

Elżbieta Sobiecka, Witold Sroczyński, Joanna Leszczyńska

REPETYTORIUM - CZĘŚĆ I

ZASTOSOWANIE OBLICZEŃ CHEMICZNYCH
W ANALIZIE ILOŚCIOWEJ



Politechnika Łódzka
Łódź 2015

Elżbieta Sobiecka, Witold Sroczyński, Joanna Leszczyńska

REPETYTORIUM – CZĘŚĆ I

**Zastosowanie obliczeń chemicznych
w analizie ilościowej**

Łódź 2015

POLITECHNIKA ŁÓDZKA
SKRYPTY DLA SZKÓŁ WYŻSZYCH

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Grzegorz Bazylak, prof. UMK
dr hab. inż. Wioletta Bajdur, prof. PCz

Redaktor Naukowy Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności:
prof. dr hab. inż. Danuta Kalemba

© Copyright by Politechnika Łódzka 2015

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 42 631 29 52, 42-631-20-87

fax 42-631-25-38

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-649-6

Spis treści

Przedmowa	5
1. Analiza ilościowa.....	6
1.1. Próbkki analityczne	6
2. Opracowanie i dokumentacja ćwiczenia laboratoryjnego.....	8
3. Roztwory mianowane	9
3.1. Przykłady obliczeń chemicznych.....	9
4. Przygotowanie roztworów mianowanych.....	13
4.1. Kwas solny HCl o stężeniu 0,1 mol/dm ³	13
4.2. Tiosiarczan(VI) disodu, Na ₂ S ₂ O ₃ , o stężeniu 0,1 mol/dm ³	14
4.3. Manganian(VII) potasu, KMnO ₄ , o stężeniu 0,02 mol/dm ³	14
5. Praktyczne zastosowanie wybranych obliczeń chemicznych	16
5.1. Metody miareczkowe.....	16
5.1.1. Alkacymetria (<i>Acydymetria</i>)	16
5.1.2. Kompleksometria	18
5.1.3. Redoksymetria.....	20
5.1.4. Jodometria	22
5.2. Metody instrumentalne	23
5.2.1. Oznaczanie jonów żelaza(III) metodą kolorymetryczną	23
5.2.2. Oznaczanie jonów chromu(III) metodą wersenianową	24
5.2.3. Oznaczanie zawartości kwasu solnego HCl i kwasu octowego CH ₃ COOH w mieszaninie metodą miareczkowania konduktometrycznego	25
5.2.4. Oznaczanie zawartości kwasu ortofosforowego(V), H ₃ PO ₄ , metodą miareczkowania potencjometrycznego	27
5.3. Roztwory buforowe	28
5.3.1. Przykładowe obliczenia dotyczące roztworów buforowych	32
5.3.2. Przygotowanie buforu kwasowego i zasadowego	35
6. Literatura.....	39

Przedmowa

W nowoczesnym społeczeństwie nauki przyrodnicze, doświadczalne oraz technika odgrywają dużą rolę na wszystkich etapach kształcenia. Coraz większą wagę przykładają się do wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej do rozwoju umiejętności niezbędnych w pracy zawodowej. Chemia jest jednym z przedmiotów, w którym bardzo ściśle łączą się zagadnienia teoretyczne z praktyką. Niezwykle istotnym elementem przedmiotu *chemia ogólna i nieorganiczna* są obliczenia chemiczne. Teoretyczne podstawy dotyczące praw, reakcji i procesów chemicznych są wykorzystywane podczas ćwiczeń rachunkowych, gdzie studenci nabywają umiejętności analizy zjawisk zachodzących w roztworach oraz uczą się przeprowadzać wyliczenia dotyczące procesów chemicznych. Kolejnym etapem, w którym studenci zdobywają i poszerzają wiedzę są zajęcia laboratoryjne, gdzie zdobyta wiedza teoretyczna znajduje praktyczne zastosowanie.

Niniejszy skrypt jest kompendium wiedzy z zakresu obliczeń chemicznych w wybranych eksperymentach ilościowej analizy chemicznej, napisany pod kątem umiejętności zastosowania nabytej wiedzy w praktyce, jaką jest praca laboratoryjna.

Skrypt jest przeznaczony przede wszystkim dla studentów Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej, na specjalności *biotechnologia i biotechnologia środowiska*, ale może być również przydatny dla studentów innych wydziałów oraz kierunków pokrewnych innych uczelni. Oparty jest na wieloletnich doświadczeniach wynikających z prowadzenia zajęć z *chemii ogólnej i nieorganicznej* oraz *analitycznej*. Mamy nadzieję, że przygotowany skrypt będzie pomocny dla studentów I i II roku odbywających zajęcia laboratoryjne z *chemii ogólnej, nieorganicznej i analitycznej*, a także będzie wsparciem i przypomnieniem podstaw analityki dla studentów lat starszych.

1. Analiza ilościowa

Analiza ilościowa wraz z analizą jakościową jest jednym z dwóch działów należących do analizy chemicznej, która zajmuje się ustalaniem składu substancji i mieszanin, poprzez stosowanie odpowiednich metod analitycznych.

Analiza jakościowa określa z jakich pierwiastków lub związków chemicznych składa się badana substancja. Analiza ilościowa ma na celu wyznaczenie składu ilościowego poszczególnych składników badanej substancji.

W klasycznej analizie ilościowej są stosowane metody oparte na reakcjach chemicznych, które są wykorzystywane głównie w analizie wagowej i miareczkowej. W analizie ilościowej instrumentalnej stosuje się aparaturę, a pomiary są wykonywane w oparciu o zjawiska fizyczne i fizykochemiczne.

1.1. Próbki analityczne

W analizie ilościowej proces analityczny zaczyna się od pobrania próbki, której skład będzie ustalany. Podczas zajęć laboratoryjnych badane próbki są wydawane głównie w postaci roztworów, które znajdują się w kolbach miarowych (rysunek 1). Po rozcieńczeniu próbki wodą destylowaną do objętości wyznaczonej przez kolbę miarową („do kreski”) meniskiem wklęsłym i dokładnym wymieszaniu, pobierane są próbki analityczne przy użyciu pipety miarowej (rysunek 2).

Aby wyniki analizy badanej próbki były jak najbardziej dokładne, należy wyznaczyć współmierność kolby z pipetą, czyli stosunek pojemności kolby i pipety. Wartość tę wyznacza się metodą wagową.

W tym celu suche zamknięte naczynko wagowe (rysunek 3) waży się na wadze analitycznej. Następnie pobiera się pipetą miarową wyznaczoną objętość wody destylowanej i przenosi do naczynka, które ponownie jest ważone po uprzednim zamknięciu. W ten sposób ustala się dokładną masę wody destylowanej, która została pobrana pipetą miarową.

Na wadze technicznej waży się suchą kolbę miarową. Następnie kolbę napełnia się wodą destylowaną i waży ponownie. Stosunek masy wody destylowanej znajdującej się w kolbie do masy wody destylowanej pobranej pipetą miarową wyznacza współmierność, czyli współczynnik, przez który należy mnożyć wszystkie otrzymane wyniki uzyskane z rozcieńczonych roztworów próbek otrzymanych do analizy. Wyznaczona współmierność kolby i pipety jest poprawna tylko przy analizie rozcieńczonych roztworów wodnych. Roztwory stężone lub roztwory przygotowane w innych rozpuszczalnikach wymagają ponownego wyznaczenia współmierności ze względu na różnice wynikające z lepkości tych roztworów.

Współmierność kolby z pipetą wylicza się według wzoru:

$$W = \frac{d_{H_2O} \cdot V_{kolby}}{d_{H_2O} \cdot V_{pipety}} = \frac{m_{H_2O \text{ w kolbie}} [\text{g}]}{m_{H_2O \text{ w pipecie}} [\text{g}]} \quad (1)$$

gdzie: W – wyznaczona wartość stosunku pojemności kolby i pipety,

V_{kolby} – wyznaczona objętość kolby [cm^3],

V_{pipety} – wyznaczona objętość pipety [cm^3],

$m_{H_2O \text{ w kolbie}}$ – masa wody w kolbie [g],

$m_{H_2O \text{ w pipecie}}$ – masa wody w pipecie [g],

d_{H_2O} – gęstość wody w temperaturze pomiaru [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$].



Rysunek 1. Kolba miarowa



Rysunek 2. Pipeta miarowa



Rysunek 3. Naczynka wagowe



Rysunek 4. Biureta



Rysunek 5. Ekspikator



Rysunek 6. Kolba Erlenmeyera

2. Opracowanie i dokumentacja ćwiczenia laboratoryjnego

Wykonywane ćwiczenie powinno być zapisane w zeszycie i zawierać poniższe informacje.

.....
Data wykonania ćwiczenia

Temat wykonywanego ćwiczenia.

Cel wykonywanej analizy.

Równanie reakcji, które zachodzi podczas procesu miareczkowania.

Oznaczenie miana roztworu titranta

Masy naważek substancji wykorzystywanej do ustalenia miana roztworu:

$m_1 = \dots\dots\dots$ [g]

$m_2 = \dots\dots\dots$ [g]

$m_3 = \dots\dots\dots$ [g]

Objętości titranta otrzymana po miareczkowaniu naważki o określonej masie:

$V_1 = \dots\dots\dots$ [cm³]

$V_2 = \dots\dots\dots$ [cm³]

$V_3 = \dots\dots\dots$ [cm³]

Wyznaczenie miana titranta, czyli obliczenie stężenia molowego roztworu używanego do miareczkowania, należy wykonać według wzoru podanego w opisie analizy.

Analiza substancji będącej celem wykonywanego ćwiczenia

Objętość titranta jest to uśredniona objętość otrzymana podczas kilku miareczkowań:

$$V_{sr} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \dots\dots\dots \text{ [cm}^3\text{]} \quad (2)$$

gdzie objętości V_1 , V_2 , V_3 stanowią objętości titranta po miareczkowaniu badanej próbki m_1 , m_2 , m_3 :

$V_1 = \dots\dots\dots$ [cm³]

$V_2 = \dots\dots\dots$ [cm³]

$V_3 = \dots\dots\dots$ [cm³]

Obliczanie szukanej wartości – najczęściej masy – wykonuje się zgodnie ze wzorem podanym w opisie ćwiczenia. Wynik końcowy należy podać z dokładnością do czterech cyfr znaczących.

3. Roztwory mianowane

Roztwory mianowane to roztwory o dokładnie znanym stężeniu, które są używane w analizie miareczkowej do określenia ilości odczynnika zużywanego na reakcję chemiczną z oznaczanym składnikiem.

Roztwór mianowany (titrant), który jest umieszczony w biurecie (rysunek 4), jest wlewany w małych ilościach (porcjach) do drugiego roztworu, w którym znajduje się oznaczany składnik. Czynność ta jest nazywana miareczkowaniem. Podczas tego procesu określa się objętość odczynnika (o znanym mianie), jaka jest zużywana na reakcję z oznaczanym składnikiem. Znając objętość oraz miano odczynnika, oblicza się ilość składnika w badanym roztworze na podstawie równania reakcji zachodzącej podczas miareczkowania. Miareczkowanie prowadzi się w obecności wskaźników, które zmieniają barwę wraz ze zmianą pH lub potencjału redoks.

3.1. Przykłady obliczeń chemicznych

1. Jaką objętość stężonego kwasu solnego HCl 36,0% o gęstości 1,179 g/cm³ należy użyć w celu przygotowania 1,00 dm³ roztworu o stężeniu 0,100 mol/dm³?

Rozwiązanie

Obliczamy ilość moli kwasu solnego HCl zawartego w roztworze końcowym:

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl (rozc.)}} \cdot V_{\text{HCl (rozc.)}} = 0,100 \cdot 1,00 = 0,100 \text{ mol}$$

Następnie wyliczamy, w jakiej objętości stężonego kwasu solnego HCl znajduje się taka ilość moli kwasu solnego HCl jak w roztworze rozcieńczonym.

Aby to wyliczyć, potrzebne jest stężenie molowe kwasu solnego HCl stężonego. W danych do zadania podane jest stężenie procentowe oraz gęstość stężonego kwasu solnego HCl, co umożliwia nam przeliczenie stężenia wyrażonego w procentach na stężenie molowe:

$$C_{n_{\text{HCl}}} = \frac{C_{\% \text{ HCl}} \cdot d_{\text{HCl}}}{100\% \cdot M_{\text{HCl}}} = \frac{36,0 \cdot 1,179}{100 \cdot 36,5} = 11,6 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Uwaga: podana gęstość wyrażona w g/cm³ (1,179) musiała zostać zamieniona na gęstość wyrażoną w g/dm³ (1179), aby zgadzał się rachunek jednostek!

Obliczamy, w jakiej objętości stężonego kwasu solnego HCl znajduje się potrzebna ilość 0,100 mola kwasu:

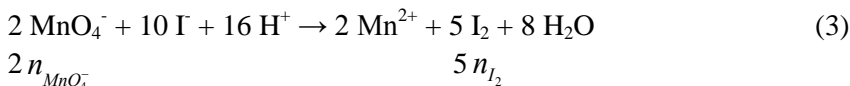
$$V_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{C_{HCl}} = \frac{0,100}{11,6} = 0,00862 \text{ dm}^3 = 8,62 \text{ cm}^3$$

Z obliczeń wynika, że powinniśmy odmierzyć $8,62 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu solnego HCl, zaś w praktyce odmierzamy $8,6 \text{ cm}^3$. Następnie rozcieńczamy odmierzoną ilość stężonego roztworu wodą do końcowej objętości $1,00 \text{ dm}^3$.

- Jaką naważkę bezwodnego węglańca disodu Na_2CO_3 należy użyć do nastawienia miana roztworu kwasu solnego HCl o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli użyjemy biurety o objętości 50 cm^3 ?
- Naważkę $0,2047 \text{ g}$ bezwodnego węglańca disodu Na_2CO_3 miareczkowano roztworem kwasu solnego HCl wobec oranżu metylowego, zużywając $36,4 \text{ cm}^3$ tego roztworu. Obliczyć miano roztworu kwasu solnego HCl.
- Ile mg chlorków znajduje się w 250 mg próbki soli kuchennej NaCl, jeżeli po rozpuszczeniu jej w wodzie na miareczkowanie chlorków zużyto $28,5 \text{ cm}^3$ roztworu azotan(V) srebra AgNO_3 o stężeniu $0,0985 \text{ mol/dm}^3$?
- Do $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu manganianu(VII) potasu KMnO_4 o stężeniu $0,0200 \text{ mol/dm}^3$ dodano nadmiar jodku potasu KI. Na miareczkowanie wydzielonego jodu I_2 zużyto $20,0 \text{ cm}^3$ roztworu tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Obliczyć stężenie roztworu tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Rozwiązanie

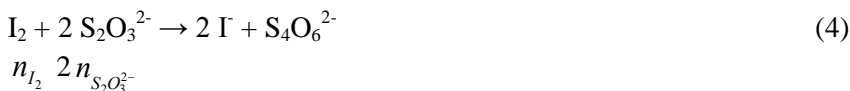
Ustalamy stechiometrię wszystkich reakcji przebiegających w zadaniu (połówkowe równania redoks oraz jony niebiorące udziału w reakcji pominięto).



Po dobraniu współczynników stechiometrycznych w równaniu (3) widzimy, że każdym 2 molom użytego manganianu(VII) potasu KMnO_4 odpowiada 5 moli wydzielonego jodu I_2 . Z molowej charakterystyki równania otrzymujemy zależność:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{n_{\text{I}_2}} = \frac{2}{5}$$

Następnie rozpatrujemy reakcję:



w której otrzymujemy proporcję:

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} = \frac{1}{2}$$

co oznacza, że każdy mol wydzielonego (w pierwszej reakcji) jodu I_2 przereaguje (w drugiej reakcji) z 2 molami tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$. Łącząc ze sobą zależności wynikające z obu reakcji (poprzez n_{I_2}), otrzymujemy:

$$\frac{n_{MnO_4^-}}{n_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{5}$$

W praktyce oznacza to, że jednemu molowi manganianu(VII) MnO_4^- , użytemu w pierwszej reakcji, odpowiada 5 moli tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$, zużywanego w reakcji drugiej. W pierwszej reakcji zużyto następującą ilość moli manganianu(VII) potasu $KMnO_4$:

$$n_{KMnO_4} = C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = 0,0200 \cdot 0,0250 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

a zatem liczba moli tiosiarczanu(VI), $S_2O_3^{2-}$, biorąca udział w drugiej reakcji, wyniosła:

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 5n_{KMnO_4} = 5 \cdot 5,00 \cdot 10^{-4} = 25,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

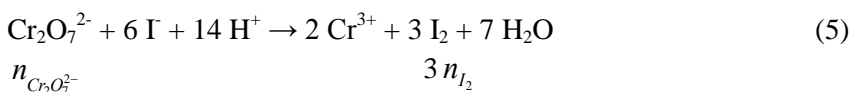
Wyliczona ilość moli tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$ znajdowała się w objętości $20,0 \text{ cm}^3$ (czyli $0,0200 \text{ dm}^3$). Chcąc otrzymać stężenie molowe roztworu tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$, wyrażone w jednostce stężenia molowego (mol/dm^3), wykonujemy obliczenie:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{V_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{25,0 \cdot 10^{-4}}{0,0200} = 0,125 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

6. Do roztworu zawierającego 50 mg dichromianu(VI) dipotasu $K_2Cr_2O_7$ dodano nadmiar jodku potasu KI, a następnie miareczkowano go roztworem tiosiarczanu(VI) disodu $Na_2S_2O_3$, którego zużyto $9,60 \text{ cm}^3$. Obliczyć stężenie titranta.

Rozwiązanie

Należy ustalić stechiometrię wszystkich reakcji przebiegających w zadaniu (połówkowe równania redoks oraz jony niebiorące udziału w reakcji pominięto).



Z molowej charakterystyki równania otrzymujemy zależność:

$$\frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}}{n_{I_2}} = \frac{1}{3}$$

co oznacza, że każdemu molowi zużytego dichromianu(VI) dipotasu $K_2Cr_2O_7$ odpowiadają 3 mole wydzielonego jodu I_2 . Następnie prześledźmy reakcję:



Zachodzi tu relacja:

$$\frac{n_{I_2}}{n_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{2}$$

co oznacza, że każdy mol wydzielonego (w pierwszej reakcji) jodu I_2 przereaguje (w drugiej reakcji) z dwoma molami tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$. Łącząc ze sobą zależności wynikające z charakterystyki molowej obu równań (przez n_{I_2}), otrzymujemy:

$$\frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}}{n_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{6}$$

Oznacza to, że każdemu molowi dichromianu(VI) $Cr_2O_7^{2-}$ w pierwszej reakcji odpowiada 6 moli tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$ zużywanego w reakcji drugiej. W pierwszej reakcji zużyto następującą ilość moli dichromianu(VI) dipotasu $K_2Cr_2O_7$:

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{50,0 \cdot 10^{-3}}{294,2} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Liczba moli tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$ biorąca udział w drugiej reakcji wyniosła:

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 6 \cdot n_{K_2Cr_2O_7} = 6 \cdot 1,70 \cdot 10^{-4} = 10,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Wyliczona ilość moli tiosiarczanu(VI) $S_2O_3^{2-}$ znajdowała się w objętości $9,60 \text{ cm}^3$ (czyli $0,00960 \text{ dm}^3$). Stężenie molowe roztworu tiosiarczanu(VI) disodu $Na_2S_2O_3$ wyniosło:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{V_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{10,2 \cdot 10^{-4}}{0,00960} = 0,106 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

4. Przygotowanie roztworów mianowanych

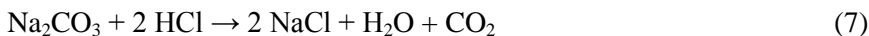
4.1. Kwas solny HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³

Do kolby o pojemności 1 dm³ należy wlać około 500 cm³ wody destylowanej. Następnie dodać około 9 cm³ stężonego kwasu solnego HCl o stężeniu 11,6 mol/dm³ i gęstości 1,18 g/cm³ oraz dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm³.

Aby wyznaczyć miano roztworu, należy użyć wodorowęglanu sodu NaHCO₃ jako substancji wyjściowej. Sól tę praży się w temperaturze 270°C przez 1 godzinę, by uzyskać węglan disodu Na₂CO₃, który musi być przechowywany w eksykatorze (rysunek 5) ze względu na swoje właściwości higroskopijne.

Następnie przygotowuje się trzy oddzielne próbki wyprażonego wcześniej do stałej masy węglanu disodu Na₂CO₃. W tym celu należy odważyć do kolb „erlenmajerek” (rysunek 6) próbki o masie 0,12-0,15 g. Następnie każdą próbkę należy rozpuścić w 25 cm³ wody destylowanej. Do każdej próbki należy dodać 2-3 krople wskaźnika – oranżu metylowego i miareczkować każdą z próbek przygotowanym roztworem kwasu solnego HCl do momentu zmiany barwy z pomarańczowej na cebulową. Zużyta na miareczkowanie objętość kwasu solnego HCl należy odczytać z podziałki na biurecie z dokładnością do 0,01 cm³ i zapisać jej wartość dla poszczególnych próbek.

Podczas miareczkowania zachodzi reakcja:



Stężenie przygotowanego kwasu solnego HCl należy obliczyć według następującego wzoru:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] \quad (8)$$

gdzie: C_{HCl} – stężenie molowe HCl $\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$,

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa Na₂CO₃ w kolbie [g],

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa molowa Na₂CO₃ $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$,

V_{HCl} – objętość roztworu HCl zużyta na miareczkowanie próbki $[\text{cm}^3]$.

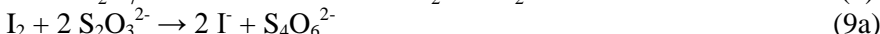
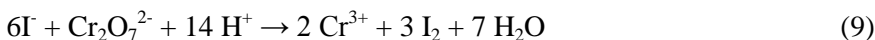
4.2. Tiosiarczan(VI) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$

W kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 należy rozpuścić 25 g tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ używając wody destylowanej.

Aby wyznaczyć miano roztworu, należy przygotować trzy naważki dichromianu(VI) dipotasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. W tym celu należy odważyć do kolb „erlenmajerek” o objętości 200 cm^3 próbki o masie o około $0,15 \text{ g}$ do $0,25 \text{ g}$ każda. Następnie każdą naważkę należy rozpuścić w 25 cm^3 kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 , o stężeniu 1 mol/dm^3 oraz do każdej próbki dodać po 2 g jodku potasu KI. Kolby należy postawić w ciemnym miejscu na 10 minut .

Po tym czasie należy miareczkować przygotowane próbki roztworem tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, przed punktem końcowym miareczkowania należy do każdej próbki dodać 2 cm^3 roztworu skrobi. Gdy granatowy kolor roztworu zmieni się na zielony, należy zakończyć miareczkowanie. Objętość tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ należy odczytać z podziałki na biurecie.

Podczas miareczkowania zachodzi reakcja:



Miano roztworu tiosiarczanu(VI) disodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ należy obliczyć ze wzoru:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad (10)$$

gdzie: $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – miano roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$],

$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – masa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w kolbie [g],

$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – masa molowa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$],

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta na miareczkowanie próbki [cm^3].

4.3. Manganian(VII) potasu KMnO_4 o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$

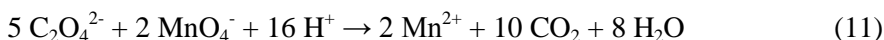
W kolbie o pojemności 1 dm^3 należy rozpuścić $3,2 \text{ g}$ manganianu(VII) potasu KMnO_4 w wodzie destylowanej. **Przygotowany roztwór należy zostawić w ciemnej butelce na tydzień i dopiero wtedy wyznaczać miano roztworu.** Jeżeli miano chcemy wyznaczyć tego samego dnia, przygotowany roztwór manganianu(VII) potasu KMnO_4 należy gotować w czasie od 30 do 60 minut ,

a następnie przesączyć roztwór w celu usunięcia powstałego podczas gotowania ditlenku manganu(IV) MnO_2 . Roztwór należy ostudzić.

Aby wyznaczyć miano manganianu(VII) potasu $KMnO_4$, należy przygotować trzy naważki wyprażonego wcześniej szczawianu disodu $Na_2C_2O_4$ o masie od 0,15 g do 0,20 g. Szczawian należy umieścić w kolbach o pojemności 250 cm^3 lub większych. Do kolb należy dodać 200 cm^3 wody destylowanej i ogrzewać je do temperatury około 70°C . Następnie dodać 10 cm^3 kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 o stężeniu $3,6\text{ mol/dm}^3$.

Ciepłe próbki roztworu szczawianu disodu $Na_2C_2O_4$ należy miareczkować roztworem manganianu(VII) potasu $KMnO_4$. Miareczkowanie powinno zakończyć się po odbarwieniu próbki.

Podczas miareczkowania zachodzi reakcja:



Miano manganianu(VII) potasu $KMnO_4$ należy obliczyć ze wzoru:

$$C_{KMnO_4} = \frac{2 \cdot m_{Na_2C_2O_4} \cdot 1000}{5 \cdot M_{Na_2C_2O_4} \cdot V_{KMnO_4}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] \quad (12)$$

gdzie: C_{KMnO_4} – miano roztworu $KMnO_4$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$,

$m_{Na_2C_2O_4}$ – masa $Na_2C_2O_4$ w kolbie [g],

$M_{Na_2C_2O_4}$ – masa molowa $Na_2C_2O_4$ [g/mol],

V_{KMnO_4} – objętość roztworu $KMnO_4$ zużyta na miareczkowanie próbki [cm^3].

5. Praktyczne zastosowanie wybranych obliczeń chemicznych

5.1. Metody miareczkowe

Istnieje kilka kryteriów, które umożliwiają klasyfikację i rozróżnienie metod miareczkowych. Jedne zależą od typu reakcji zachodzącej podczas miareczkowania i titranta, np. w alkacymetrii reakcje zachodzą między kwasem i zasadą, a użyty titrant klasyfikuje stosowaną metodę do alkalimetrii – podczas miareczkowania roztworem zasady o znanym mianie lub do acydymetrii – jeżeli titrantem jest mianowany roztwór kwasu. Podczas miareczkowania mogą również zachodzić inne typy reakcji, np. reakcje redoks lub reakcje, w których powstają związki kompleksowe. Metody miareczkowania, w których są wykorzystywane reakcje redoks są nazywane redoksymetrią (manganometria, jodometria), zaś do kompleksometrii są zaliczane reakcje z wersenianem disodowym Na_2EDTA .

Drugim kryterium, które decyduje o klasyfikacji metod miareczkowania jest prowadzenie oznaczenia, które może być bezpośrednie – polegające na bezpośredniej reakcji z dodawanym titrantem lub pośrednie – polegające na reakcji stechiometrycznej oznaczanej substancji ze związkiem innym niż titrant.

Trzecim kryterium klasyfikującym metody miareczkowe jest podział związany ze sposobem wyznaczania punktu końcowego, czyli punktu miareczkowania, w którym roztwór zmienia swoje własności. Reakcje można obserwować wizualnie po dodaniu wskaźnika stechiometrycznego lub metodami instrumentalnymi (pehametria, potencjometria).

5.1.1. Alkacymetria (*Acydymetria*)

Oznaczanie NaOH

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie masy wodorotlenku sodu NaOH znajdującego się w badanym roztworze.

W czasie oznaczenia zachodzi następująca reakcja zobojętniania:



Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o objętości 200 cm^3 lub 250 cm^3 , dokładnie mieszając.

20 cm^3 lub 25 cm^3 tego roztworu odmierza się pipetą miarową do kolbki stożkowej o pojemności 100 cm^3 , dodaje 2-3 krople oranżu metylowego i miareczkuje mianowanym roztworem kwasu solnego HCl do zmiany barwy z żółtej na cebulkową. Wskazane jest równoległe sporządzenie kilku takich roztworów – roztwór niezmiareczkowany (tzw. „świadek”) odgrywa rolę porównawczą.

Aby wyznaczyć masę zasady sodowej NaOH znajdującej się w roztworze, należy użyć poniższego wzoru:

$$m_{NaOH} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot W \cdot M_{NaOH}}{1000} \text{ [g]} \quad (14)$$

gdzie:

m_{NaOH} – masa NaOH w kolbie [g],

C_{HCl} – stężenie molowe HCl [$\frac{mol}{dm^3}$],

V_{HCl} – objętość roztworu HCl zużyta na miareczkowanie badanej próbki [cm^3],

W – współmierność kolby z pipetą obliczona na podstawie wzoru (1)

M_{NaOH} – masa molowa NaOH [$\frac{g}{mol}$].

Oznaczanie wodorotlenku sodu NaOH i węglanu disodu Na_2CO_3 w mieszaninie

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie masy wodorotlenku sodu NaOH i masy węglanu disodu Na_2CO_3 znajdujących się w roztworze będącym mieszaniną dwóch związków – mocnej zasady i soli tej zasady ze słabym kwasem.

W czasie oznaczenia zachodzą trzy reakcje:

1) do pierwszego punktu końcowego:



2) równolegle zachodzi reakcja:



3) do drugiego punktu końcowego:



Otrzymany do analizy roztwór zawierający mieszaninę wodorotlenku sodu NaOH i węglanu disodu Na_2CO_3 należy rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości kolby miarowej (200 cm^3 lub 250 cm^3), dokładnie mieszając.

Następnie należy przenieść ilościowo pipetą miarową o pojemności 20 cm^3 lub 25 cm^3 próbkę roztworu do kolby stożkowej o pojemności 100 cm^3 , dodać 2-3 krople wskaźnika fenoloftaleiny i powoli miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego HCl do odbarwienia roztworu. Zużyta na miareczkowanie badanej próbki objętość kwasu V_1 wyrażoną w cm^3 należy zapisać i użyć w obliczeniach. Aby uniknąć strat ditlenku węgla(IV) CO_2 , roztwór przed miareczkowaniem należy oziębnić strumieniem zimnej wody.

Po odczytaniu objętości V_1 miareczkowanie należy kontynuować **bez uzupełnienia biurety roztworem kwasu solnego HCl**. Do odbarwionego roztworu należy dodać 1-2 krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem kwasu solnego HCl do zmiany barwy z żółtej na cebulkową. Po zakończeniu miareczkowania należy odczytać i zapisać objętość V_2 zużytego kwasu solnego HCl.

Aby wyznaczyć masę wodorotlenku sodu NaOH i masę węglanu disodu Na_2CO_3 znajdujących się w mieszaninie, należy zastosować poniższe wzory:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_a \cdot W \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000} [\text{g}] \quad (18)$$

w którym:

$$V_a = V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2 [\text{cm}^3] \quad (19)$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_b \cdot W \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot 1000} [\text{g}] \quad (20)$$

w którym:

$$V_b = 2(V_2 - V_1) [\text{cm}^3] \quad (21)$$

gdzie:

m_{NaOH} – masa NaOH w kolbie [g],

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa Na_2CO_3 w kolbie [g],

C_{HCl} – stężenie molowe HCl [$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$],

V_a, V_b – objętości roztworu HCl zużyte na miareczkowanie próbki [cm^3],
 W – współmierność kolby z pipetą wyznaczona według wzoru (1),

M_{NaOH} – masa molowa NaOH [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$],

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa molowa Na_2CO_3 [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$].

5.1.2. Kompleksometria

Oznaczanie zawartości jonów wapnia i magnezu (oznaczanie twardości wody)

Celem ćwiczenia jest oznaczenie twardości wody, która zależy od ilości jonów wapnia Ca(II) i magnezu Mg(II) znajdujących się w badanym roztworze.

Podczas oznaczenia zachodzą równolegle dwie reakcje kompleksometryczne, które można ująć jednym ogólnym równaniem:



gdzie:

Me – ogólne oznaczenie jonu metalu (Mg^{2+} lub Ca^{2+}),

EDTA – reszta kwasu wersenowego,

Ind – wskaźnik kompleksometryczny (czerń eriochromowa T).

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , dokładnie mieszając.

Do kolby stożkowej (rysunek 6) o pojemności 250 cm^3 odmierza się pipetą miarową próbkę o objętości 20 cm^3 lub 25 cm^3 . Następnie dodaje się około 3 cm^3 buforu amonowego o pH 10 oraz 0,03 g czerni eriochromowej T i miareczkuje roztworem EDTA o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, aż do zmiany barwy analizowanej próbki wody z różowej na niebieską.

Twardość badanej próbki wody wylicza się według poniższego wzoru, podając wynik w stopniach niemieckich [N°]:

$$T_c = \frac{M_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 4 \cdot W}{10} [\text{N}^\circ] \quad (23)$$

gdzie:

T_c – twardość całkowita w stopniach niemieckich [N°],

C_{EDTA} – stężenie EDTA [$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$],

V_{EDTA} – objętość roztworu EDTA zużyta na miareczkowanie badanej próbki wody [cm^3],

W – współmierność kolby z pipetą wyliczona zgodnie ze wzorem (1),

M_{CaO} – masa molowa CaO [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$],

10 – przeliczenie CaO na stopnie niemieckie,

4 – przeliczenie objętości na 1 dm^3 .

Oznaczanie zawartości jonów niklu(II)

Celem ćwiczenia jest oznaczenie jonów niklu(II) w roztworze, który tworzy związek kompleksowy z EDTA w środowisku słabo alkalicznym.

Mechanizm reakcji jest analogiczny jak opisywany przez równanie (22), różne są jedynie jon metalu (tu: nikiel(II)) oraz wskaźnik (tu: mureksyd).

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ lub 250 cm³, dokładnie mieszając.

Do kolby stożkowej (rysunek 6) o pojemności 200 cm³-300 cm³ przenosi się ilościowo badany roztwór pipetą miarową o pojemności 20 cm³ lub 25 cm³. Następnie dodaje się 15 cm³ stężonego wodorotlenku amonu NH₄OH, 170 cm³ wody destylowanej oraz 0,01 g mureksydu i miareczkuje roztworem EDTA o stężeniu 0,05 mol/dm³, aż do zmiany barwy żółtej na różowo-fioletową.

Ilość jonów niklu Ni(II) zawartego w analizowanym roztworze należy wyliczyć według wzoru:

$$m_{Ni} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{Ni} \cdot W}{1000} [g] \quad (24)$$

gdzie:

m_{Ni} – masa jonów niklu(II) w kolbie [g],

C_{EDTA} – stężenie EDTA [$\frac{mol}{dm^3}$],

V_{EDTA} – objętość roztworu EDTA zużyta na miareczkowanie badanej próbki [cm³],

W – współmierność kolby z pipetą wyznaczona według wzoru (1),

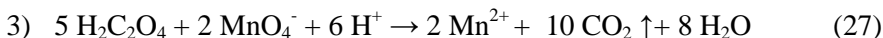
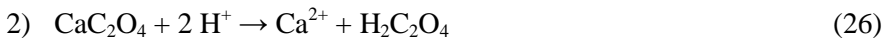
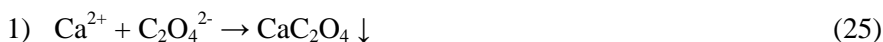
M_{Ni} – masa molowa jonów niklu(II) [$\frac{g}{mol}$].

5.1.3. Redoksymetria

Oznaczanie jonów wapnia pośrednią metodą manganianometryczną

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ilości jonów wapnia Ca(II) metodą miareczkowania redoksymetrycznego, w której zachodzi reakcja redoks między jonami szczawianu C₂O₄²⁻ dodanymi do badanego roztworu i jonami manganianu(VII) MnO₄⁻ pochodzącymi z titranta.

W czasie oznaczenia zachodzą następujące reakcje wytrącania osadu, rozpuszczania osadu oraz utleniania i redukcji:



Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ lub 250 cm³, dokładnie mieszając.

20 cm³ lub 25 cm³ tego roztworu odmierza się pipetą miarową do zlewki o pojemności 500 cm³, następnie dodaje 25 cm³ wody destylowanej i ogrzewa do wrzenia. Do gorącego roztworu dodaje się powoli 50 cm³ gorącego 0,3 mol/dm³ roztworu szczawianu diamonu (NH₄)₂C₂O₄. Powstaje drobnokrystaliczny, biały osad szczawianu wapnia CaC₂O₄, który ogrzewa się na łaźni wodnej przez 15 minut pod przykryciem.

Następnie roztwór odsącza się przez sączek z „twardej” bibuły filtracyjnej i przemywa małymi porcjami (5-10 cm³) zimnej wody destylowanej. Osad z sączka po rozłożeniu spłukuje się do kolby stożkowej o pojemności 200 cm³ silnym strumieniem wody z tryskawki, następnie dodaje 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) H₂SO₄ o stężeniu 1 mol/dm³. Otrzymany roztwór należy ogrzewać w kolbie do temperatury około 70°C i miareczkować na gorąco mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu KMnO₄, aż do pojawienia się nieznikającego w ciągu 10 sekund różowego zabarwienia.

Ilość jonów wapnia Ca(II) znajdującego się w badanym roztworze należy wyliczyć według poniższego wzoru:

$$m_{Ca} = \frac{C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{Ca} \cdot W}{1000} \cdot \frac{5}{2} [g] \quad (28)$$

gdzie:

m_{Ca} – masa jonów wapnia w kolbie [g],

C_{KMnO_4} – stężenie KMnO₄ [$\frac{mol}{dm^3}$],

V_{KMnO_4} – objętość roztworu KMnO₄ zużyta na zmiareczkowanie próbki [cm³],

W – współmierność kolby z pipetą obliczona na podstawie wzoru (1),

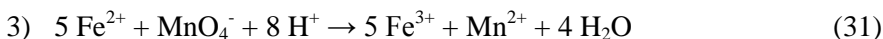
M_{Ca} – masa molowa jonów wapnia [$\frac{g}{mol}$],

5/2 – stosunek wynikający ze stechiometrii równania (27).

Oznaczanie jonów żelaza(III) metodą manganianometryczną

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ lub 250 cm³, dokładnie mieszając.

W czasie oznaczenia zachodzą następujące reakcje redoks:



20 cm³ lub 25 cm³ badanego roztworu odmierza się pipetą miarową do zlewki i dodaje 10 cm³ stężonego kwasu solnego HCl, ogrzewa się do wrzenia i stale

mieszając dodaje po kropli roztwór dichlorku cyny(II) SnCl_2 , aż do odbarwienia roztworu i dwie krople nadmiaru.

Następnie dodaje się 100 cm^3 wody destylowanej i 10 cm^3 $0,2 \text{ mol/dm}^3$ roztworu dichlorku rtęci(II) HgCl_2 i pozostawia na kilka minut, aż do utworzenia osadu, który powinien być drobnokrystaliczny, jedwabisty i tworzyć tylko lekką mgiełkę w roztworze. Jeżeli strąci się kłaczkowaty, ciemniejący osad (szary lub czarny) świadczący o wydzielaniu rtęci metalicznej, wówczas próbkę należy odrzucić i zadanie powtórzyć (zawiera zbyt dużo dichlorku cyny(II) SnCl_2).

Następnie przenosi się roztwór do zlewki o pojemności 600 cm^3 , dodaje 400 cm^3 świeżo przegotowanej wody destylowanej oraz 25 cm^3 płynu Zimmermanna-Reinhardta. Otrzymany roztwór miareczkuje się mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu KMnO_4 , mieszając szklaną bagietką, aż do pojawienia się różowego zabarwienia, które utrzymuje się w ciągu 10 sekund. Po dłuższym czasie barwa ta zanika.

Masę jonów żelaza(III) Fe(III) znajdującego się w roztworze należy policzyć według wzoru:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot W}{1000} \cdot \frac{5}{1} [\text{g}] \quad (32)$$

gdzie:

m_{Fe} – masa jonów żelaza(III) w kolbie [g],

C_{KMnO_4} – stężenie KMnO_4 [$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$],

V_{KMnO_4} – objętość roztworu KMnO_4 zużyta na miareczkowanie próbki [cm^3],

W – współmierność kolby z pipetą obliczana zgodnie ze wzorem (1),

M_{Fe} – masa molowa jonów żelaza(III) [g/mol],

5/1 – stosunek wynikający ze stechiometrii równania (31).

5.1.4. Jodometria

Oznaczanie zawartości jonów miedzi(II) metodą jodometryczną

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 200 cm^3 lub 250 cm^3 , dokładnie mieszając.

W czasie oznaczenia zachodzą następujące reakcje utleniania i redukcji:



20 cm^3 lub 25 cm^3 rozcieńczonego roztworu zawierającego jony miedzi(II) Cu(II) odmierza się pipetą miarową do kolbki stożkowej o pojemności 100 cm^3 ,

dodaje 4-8 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) H₂SO₄ o stężeniu 1 mol/dm³, a następnie dodaje się 1,5-2,0 g jodku potasu KI rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody. Roztwór miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) disodu Na₂S₂O₃ do uzyskania jasnożółtego zabarwienia. Następnie dodaje się 4 cm³ roztworu skrobi i miareczkuje się ponownie mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) disodu Na₂S₂O₃ do zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu.

Ilość jonów miedzi(II) Cu(II), która znajduje się w badanym roztworze wylicza się zgodnie ze wzorem:

$$m_{Cu} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{Cu} \cdot W}{1000} [g] \quad (35)$$

gdzie:

m_{Cu} – masa jonów Cu(II) w kolbie miarowej [g],

$C_{Na_2S_2O_3}$ – stężenie molowe Na₂S₂O₃ [$\frac{mol}{dm^3}$],

$V_{Na_2S_2O_3}$ – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na miareczkowanie próbki [cm³],

W – współmierność kolby z pipetą wyliczona według wzoru (1),

M_{Cu} – masa molowa jonów Cu(II) [$\frac{g}{mol}$].

5.2. Metody instrumentalne

5.2.1. Oznaczanie jonów żelaza(III) metodą kolorymetryczną

W czasie oznaczenia zachodzi następująca reakcja kompleksowania:



gdzie:

$n = 1 \div 6$; w podanych warunkach dominuje reakcja, gdzie $n = 1$.

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ lub 250 cm³, dokładnie mieszając.

Należy pobrać jedną objętość pipety miarowej o pojemności 20 cm³ lub 25 cm³ badanego roztworu i przenieść do kolby miarowej o pojemności 50 cm³. Do zawartości kolby należy dodać 10 cm³ tiocyjanianu amonu NH₄SCN o stężeniu 2,6 mol/dm³, 3 krople stężonego kwasu azotowego(V) HNO₃, następnie uzupełnić do kreski wodą destylowaną. Pomiar tak przygotowanego roztworu należy prowadzić na spektrofotometrze w kuwetach szklanych o pojemności 1 cm³ względem próby zerowej.

Roztwór stanowiący próbę zerową należy przygotować w kolbie miarowej o pojemności 50 cm³. Do kolby wlać 10 cm³ roztworu tiocyjanianu amonu NH₄SCN o stężeniu 2,6 mol/dm³, 3 krople stężonego kwasu azotowego(V) HNO₃ o stężeniu 15,21 mol/dm³ i gęstości 1,41 g/cm³, a następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski.

Krzywa wzorcowa

Roztwór wyjściowy, z którego sporządza się roztwory o różnych stężeniach zawiera 0,1 mg jonów żelaza(III) Fe(III) w 1 ml badanego roztworu. Do pięciu kolbek o pojemności 50 cm³ należy dodać odpowiednio: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 cm³ roztworu wyjściowego. Następnie do każdej kolbki należy dodać 10 cm³ cyjanianu amonu NH₄SCN o stężeniu 2,6 mol/dm³, po 3 krople stężonego kwasu azotowego(V) HNO₃, a następnie próby dopełnić wodą do kreski. Zmierzyć absorbancję każdego roztworu przy długości fali $\lambda = 495$ nm.

Pomiary próbek badanego roztworu należy prowadzić na spektrofotometrze w kuwetach szklanych o pojemności 1 cm³, przy długości fali $\lambda = 495$ nm. Ilość jonów żelaza(III) Fe(III) w badanej próbce należy odczytać z wcześniej sporządzonej krzywej wzorcowej.

5.2.2. Oznaczanie jonów chromu(III) metodą wersenianową

Wersenian disodowy Na₂EDTA w słabo kwaśnym środowisku (pH około 4 lub 5) tworzy z jonami chromu(III) Cr(III) fioletowy kompleks chelatowy.

W czasie oznaczenia zachodzi następująca reakcja kompleksowania:



gdzie:

Y⁴⁻ – reszta kwasu wersenowego H₄Y, kwasu etylenodiaminotetraoctowego EDTA.

Szybkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, a śladowe ilości jonów manganu(II) Mn(II) katalizują reakcję. Aby uzyskać odpowiedni kolor kompleksu, którego reakcja tworzenia może być zakłócona obecnością jonów żelaza(III) Fe(III) lub jonów chromianu(VI) CrO₄²⁻, do roztworu dodaje się chlorowodurek hydroksyloaminy NH₂OH·HCl o stężeniu 0,7 mol/dm³, którego obecność redukuje wspomniane jony do jonów żelaza(II) Fe(II) oraz do jonów chromu(III) Cr(III).

Krzywa wzorcowa

Do czterech kolb miarowych o pojemności 100 cm³ odmierza się z biurety odpowiednio 2, 4, 6, 8 cm³ roztworu wzorcowego chromu zawierającego 1 mg jonów chromu(III) Cr(III) w 1 ml. Następnie do każdej z kolb dodaje się 20 cm³ EDTA i 5 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy NH₂OH·HCl. Roztwory umieszcza się na 25-30 minut w gorącej łaźni wodnej o temperaturze 60°C.

Po ochłodzeniu próbek do temperatury pokojowej rozcieńcza się je wodą destylowaną do 100 cm^3 i dokładnie miesza.

Absorbancję roztworów mierzy się na spektrofotometrze w kuwetach o pojemności 1 cm^3 , przy długości fali $\lambda = 540\text{ nm}$, stosując wodę destylowaną jako próbę odniesienia. Na podstawie wyników sporządza się krzywą wzorcową $A = f(C)$ i z niej odczytuje zawartość jonów chromu(III) Cr(III) w analizowanej próbce.

Pomiary próbek badanego roztworu należy prowadzić na spektrofotometrze w kuwetach szklanych o pojemności 1 cm^3 , przy długości fali $\lambda = 540\text{ nm}$. Ilość jonów chromu(III) Cr(III) w badanej próbce należy odczytać z wcześniej sporządzonej krzywej wzorcowej.

5.2.3. Oznaczanie zawartości kwasu solnego HCl i kwasu octowego CH_3COOH w mieszaninie metodą miareczkowania konduktometrycznego

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , dokładnie mieszając. Następnie 25 cm^3 tego roztworu odmierza się pipetą miarową do zlewki o pojemności 250 cm^3 , dodaje 75 cm^3 wody destylowanej, wkłada dipol magnetyczny i ustawia na mieszadle. Elektrode kombinowaną należy umieścić w badanym roztworze w taki sposób, aby pierścienie platynowe były całkowicie zanurzone oraz aby nie potłuc jej obracającym się dipolem magnetycznym. Obroty mieszadła należy dobrać tak, aby roztwór nie rozpryskiwał się przy mieszaniu.

W czasie miareczkowania zachodzą następujące reakcje zobojętniania:



Zadanie miareczkujemy mianowanym roztworem wodorotlenku sodu NaOH o podanym stężeniu, dodając po $0,5\text{ cm}^3$ tego roztworu. Każdorazowo po wkropleniu roztworu NaOH i ustaleniu się wskazań konduktometru należy zapisać odczytaną wartość przewodnictwa. Dla każdej dodanej objętości wodorotlenku sodu NaOH należy wyliczyć poprawkę P uwzględniającą rozcieńczenie roztworu według poniższego wzoru:

$$P = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1 + V_2} \quad (40)$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu pobrana do miareczkowania [cm^3],

V_2 – objętość dodanej wody destylowanej [cm^3],

V_3 – objętość dodanego roztworu NaOH [cm^3].

Otrzymane wyniki należy zestawić w tabeli 1.

Tabela 1. Przewodnictwo mieszaniny kwasów w zależności od objętości NaOH

Objętość roztworu NaOH [cm ³]	Przewodnictwo [μS]	Poprawka P	Wynik końcowy – uwzględniający poprawkę

Po uzupełnieniu tabeli otrzymanymi wynikami pomiarów należy wykreślić krzywą miareczkowania $S = f(V_{\text{NaOH}})$ poprawionej wartości przewodnictwa w funkcji objętości wodorotlenku sodu NaOH. Następnie należy wyznaczyć metodą graficzną punkty końcowe miareczkowania PK₁ i PK₂.

Obliczanie wyników:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{PK}_1} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot W}{1000} \quad (41)$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_{\text{PK}_2} - V_{\text{PK}_1}) \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot W}{1000} \quad (42)$$

gdzie:

m_{HCl} – masa HCl w kolbie miarowej [g],

$m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – masa CH₃COOH w kolbie miarowej [g],

C_{NaOH} – stężenie roztworu NaOH [$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$],

V_{PK_1} – objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie do punktu PK₁ [cm³],

V_{PK_2} – objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie do punktu PK₂ [cm³],

M_{HCl} – masa molowa HCl [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$],

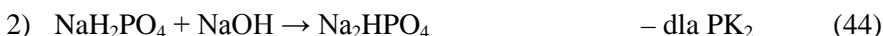
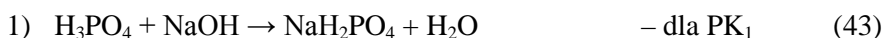
$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – masa molowa CH₃COOH [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]

W – współmierność kolby z pipetą wyznaczona według wzoru (1).

5.2.4. Oznaczanie zawartości kwasu ortofosforowego(V) H_3PO_4 metodą miareczkowania potencjometrycznego

Otrzymane zadanie rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , dokładnie mieszając. Następnie 25 cm^3 tego roztworu odmierza się pipetą miarową do zlewki o pojemności 250 cm^3 , dodaje 20 cm^3 wody destylowanej, wkłada dipol magnetyczny i ustawia na mieszadle. Elektrode kombinowaną należy umieścić w badanym roztworze w taki sposób, aby pierścienie platynowe były całkowicie zanurzone oraz aby nie potłuc jej obracającym się dipolem magnetycznym. Obroty mieszadła należy dobrać tak, aby roztwór nie rozpryskiwał się przy mieszaniu.

W czasie oznaczenia zachodzą następujące reakcje zobojętniania:



Zadanie miareczkujemy mianowanym roztworem wodorotlenku sodu NaOH o podanym stężeniu. Każdorazowo po wkropleniu roztworu wodorotlenku NaOH i ustaleniu się wskazań pH-metru należy zapisać odczytaną wartość pH.

Tabela 2. Zmiany pH kwasu ortofosforowego(V) w zależności od ilości NaOH

Objętość roztworu NaOH [cm^3]	pH	ΔpH	$f(\Delta V) = \frac{\Delta\text{pH}}{V}$

Po zakończeniu pomiarów i zapisaniu ich w tabeli 2 należy wykreślić krzywą miareczkowania pH w funkcji objętości dodanego wodorotlenku sodu NaOH, $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Należy również wyznaczyć punkty przegięcia metodą graficzną z zależności $f(\Delta V) = \frac{\Delta\text{pH}}{V}$ (tzw. wykres różnicowy). Z punktów końcowych miareczkowania PK_1 i PK_2 należy obliczyć ilość kwasu ortofosforowego H_3PO_4 i porównać wyniki.

Obliczanie wyników:

$$\text{dla } PK_1: \quad m_{H_3PO_4} = \frac{3 \cdot M_{H_3PO_4} \cdot V_1 \cdot C_{NaOH} \cdot W}{1000} \quad (45)$$

$$\text{dla } PK_2: \quad m_{H_3PO_4} = \frac{3}{2} \cdot \frac{M_{H_3PO_4} \cdot V_2 \cdot C_{NaOH} \cdot W}{1000} \quad (46)$$

gdzie:

$$M_{H_3PO_4} - \text{masa molowa } H_3PO_4 \left[\frac{g}{mol} \right],$$

$$C_{NaOH} - \text{stężenie roztworu NaOH} \left[\frac{mol}{dm^3} \right],$$

V_1 – objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie do punktu PK₁ [cm^3],

V_2 – objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie do punktu PK₂ [cm^3],

W – współmierność kolby z pipetą wyznaczona według wzoru (1).

5.3. Roztwory buforowe

Roztwory buforowe to roztwory, które podczas dodawania mocnych kwasów, zasad lub rozcieńczenia nie zmieniają swojego pH więcej niż o jedną jednostkę. Bufory mogą być roztworami zawierającymi słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą lub słabą zasadą i sól tej zasady z mocnym kwasem. Do buforów zaliczamy również roztwory wodorosoli, np. wodorowęglanu sodu $NaHCO_3$, wodorofosforanu(V) dipotasu K_2HPO_4 . Wyróżniamy bufory kwaśne, np. octanowy, których pH jest mniejsze od 7, bufory zasadowe, np. amonowy, gdzie pH jest powyżej 7 oraz bufory obojętne, dla których wartość pH jest równa 7, np. bufory fosforanowe.

Roztwory buforowe mają duże znaczenie w przyrodzie – większość płynów fizjologicznych żywych organizmów stanowią bufory. W analizie chemicznej roztwory buforowe są stosowane jako związki stabilizujące pH dla zachodzących reakcji. Roztwory buforowe są wykorzystywane do kalibracji aparatury pomiarowej, np. pH-metrów.

Aby przygotować bufor o określonym pH, stosuje się poniższe wzory, które wymagają znajomości stężeń molowych poszczególnych roztworów kwasów, zasad lub soli oraz wykładników stałych dysocjacji kwasu pK_{kw} lub zasad pK_{zas} . W obliczeniach chemicznych najczęściej wyliczane jest stężenie jonów oksoniowych $[H_3O^+]$ lub hydroksylovych $[OH^-]$ oraz pH i pojemność buforowa.

Stężenie jonów oksoniowych $[H_3O^+]$ oraz pH buforu składającego się ze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą wylicza się ze wzorów:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{kw} \cdot C_{kw}}{C_s} \quad (47)$$

$$pH = pK_{kw} - \log \frac{C_{kw}}{C_s} \quad (48)$$

gdzie:

$[H_3O^+]$ – stężenie jonów oksoniowych $[\frac{mol}{dm^3}]$,

pH – wykładnik stężenia jonów oksoniowych $[H_3O^+]$ (wodorowych $[H^+]$),

K_{kw} – stała dysocjacji kwasu,

pK_{kw} – wykładnik stałej dysocjacji kwasu,

C_{kw} – stężenie molowe kwasu $[\frac{mol}{dm^3}]$,

C_s – stężenie molowe soli $[\frac{mol}{dm^3}]$.

W praktyce obliczeniowej/laboratoryjnej często stężenia molowe C_{kw} i C_s zastępuje się liczbami moli substancji obecnych w roztworze (n_{kw} i n_s), gdyż odpowiednie ilorazy tych wielkości są sobie równe.

Stężenie jonów hydroksylowych $[OH^-]$ oraz pH buforu składającego się ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem wlicza się ze wzorów:

$$[OH^-] = \frac{K_{zas} \cdot C_{zas}}{C_s} \quad (49)$$

$$pH = 14 - pK_{zas} - \log \frac{C_s}{C_{zas}} \quad (50)$$

gdzie:

$[OH^-]$ – stężenie molowe jonów hydroksylowych $[\frac{mol}{dm^3}]$,

pOH – wykładnik stężenia jonów hydroksylowych $[OH^-]$,

pK_{zas} – stała dysocjacji zasady,

pK_{zas} – wykładnik stałej dysocjacji zasady,

C_{zas} – stężenie molowe kwasu $[\frac{mol}{dm^3}]$,

C_s – stężenie molowe soli $[\frac{mol}{dm^3}]$.

W praktyce obliczeniowej/laboratoryjnej często stężenia molowe C_{zas} i C_s zastępuje się liczbami moli substancji obecnych w roztworze (n_{zas} i n_s), gdyż odpowiednie ilorazy tych wielkości są sobie równe.

Jeżeli roztwór buforowy zawiera wieloprotonowe sole kwaśne, np. diwodorofosforanu(V) potasu KH_2PO_4 lub wodorofosforanu(V) disodu

Na_2HPO_4 , to stężenie jonów oksoniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ oblicza się ze stałej dysocjacji drugiego stopnia. Wynika to z reakcji dysocjacji, które zachodzą w roztworze:



W roztworze ustala się równowaga:



opisywana przez drugą stałą dysocjacji K_{kw2} kwasu ortofosforowego(V) H_3PO_4 . Zapisanie wzoru pozwala wyliczyć stężenie molowe jonów oksoniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ znajdujących się w roztworze buforowym:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{kw2} \cdot C_1}{C_2} \quad (54)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{kw2} - \log \frac{C_1}{C_2} \quad (55)$$

gdzie:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ – stężenie molowe jonów oksoniowych $[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}]$,

pH – wykładnik stężenia jonów oksoniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (wodorowych $[\text{H}^+]$),

K_{kw2} – druga stała dysocjacji,

$\text{p}K_{kw2}$ – wykładnik drugiej stałej dysocjacji kwasu,

C_1 – stężenie soli jednometalicznej (w tym przypadku diwodorofosforanu(V)

potasu KH_2PO_4) $[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}]$,

C_2 – stężenie soli dwumetalicznej (w tym przypadku wodorofosforanu(V)

dipotasu K_2HPO_4) $[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}]$,

W praktyce obliczeniowej/laboratoryjnej często stężenia molowe C_1 i C_2 zastępuje się liczbami moli substancji obecnych w roztworze (n_1 i n_2), gdyż odpowiednie ilorazy tych wielkości są sobie równe.

Oczywiste jest, że jakikolwiek układ buforujący nie jest skuteczny w nieskończoność. Tym, co charakteryzuje dany układ pod względem „odporności” na dodawane mocnego kwasu/mocnej zasady jest wielkość zwana „pojemnością buforową”. Można ją określić jako wielkość opisaną ilorazem:

$$\beta = -\frac{d[H_3O^+]}{d\text{pH}} \quad (56)$$

gdzie:

β – pojemność buforowa,

$d[H_3O^+]$ – ilość moli dodanego mocnego kwasu [mol] (lub mocnej zasady),

$d\text{pH}$ – zmiana pH.

Jest to ogólne, definicyjne określenie pojemności buforowej. Znak „-” przed wyrażeniem ma na celu sprowadzenie tej wielkości do wartości większej od zera, gdyż skala pH, ze względu na swoje właściwości, posiada kierunek zmian przeciwny do kierunku zmian stężenia jonów wodorowych. Z tego powodu niekiedy wzór powyższy można spotkać zapisany w postaci:

$$\beta = \left| \frac{d[H_3O^+]}{d\text{pH}} \right| \quad (57)$$

W praktyce nieskończenie małe teoretycznie przyrosty tych wielkości zastępuje się po prostu ich zmianami $\Delta[H_3O^+]$ i ΔpH .

Dla buforów typu „słaby kwas i jego sól z mocną zasadą” van Slyke wyprowadził następującą zależność:

$$\beta = 2,303 \left((C_{kw} + C_s) \cdot \frac{[H_3O^+] \cdot K_{kw}}{([H_3O^+] + K_{kw})^2} + [H_3O^+] + [OH^-] \right) \quad (58)$$

Dla obszarów pH bliskich wartości $\text{p}K_{kw}$ można zastosować uproszczoną postać wzoru:

$$\beta = 2,303 (C_{kw} + C_s) \cdot \frac{[H_3O^+] \cdot K_{kw}}{([H_3O^+] + K_{kw})^2} \quad (59)$$

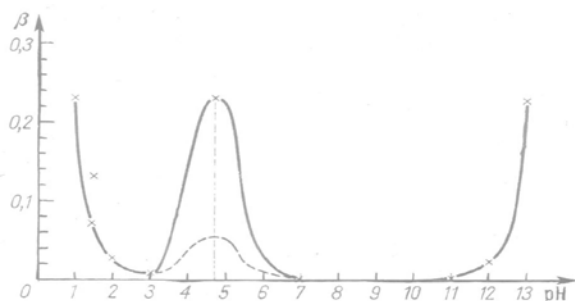
Jeśli wykreśli się zależność pojemności buforowej takiego układu (układów) od pH roztworu, to otrzyma się graficzną zależność zmian pojemności buforowej (rysunek 7) dla dwóch układów:

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,4 \text{ mol/dm}^3$ (krzywa ciągła) oraz

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (krzywa przerywana).

Na podstawie rysunku 7 oraz wzoru van Slyke’a można sformułować następujące wnioski:

- im większe stężenie molowe składników buforu, tym pojemność buforowa większa – krzywe dla buforów bardziej stężonych są położone wyżej, więc odpowiadają im większe wartości β ,



Rysunek 7. Wykres zmian pojemności buforowej w zależności od pH

- największą pojemność buforową (najlepsze własności buforujące) posiada roztwór w $\text{pH} = \text{p}K_{\text{kw}}$, co odpowiada składom buforów, gdzie stężenia kwasu i jego soli są sobie równe (wartość logarytmu we wzorze (55) równa się zero),
- wzrost pojemności buforowych w obszarach na krańcach skali pH jest spowodowany nie tyle własnościami buforującymi rozpatrywanego układu, ale pojawieniem się w układzie dużych ilości mocnego kwasu (lub mocnej zasady).

5.3.1. Przykładowe obliczenia dotyczące roztworów buforowych

Przykład 1

Jakie będzie pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 120 cm^3 kwasu octowego CH_3COOH o stężeniu $0,20 \text{ mol/dm}^3$ i 30 cm^3 octanu sodu CH_3COONa o stężeniu $0,15 \text{ mol/dm}^3$ wiedząc, że stała dysocjacji kwasu octowego CH_3COOH K_{kw} wynosi $1,78 \cdot 10^{-5}$?

Rozwiązanie

Obliczamy wartość ujemnego wykładnika stałej dysocjacji kwasu:

$$\text{p}K_{\text{kw}} = -\log(1,78 \cdot 10^{-5}) = 4,75$$

Obliczamy liczbę moli kwasu i soli w roztworze buforowym:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{kw}} \cdot V_{\text{kw}} = 0,20 \cdot 0,120 = 0,024 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = C_s \cdot V_s = 0,15 \cdot 0,030 = 0,0045 \text{ mol}$$

Można wyliczyć nowe stężenia kwasu octowego CH_3COOH i octanu sodu CH_3COONa już po zmieszaniu roztworów. Jednak nie jest to konieczne – jak zostało wcześniej wspomniane w uwagach do odpowiednich wzorów, iloraz C_{kw}/C_s we wzorze (48) można zastąpić ilorazem n_{kw}/n_s (obie ilości moli znajdują się w tej samej, końcowej objętości roztworu).

Do obliczenia pH stosujemy zmodyfikowany wzór (48):

$$\text{pH} = 4,75 - \log \frac{0,024}{0,0045} = 4,75 - \log 5,33 = 4,75 - 0,73 = 4,02$$

Wartość pH buforu octanowego równa jest 4,01.

Wielkość tę można było wstępnie oszacować już na etapie obliczenia ilości moli kwasu i jego soli obecnych w roztworze. Jeśli $n_{kw} = n_s$, to pH układu równe jest ujemnemu wykładnikowi stałej dysocjacji kwasu octowego pK_{CH_3COOH} (iloraz pod logarytmem staje się jedynką, a składnik logarytmiczny się zeruje). Jeśli kwasu jest więcej niż soli, pH ulega przesunięciu w kierunku wartości mniejszych od pK_{kw} . Dlatego już w momencie stwierdzenia, że w naszym buforze $n_{kw} > n_s$, mogliśmy spodziewać się, że pH otrzymanego buforu jest mniejsze od $pK_{kw} = 4,75$. Analogicznie, jeżeli w roztworze buforowym ilość moli soli jest większa od ilości moli kwasu, to nastąpi przesunięcie odczynu buforu w kierunku bardziej „zasadowym”, czyli $pH > pK_{kw}$.

Przykład 2

1,0 dm³ buforu octanowego zawiera 0,20 mola kwasu octowego CH₃COOH i 0,10 mola octanu sodu CH₃COONa. Do 50 cm³ tego buforu dodano 1,0 cm³ roztworu wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 1,0 mol/dm³:

- jak i o ile zmienił się odczyn pH roztworu?
- jak i o ile zmieniłyby się odczyn tej samej ilości wody destylowanej po dodaniu 1,0 cm³ wodorotlenku NaOH o stężeniu 1,0 mol/dm³?

Ujemny wykładnik dysocjacji kwasu octowego CH₃COOH należy przyjąć $pK_{CH_3COOH} = 4,75$.

Rozwiązanie

Oznaczmy wszystkie ilości substancji jako „(1)” przed dodaniem wodorotlenku sodu NaOH, a jako „(2)” po dodaniu.

a) Stężenia podane są w sposób pośredni, ale widać od razu, że $C_{CH_3COOH(1)} = 0,20$ mol/dm³, a $C_{CH_3COONa(1)} = 0,10$ mol/dm³. Ponieważ wygodniejsze będzie operowanie ilościami moli (jak zazwyczaj w tego typu zadaniach), a nie stężeniami molowymi, to będziemy opierać się na wzorze (48), gdzie iloraz stężeń zastąpimy ilorazem ilości moli. Policzmy najpierw, ile moli kwasu octowego CH₃COOH i octanu sodu CH₃COONa znajduje się w 50 cm³ roztworu buforowego:

$$n_{CH_3COOH(1)} = C_{CH_3COOH(1)} \cdot V_{CH_3COOH(1)} = 0,20 \cdot 0,050 = 0,010 \text{ mol}$$

$$n_{CH_3COONa(1)} = C_{CH_3COONa(1)} \cdot V_{CH_3COONa(1)} = 0,10 \cdot 0,050 = 0,0050 \text{ mol}$$

Stosując zmodyfikowany wzór (48) obliczamy pH buforu przed dodaniem zasady:

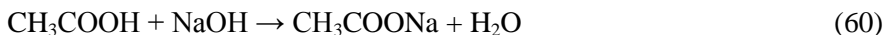
$$pH = pK_{kw} - \log \frac{n_{kw(1)}}{n_{s(1)}} = 4,75 - \log \frac{0,010}{0,0050} = 4,75 - \log 2 = 4,75 - 0,30 = 4,45$$

Teraz przechodzimy do momentu oznaczonego jako „(2)” i stawiamy dwa pytania:

- ile dodano moli wodorotlenku sodu NaOH?

$$n_{\text{NaOH}(2)} = C_{\text{NaOH}(2)} \cdot V_{\text{NaOH}(2)} = 1,0 \cdot 0,0010 = 0,0010 \text{ mol}$$

- co dzieje się po dodaniu roztworu wodorotlenku sodu NaOH do buforu?
W roztworze zachodzi reakcja:



a zatem można napisać, że:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}(2)} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}(1)} - n_{\text{NaOH}(2)} = 0,010 - 0,0010 = 0,009 \text{ mol}$$

Gdyby dodawano mocny kwas (przypadek odwrotny), aniony octanowe CH_3COO^- pochodzące od dysocjacji octanu sodu CH_3COONa byłyby wiązane w niezdysojowany (w tych warunkach – nadmiar jonów CH_3COO^- z octanu sodu) kwas octowy CH_3COOH .

Zmalała ilość kwasu octowego CH_3COOH (wynika to z reakcji zobojętniania kwasu z dodanym wodorotlenkiem sodu NaOH). Jednocześnie wzrosła ilość octanu sodu CH_3COONa :

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}(2)} = n_{\text{CH}_3\text{COONa}(1)} + n_{\text{NaOH}(2)} = 0,0050 + 0,0010 = 0,0060 \text{ mol}$$

Po dodaniu do roztworu buforowego 1 cm^3 wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu molowym 1 mol/dm^3 pH wyniosło:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{kw}} - \log \frac{n_{\text{kw}(2)}}{n_{\text{s}(2)}} = 4,75 - \log \frac{0,009}{0,0060} = 4,75 - \log 1,5 = 4,75 - 0,18 = 4,57$$

Zmiana pH wyniosła:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{(2)} - \text{pH}_{(1)} = 4,57 - 4,45 = 0,12 \text{ jednostki.}$$

b) W drugim przypadku, do 50 cm^3 wody destylowanej (V_1) dodajemy 1 cm^3 wodorotlenku sodu NaOH. Zakładamy, że ujemny wykładnik jonów oksoniowych [H_3O^+] w czystej wodzie wynosi $\text{pH}_{(1)} = 7$.

W podpunkcie (a) wyliczono ilość moli dodanego wodorotlenku sodu NaOH:

$$n_{\text{NaOH}(2)} = C_{\text{NaOH}(2)} \cdot V_{\text{NaOH}(2)} = 1,0 \cdot 0,0010 = 0,0010 \text{ mol}$$

Po dodaniu do wody destylowanej wodorotlenku sodu NaOH końcowa objętość roztworu zmieniła się:

$$V_{(2)} = V_{(1)} + V_{\text{NaOH}(1)} = 50,0 + 1,0 = 51,0 \text{ cm}^3 = 0,051 \text{ dm}^3$$

Ponieważ woda nie zawiera żadnych innych substancji, to wystarczy wyliczyć nowe stężenie wodorotlenku sodu NaOH:

$$C_{\text{NaOH}(2)} = \frac{n_{\text{NaOH}(1)}}{V_{(2)}} = \frac{0,0010}{0,051} = 0,020 \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

Odczyn takiego roztworu można wyliczyć ze wzoru na pH mocnej zasady:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_{zas} = 14 + \log 0,020 = 14 - 1,70 = 12,30$$

Jak widać, wzrost pH jest znaczny, gdyż wynosi teraz:

$$\Delta pH = pH_{(2)} - pH_{(1)} = 12,30 - 7,00 = 5,30 \text{ jednostki!}$$

Porównując zmianę pH (wzrost) z przypadku (a) równą 0,12 jednostki pH i z przypadku (b) równą 5,30 jednostki, wyraźnie widać, że oba rozpatrywane układy (bufor i woda destylowana) różnią się znacznie zdolnością do osłabiania zmiany pH spowodowanej dodaniem mocnej zasady (czyli pojemnością buforową). O ile w pierwszym przypadku byłaby to zmiana rzędu dziesiątych jednostki pH, o tyle w drugim jest to ponad 5 jednostek. Oznacza to, że stężenie molowe jonów oksoniowych $[H_3O^+]$ w pierwszym przypadku zmieniło się (zmałało) jedynie o około 24% w stosunku do początkowego, natomiast w drugim zmalało względem początkowego niemal 2 miliony razy.

5.3.2. Przygotowanie buforu kwasowego i zasadowego

Część 1

W ćwiczeniu wykorzystywane będą następujące roztwory:

- kwas octowy CH_3COOH o stężeniu molowym $0,1 \text{ mol/dm}^3$,
- octan sodu CH_3COONa o stężeniu molowym $0,1 \text{ mol/dm}^3$,
- wodorotlenek amonu NH_4OH o stężeniu molowym $0,1 \text{ mol/dm}^3$,
- chlorek amonu NH_4Cl o stężeniu molowym $0,1 \text{ mol/dm}^3$,
- kwas solny HCl o stężeniu molowym $1,0 \text{ mol/dm}^3$,
- wodorotlenek sodu $NaOH$ o stężeniu molowym $1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Roztwory należy nalać do zlewki (w ilości podanej przez prowadzącego, zazwyczaj około kilkuset cm^3) i dokonać pomiaru odczynu każdego z roztworów dwoma sposobami: za pomocą papierka wskaźnikowego oraz za pomocą pehametru. Uzyskane wyniki należy zanotować w tabeli 3.

W kolumnie czwartej należy umieścić wartości pH obliczone wg poniższych wzorów:

dla mocnego kwasu:

$$pH = -\log C_{kw} \quad (61)$$

dla mocnej zasady:

$$pH = 14 + \log C_{zas} \quad (62)$$

dla słabego kwasu:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{kw} - \frac{1}{2} \log C_{kw} \quad (63)$$

dla słabej zasady:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{zas} + \frac{1}{2} \log C_{zas} \quad (64)$$

dla soli słabego kwasu z mocną zasadą (sól hydrolizująca):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{kw} + \frac{1}{2} \log C_s \quad (65)$$

dla soli słabej zasady z mocnym kwasem (sól hydrolizująca):

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{zas} - \frac{1}{2} \log C_s \quad (66)$$

Wartość wykładnika stałej dysocjacji kwasu octowego CH_3COOH wynosi $pK_{CH_3COOH} = 4,75$, wartość wykładnika stałej dysocjacji wodorotlenku amonu NH_4OH wynosi $pK_{NH_4OH} = 4,75$.

Tabela 3. Wartości pH roztworów używanych do przygotowania buforów

Lp.	Roztwór	Stężenie [mol/dm ³]	pH		
			Obliczone	Zmierzone	
				pH-metr	Papierek wskaznikowy
1	CH ₃ COOH	0,1			
2	CH ₃ COONa	0,1			
3	NH ₄ OH	0,1			
4	NH ₄ Cl	0,1			
5	HCl	1,0			
6	NaOH	1,0			

Roztwory 1÷4 (numeracja według tabeli 3) oraz wodę destylowaną należy odmierzając przygotowanymi pipetami miarowymi, zwracając uwagę na prawidłową technikę pipetowania, czyli:

- bezwzględne użycie gumowej gruszki do napełniania pipety miarowej,
- ustawianie poziomu w pipecie miarowej po wyciągnięciu końcówki z cieczy,
- prawidłowe trzymanie/zatykanie pipety miarowej palcem wskazującym.

Następnie należy przygotować roztwory według danych zamieszczonych w tabeli 4. Dodatkowo do większej zlewki należy pobrać wodę destylowaną, która będzie potrzebna do sporządzenia roztworów z wierszy 9 i 10 tabeli 4.

Roztwór kwasu solnego HCl i wodorotlenku sodu NaOH będą dozowane przy użyciu pipet Pasteura.

Do sporządzania roztworów buforowych należy wykorzystać roztwory, które zostały przygotowane w pierwszej części ćwiczenia. Przygotowanie roztworów buforowych należy rozpocząć od odmierzenia kwasu octowego CH_3COOH i octanu sodu CH_3COONa po $16,5 \text{ cm}^3$ do zlewki o pojemności 50 cm^3 . Otrzymany roztwór należy dokładnie wymieszać bagietką, następnie zmierzyć pH i wpisać wartość do tabeli 4.

Tabela 4. Zmiany pH roztworów kwasów, zasad i ich soli

Lp.	Roztwór	Stężenie [mol/dm ³]	Objętość [cm ³]	pH po połączeniu roztworów		pH po dodaniu mocnego kwasu/mocnej zasady *		Zmiana pH	
				O	Z	O	Z	O	Z
1	CH_3COOH	0,1	16,5						
2	CH_3COONa	0,1	16,5						
3	CH_3COOH	0,1	30,0						
4	CH_3COONa	0,1	3,0						
5	NH_4OH	0,1	16,5						
6	NH_4Cl	0,1	16,5						
7	NH_4OH	0,1	3,0						
8	NH_4Cl	0,1	30,0						
9	H_2O	-----	33,0						
10	H_2O	-----	---						

* Uwaga!

- do roztworów: „1+2”, „5+6” oraz „9” dodajemy 3 krople kwasu solnego HCl o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ przy użyciu pipety Pasteura,
- do roztworów: „3+4”, „7+8” oraz „10” dodajemy 3 krople wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ przy użyciu pipety Pasteura,
- do obliczeń należy przyjąć objętość jednej kropli z pipety Pasteura odpowiadającej objętości $0,05 \text{ cm}^3$,
- przy obliczeniach należy zaniedbać zmianę objętości układu po dodaniu kwasu/zasady ($\Delta V = 0$),
- O – wartość obliczona pH,
- Z – wartość zmierzona pH.

Po zapisaniu wyniku pomiaru pH należy dodać do roztworu trzy krople kwasu solnego HCl (roztwór 5 z tabeli 3), używając pipety pasteurowskiej, wymieszać bagietką zawartość zlewki i zmierzyć wartość pH, notując wyniki w tabeli 4.

Kolejnym etapem eksperymentu jest odmierzenie 30 cm^3 kwasu octowego CH_3COOH i 3 cm^3 octanu sodu CH_3COONa , postępując jak wyżej. Przed drugim pomiarem należy dodać 3 krople wodorotlenku sodu NaOH. Podobnie należy postępować przy wypełnieniu kolejnych sześciu wierszy tabeli 4. Odmierzając do dwóch zlewek określone ilości wody destylowanej, należy zmierzyć jej wartość

pH tylko w jednej próbce, co zaznaczono w tabeli 4 znakiem ditto (---), a następnie dokonać pomiaru pH po dodaniu kwasu solnego HCl i wodorotlenku sodu NaOH.

Po skończonych pomiarach i wypełnieniu tabeli 4 otrzymanymi doświadczalnie wynikami, należy dokonać obliczeń według podanych poniżej wzorów:

dla buforu złożonego ze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą:

$$pH = pK_{kw} - \log \frac{C_{kw}}{C_s} \text{ lub } pH = pK_{kw} - \log \frac{n_{kw}}{n_s} \quad (67)$$

dla buforu złożonego ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem:

$$pH = 14 - pK_{zas} + \log \frac{C_{zas}}{C_s} \text{ lub } pH = 14 - pK_{zas} + \log \frac{n_{zas}}{n_s} \quad (68)$$

używając wartości wykładników stałych dysocjacji kwasu octowego CH_3COOH i wodorotlenku amonu NH_4OH : $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$, $pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$.

Część 2

Celem ćwiczenia jest przygotowanie roztworów buforowych o pH określonym przez prowadzącego.

Do wykonania zadania należy posługiwać się roztworami podstawowymi 1÷4 (tabela 3), które używano w poprzedniej części zajęć oraz pH-metrem. Roztwory mogą być sporządzane w kolbach stożkowych lub większych zlewkach. Pomiar pH musi być dokonany w zlewce małej – inaczej nie da się zanurzyć elektrod w niewielkiej ilości cieczy.

Teoretycznie wyliczone w zadaniu ilości składników utworzą bufor, który może różnić się odczynem od wymaganego. Dlatego po zmieszaniu składników należy dokonać korekty pH do zadanej (rzeczywistej) wartości, dodając do otrzymanego układu niewielką ilość któregoś z roztworów: słabego kwasu/zasady lub soli; kierunek zmian pH w żądanym kierunku należy ustalić samemu teoretycznie albo empirycznie.

W dzienniku laboratoryjnym powinny znaleźć się obliczenia teoretycznych ilości odpowiednich roztworów użytych do sporządzenia buforu o zadanym pH oraz ewentualne adnotacje o dodanym jednym z roztworów w celu korekty pH do żądanej wartości.

6. Literatura

- [1] Cygański A., Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2011.
- [2] Dudzińska M.R., Przewodnik po nomenklaturze związków nieorganicznych i podstawowych jednostkach, Politechnika Lubelska, Lublin 2011.
- [3] Kłyszajko-Stefanowicz L., Ćwiczenia z biochemii, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2003.
- [4] Michałowski T., Nizińska-Pstrusińska M., Sztark W., Baterowicz A., Ćwiczenia laboratoryjne z chemii analitycznej. Analiza miareczkowa i wagowa, Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
- [5] Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, tom 2. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2001.
- [6] Pazdro K., Akademicki zbiór zadań z chemii ogólnej, Oficyna Edukacyjna, Warszawa 2013.
- [7] Szmaj Z.S., Lipiec T., Analiza ilościowa metodami instrumentalnymi, [w:] Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1988.
- [8] Valcarcel M., Principles of Analytical Chemistry. A Textbook, Springer Verlag, Heidelberg 2000.

ISBN 978-83-7283-649-6