3</sub>, przyjmując, że dopuszczalny błąd związany z użyciem wskaźnika nie może przekraczać ± 0,02 cm<sup>3</sup>.

**ZADANIE 9.****Środowisko reakcji w kompleksometrii**

Dogodną metodą oznaczania jonów wapnia i magnezu w roztworach jest miareczkowanie kompleksometryczne za pomocą roztworu EDTA, zawierającego sól disodową,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , kwasu etylenodiaminotetraoctowego (rysunek przedstawia wzór niezdysoncjowanej cząsteczki kwasu,  $\text{H}_4\text{Y}$ ):



W trakcie miareczkowania kationów  $\text{M}^{2+}$  powstają jony kompleksowe,  $\text{MY}^{2-}$  i jednocześnie uwalniają się jony  $\text{H}^+$ :  $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MY}^{2-} + 2\text{H}^+$  (reakcja 1)

Powyższa reakcja przebiega efektywnie w pewnym zakresie pH (zwykle w środowisku zasadowym). Jednak ze względu na uwalnianie jonów  $\text{H}^+$  i ich wpływ na stan równowagi w roztworze, utrzymanie stałości pH środowiska reakcji wymaga zastosowania buforu lub odpowiedniego nadmiaru mocnej zasady.

Przygotowano dwie próbki powstałe przez odpipetowanie  $25,0\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $256\text{ mg/dm}^3$  jonów wapnia(II) i  $105\text{ mg/dm}^3$  jonów magnezu(II). Do obu próbek dodano nieco wody z tryskawki, a następnie do kolby z pierwszą próbką dodano buforu amonowego (równe stężenia  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), a do drugiej pewną porcję stałego KOH. Następnie do obu kolb dodano wody do uzyskania całkowitej objętości  $60\text{ cm}^3$ . Próbki te miareczkowano roztworem  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  o stężeniu  $0,010\text{ mol/dm}^3$  (wobec odpowiednich wskaźników). Z miareczkowania pierwszej próbki uzyskano wynik odpowiadający sumarycznej zawartości jonów Ca(II) i Mg(II), z miareczkowania drugiej próbki (ze względu na wytrącony osad  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , nierozpuszczalny w obecności EDTA) otrzymano wynik pozwalający określić zawartość jonów Ca(II).

**Polecenia:**

- Oblicz objętości roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  zużytego w miareczkowaniu obu próbek.
- Określ, jakie pH jest niezbędne podczas miareczkowania drugiej próbki, aby co najwyżej 0,1 % całkowitej zawartości Mg(II) (obecnej na początku miareczkowania) pozostała w roztworze (a nie w osadzie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Na tej podstawie oblicz minimalną liczbę moli KOH: ( $n_1 + n_2$ ), którą trzeba wprowadzić do drugiej próbki, aby (I) związać jony Mg(II) w osad (liczba moli KOH:  $n_1$ ) i dodatkowo (II) zapewnić odpowiednie pH na początku miareczkowania (liczba moli KOH:  $n_2$ ).
- W trakcie miareczkowania jonów Ca(II), jony  $\text{H}^+$  uwalniane w reakcji (1) przereagują z częścią wprowadzonego KOH. W rezultacie liczba moli wprowadzonego KOH musi być powiększona o ilość zużytą w tej reakcji (o liczbę moli  $n_3$ ). Oblicz łączną liczbę moli KOH, która musi być wprowadzona do kolby ( $n_1 + n_2 + n_3$ ).
- W kolbie pierwszej, w obecności buforu amonowego, przebiegająca reakcja (1) będzie nieco obniżać wartość pH. Oblicz wartość pH na początku miareczkowania i w punkcie końcowym miareczkowania, jeżeli początkowe stężenie  $\text{NH}_3$  i jonów  $\text{NH}_4^+$  w kolbie (przed rozpoczęciem miareczkowania) wynosiło  $0,1\text{ mol/dm}^3$ .

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$ ; stała dysocjacji  $\text{NH}_4^+$ :  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

**ZADANIE 10.****Błędy w analizie chemicznej**

Otrzymanie prawidłowego wyniku analizy chemicznej wymaga ścisłego przestrzegania odpowiedniej procedury. Nieprzemysłana modyfikacja przepisu wykonania analizy może niekiedy prowadzić do poważnych błędów. Poniżej przedstawione są opisy czterech analiz, z podaniem dwóch alternatywnych dróg ich wykonania: (a) lub (b). Jedna z tych dróg prowadzi do otrzymania błędnego wyniku. Podając odpowiednie uzasadnienie, odpowiedz, która z dróg, (a) czy (b), jest prawidłowa dla każdej z opisanych analiz. Nie jest wymagane przeprowadzanie obliczeń.

- Oznaczano zawartość jonów  $\text{Ba}^{2+}$  metodą wagową, przez wytrącenie osadu  $\text{BaSO}_4$  za pomocą kwasu siarkowego(VI).
  - Osad ten przemyto dużą ilością wody. Po wyprażeniu i wysuszeniu otrzymano 324,5 mg osadu.
  - Osad ten przemyto dużą ilością wody z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu siarkowego(VI). Po wyprażeniu i wysuszeniu otrzymano 329,3 mg osadu.
- Oznaczano zawartość jonów chlorkowych metodą Mohra przez miareczkowanie za pomocą roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Jako wskaźnika użyto roztworu chromianu(VI) potasu, którego stężenie w próbce wynosiło  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . W początkowej fazie miareczkowania powstawał biały osad  $\text{AgCl}$ .
  - Miareczkowanie zakończono, gdy pojawiły się pierwsze nie znikające ślady brunatnego zabarwienia od osadu  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Odczytana objętość wynosiła  $26,7 \text{ cm}^3$ .
  - Miareczkowanie zakończono, gdy pojawiło się wyraźne brunatne zabarwienie osadu  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Odczytana objętość wynosiła  $27,8 \text{ cm}^3$ .
- Oznaczano zawartość kwasu octowego przez miareczkowanie za pomocą roztworu  $\text{NaOH}$ .
  - Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – oranżu metylowego. Odczytana objętość wynosiła  $18,6 \text{ cm}^3$ .
  - Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – fenoloftaleiny. Odczytana objętość wynosiła  $38,7 \text{ cm}^3$ .
- Przygotowano próbkę  $\text{NaOH}$  znacznie wcześniej przed wykonaniem analizy. W rezultacie próbka w sposób niekontrolowany pochłonęła nieco  $\text{CO}_2$  z powietrza. Zamierzano oznaczyć zawartość wodorotlenku sodu, jaka była w pierwotnej (świeżej) próbce, wykorzystując miareczkowanie za pomocą roztworu  $\text{HCl}$ .
  - Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – oranżu metylowego. Odczytana objętość wynosiła  $31,3 \text{ cm}^3$ .
  - Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – fenoloftaleiny. Odczytana objętość wynosiła  $29,5 \text{ cm}^3$ .

Iloczyny rozpuszczalności:

$$K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

Stała dysocjacji kwasu octowego:

$$K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Stałe dysocjacji kwasu węglowego:

$$K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7} \quad K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$$

Zakres pH zmiany barwy wskaźnika:

$$\text{dla oranżu metylowego: } 3,1 - 4,4$$

$$\text{dla fenoloftaleiny: } 8,3 - 10$$

**ZADANIE 11.****Określanie zawartości fenolu w wodzie**

Jedną z klasycznych metod określania zawartości fenolu w wodzie jest analiza wykorzystująca miareczkowanie za pomocą roztworu tiosiarczanu sodu. Metoda polega na tym, że do zakwaszonego roztworu fenolu, zawierającego nadmiar bromku potasu, dodaje się dokładnie odważoną porcję bromianu(V) potasu. Powstaje jasnożółty galaretowaty osad 2,4,6-tribromofenolu. Po kilku minutach, gdy reakcja przebiegnie do końca, do naczynia wprowadza się nadmiar stałego jodku potasu i zawartość naczynia (roztwór z osadem) miareczkuje za pomocą mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu używając skrobi jako wskaźnika. Sygnałem do zakończenia miareczkowania jest zniknięcie granatowej barwy.

Polecenia:

- a) Zapisz równania wszystkich przebiegających reakcji (bez reakcji z udziałem wskaźnika).
- b) Wyprowadź równanie wiążące masę fenolu,  $m_{\text{fenol}}$  w próbce z objętością zużytego roztworu tiosiarczanu sodu,  $V_{\text{tiosiarczan}}$  i masą wprowadzonego na początku analizy bromianu(V) potasu,  $m_{\text{bromian}}$ . Skomentuj charakter zależności objętości zużytego roztworu tiosiarczanu sodu od masy fenolu w próbce.
- c) Jaka powinna być masa użytego bromianu(V) potasu, aby maksymalne zużycie roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu  $c_{\text{tiosiarczan}} = 0,1000 \text{ mol/dm}^3$  (przy użyciu biurety o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  wynosiło  $40 \text{ cm}^3$ )?
- d) Jaka może być maksymalna ilość fenolu (teoretycznie; ponieważ przy dużej ilości fenolu dokładność będzie bardzo mała), którą można wyznaczyć tą metodą, posługując się ilością bromianu(V) potasu taką jak w punkcie c)? Dlaczego przy dużej ilości fenolu dokładność analizy jest mała?

## Etap 3.

### ZADANIE 12.

#### Miareczkowanie kwasowo-zasadowe

Najprostszy przypadek miareczkowania kwasowo-zasadowego dotyczy reakcji zobojętniania przebiegającej między mocnym kwasem i mocną zasadą. Sytuacja staje się jednak bardziej złożona, gdy w roztworze miareczkowanym obecne są również słabe kwasy lub zasady oraz gdy trzeba dobrać wskaźnik umożliwiający określenie punktu końcowego miareczkowania. Niewłaściwie dobrany wskaźnik może prowadzić do poważnych błędów w przeprowadzanej analizie.

#### 1. Użycie wskaźników barwnych – błąd miareczkowania

Wskaźnik może występować w formie kwasowej lub zasadowej, różniących się barwą. W trakcie miareczkowania, przy określonej wartości pH następuje zmiana zabarwienia. Dobierając wskaźnik staramy się, aby objętość przy której następuje zmiana barwy była możliwie bliska punktowi równoważności, odpowiadającemu dokładnemu zobojętnieniu zasady przez kwas.

20,00 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,4000 mol/dm<sup>3</sup> rozcieńczono wodą do objętości 60 cm<sup>3</sup> i zmiareczkowano roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,2000 mol/dm<sup>3</sup>. Oblicz, dla jakiej objętości dodanego roztworu HCl następuje zmiana barwy (a) oranżu metylowego (pH zmiany barwy: 4,4) oraz (b) fenoloftaleiny (pH odbarwienia: 8,2). Porównaj otrzymane rezultaty z objętością roztworu kwasu solnego potrzebną do osiągnięcia punktu równoważności. Porównaj następnie otrzymane różnice objętości (między punktem zmiany barwy i punktem równoważności) z błędem odczytu objętości z biurety (0,02 cm<sup>3</sup>). Czy oba wskaźniki mogą być zastosowane w tej analizie?

#### 2. Częściowy rozkład próbki

Długo przechowywana próbka roztworu NaOH może pochłonąć pewną ilość CO<sub>2</sub> z otoczenia. Jakie reakcje mogą wtedy przebiegać? Jakiego wskaźnika należy użyć (oranżu metylowego czy fenoloftaleiny), aby na podstawie wyników miareczkowania móc określić ilość NaOH w pierwotnej próbce przed rozkładem, tzn. aby objętość zużytego kwasu pozostała taka, jak przed częściowym rozkładem próbki? Odpowiedź uzasadnij.

#### 3. Obecność słabej zasady

Próbka zawierająca wodorotlenek sodu, opisana w p. 1., zawiera dodatkowo 1,9 milimola octanu sodu. Czy można użyć któregoś ze wskaźników wymienionych w p. 1. do oznaczenia sumarycznej zawartości zasady sodowej i jonów octanowych poprzez miareczkowanie za pomocą roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,2000 mol/dm<sup>3</sup>? Odpowiedź uzasadnij przeprowadzając odpowiednie obliczenia.

Dla kwasu węglowego: pK<sub>a1</sub> = 6,4, pK<sub>a2</sub> = 10,3.

Dla kwasu octowego: pK<sub>a</sub> = 4,8