

# 5. ANALIZA MIARECZKOWA

*Iwona Żak, Anna Balcerzyk*

Analiza miareczkowa jest metodą ilościowego oznaczania substancji. Polega na stopniowym dodawaniu równoważnej chemicznie ilości roztworu mianowanego do roztworu oznaczanej substancji.

**Roztwór mianowany**, zwany **titrantem** jest to roztwór odczynnika o znanym dokładnym stężeniu (mol/l) lub mianie.

**Miano** określa liczbę gramów substancji rozpuszczonej w 1 ml roztworu. Miano to stosunek masy substancji oznaczanej (miareczkowanej) w gramach do objętości titranta w mililitrach potrzebnej do zmiareczkowania tej masy w określonych warunkach:

$$T_A = \frac{m_A}{V} \text{ (g / ml)}$$

**Punkt równoważnikowy (PR)** jest to moment, w którym cały oznaczany związek przereagował z roztworem mianowanym, a zmierzona w tym punkcie objętość zużytego titranta umożliwia obliczenie zawartości oznaczanej substancji.

Rozpoznanie punktu równoważnikowego odbywa się na zasadzie obserwacji zmian właściwości optycznych lub fizycznych roztworu. Zazwyczaj do roztworu miareczkowanego wprowadza się tzw. **wskaźnik**, który w momencie zakończenia reakcji zmienia barwę.

Moment zmiany barwy wskaźnika nazywany **jest punktem końcowym miareczkowania (PK)** i powinien być równy punktowi równoważnikowemu. W praktyce jednak można obserwować między nimi pewną niezgodność.

Różnica pomiędzy punktem równoważnikowym i punktem końcowym stanowi tzw. **błąd miareczkowania**, który można zminimalizować przez staranne dobranie wskaźnika do danego typu reakcji.

Identyfikację punktu równoważnikowego przeprowadza się metodami optycznymi (wizualna, kolorymetria, turbidymetria, nefelometria) oraz metodami instrumentalnymi, np. mierząc zmiany potencjału elektrody (miareczkowanie potencjometryczne) lub przewodności roztworu (miareczkowanie konduktometryczne).

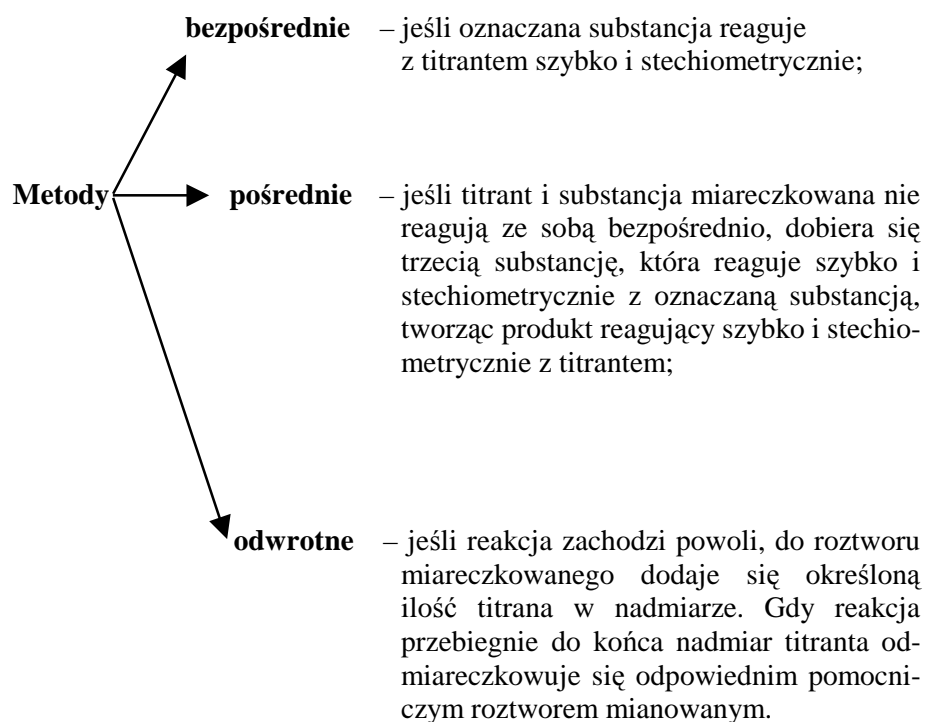
ne). Ważnymi zaletami metod miareczkowych są: duża szybkość oznaczeń i możliwość zastosowania wielu typów reakcji.

Reakcja wykorzystywana w analizie miareczkowej powinna spełniać następujące warunki:

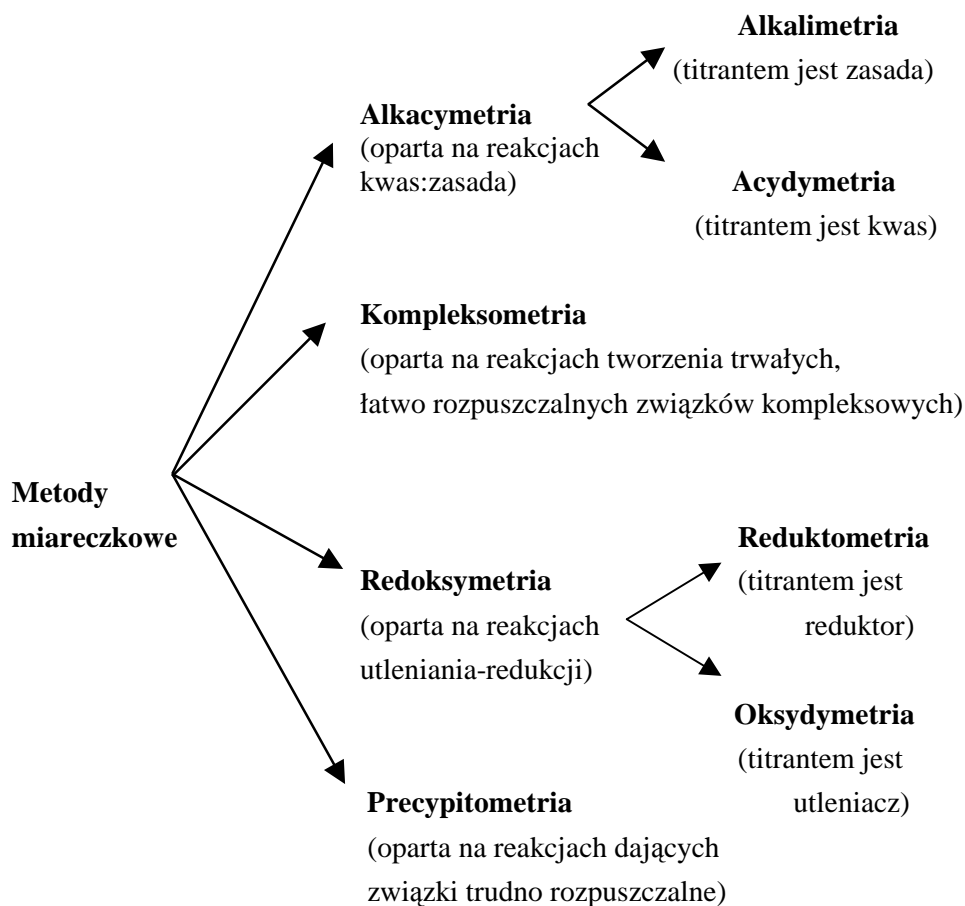
- ⇒ przebiegać bardzo szybko,
- ⇒ przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem,
- ⇒ powinna istnieć możliwość dokładnego ustalenia punktu równoważnikowego,
- ⇒ związki chemiczne, biorące udział w reakcji powinny być dostatecznie trwałe w roztworze i nie powinny wchodzić w reakcje z innymi składnikami roztworu.

## Klasyfikacja metod miareczkowych

### Klasyfikacja według sposobu miareczkowania:



### Klasyfikacja według typu zachodzącej reakcji chemicznej:



### Alkacymetria

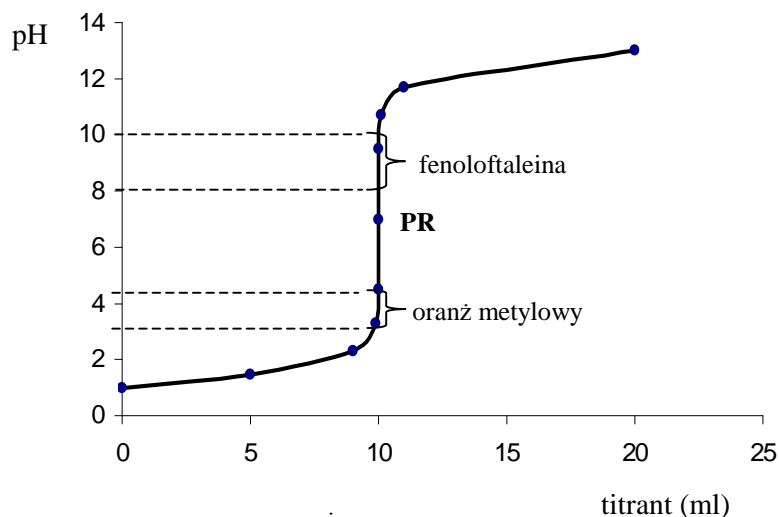
Alkacymetria obejmuje metody oznaczania stężeń kwasów, zasad, a także soli mocnych kwasów i słabych zasad oraz soli mocnych zasad i słabych kwasów. Detekcja punktu końcowego odbywa się metodami instrumentalnymi (np. potencjometrycznie) lub wizualnymi. Wskaźnikami w alkacymetrii są słabe kwasy lub zasady organiczne, których formy zdysocjowane i niezdisocjowane różnią się zabarwieniem.

Tabela 1. Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii

Wskaźnik	Zakres pH	Zabarwienie w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Oranż metylowy	3,1–4,4	czerwone	żółtopomarańcz.
Fenoloftaleina	8,0–10,0	bezbarwne	czerwonofiolet.
Czerwień metylowa	4,2–6,2	czerwone	żółte
Błękit bromotymolowy	6,7–7,6	żółte	niebieskie

Przykładem oznaczenia alkacymetrycznego może być miareczkowanie 10 ml roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l mianowanym roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l. Na zmiareczkowanie 10 ml jednoprotonowego, mocnego kwasu o stężeniu 0,1 mol/l potrzeba 10 ml mocnej zasady NaOH o tym samym stężeniu, punkt równoważnikowy odpowiada wartości pH 7.

Graficznym przedstawieniem zmian zachodzących w trakcie miareczkowania jest tzw. **krzywa miareczkowania**, odzwierciedlająca zależność pH roztworu od objętości dodanego titrantu wyrażonej w mililitrach.



Wartość pH 0,1 molowego roztworu HCl wynosi 1. Podczas miareczkowania mocną zasadą początkowo pH roztworu zmienia się w nieznacznym stopniu. Po dodaniu 5 ml roztworu NaOH wartość pH wzrasta tylko o niespełna 0,5 jednostki. Zmiareczkowanie kwasu w około 90% (co ma miejsce po dodaniu niespełna 9 ml titranta) powoduje wzrost wartości pH roztworu do 2. Wiadomo, że wzrost warto-

ści pH o jedną jednostkę następuje wówczas, gdy stężenie jonów wodorowych zmniejsza się 10-krotnie, ponieważ  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . Podczas dalszego miareczkowania objętością titranta rzędu 1 ml zmiany wartości pH są wyraźne i w pobliżu PR następuje bardzo gwałtowna zmiana pH, której odpowiada zmniejszenie stężenia jonów wodorowych o około milion razy.

Ten gwałtowny wzrost pH nazywany jest **skokiem miareczkowania**, a jego detekcja umożliwia określenie punktu równoważnikowego. Skok miareczkowania zależy od stężeń zarówno roztworu miareczkowanego, jak i titranta oraz od ich mocy.

Tym większy jest skok miareczkowania im bardziej stężone są roztwory oraz im mocniejszy jest kwas lub zasada. Znajomość krzywej miareczkowania jest niezbędna dla doboru odpowiedniego wskaźnika, który będzie zmieniał zabarwienie najbliżej punktu równoważnikowego lub wewnątrz skoku miareczkowania. Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą można stosować oranż metylowy, czerwień metylową lub fenoloftaleinę.

Krzywe miareczkowania w pozostałych metodach miareczkowych mają podobny przebieg, jednak w zależności od metody, parametrem związanym ze stężeniem oznaczanego składnika (odcinanym na osi Y) jest:

- ⇒ w kompleksometrii – ujemny logarytm stężenia kationu,
- ⇒ w redoksometrii – potencjał utleniający układu,
- ⇒ w metodach strąceniowych – ujemny logarytm stężenia molowego oznaczanego składnika.

## Kompleksometria

Kompleksometria obejmuje metody oparte na reakcjach tworzenia trwałych, rozpuszczalnych związków kompleksowych. Najszerszym działem kompleksometrii jest **kompleksonometria**. Nazwa ta pochodzi od słowa komplekson, którym określa się kwasy aminopolikarbonowe. Kompleksy charakteryzują się wybitnymi zdolnościami tworzenia związków kompleksowych, tzw. chelatów z kationami metali wielowartościowych. Spośród kompleksonów najbardziej znanym jest wersenian disodowy, określane skrótem EDTA, od nazwy etylenodiami-notetraoctan.

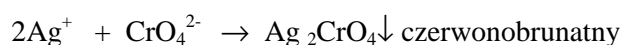
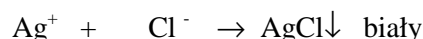
Wskaźnikami w kompleksonometrii są najczęściej tzw. metalowskaźniki, jak np. czerń eriochromowa T. Są to związki organiczne, które w określonych warunkach miareczkowania tworzą z jonami metali barwne kompleksy. W miarę przebiegu reakcji zmniejsza się w roztworze liczba kompleksów metal-wskaźnik, a zwiększa liczba bardziej trwałych kompleksów metal-komplekson.

Uwolniony wskaźnik ma inną barwę niż w kompleksie z metalem, a ponieważ w pobliżu PR następuje gwałtowny spadek stężenia jonów metalu, możliwa jest wizualna detekcja tego punktu.



Wskaźnikami w metodach strąceniowych są związki, które reagując z nadmiarem titrantu dają substancje barwne.

Przykładem specyficznego miareczkowania strąceniowego może być metoda Mohra oznaczania chlorków. Wskaźnikiem w tej reakcji jest chromian potasowy. Roztwór zawierający chlorki miareczkuje się mianowanym roztworem azotanu srebra. Gdy cała ilość chlorków zostanie wytrącona w postaci soli chlorku srebra, nadmiar titrantu zaczyna strącać osad chromianu srebrowego o czerwono-brunatnym zabarwieniu. Zachodzące reakcje przebiegają następująco:



Metodami strąceniowymi można oznaczać siarczany, fosforany i inne aniony, w których titrantem jest roztwór azotanu ołowiowego.

## Technika wykonania miareczkowania

Podstawowym przyrządem w analizie miareczkowej jest **biureta**. Jest to wąska, kalibrowana rurka szklana, zakończona kurkiem, która umożliwia pomiar objętości zużytego titrantu. Dokładność tego pomiaru jest niezwykle istotna dla prawidłowego oznaczenia stężenia badanej substancji, dlatego ważne jest przestrzeganie następujących zasad miareczkowania:

- ⇒ Biureta przed użyciem powinna być dokładnie umyta i przepłukana dwu- lub trzykrotnie roztworem mianowanym. Roztwór powinien spływać równomiernie, nie pozostawiając kropeł na ściankach.
- ⇒ Roztwór mianowany wlewa się do biurety powyżej poziomu zerowego. Z końcówki biurety usuwa się pęcherzyki powietrza przez odkręcenie kurka kranu, a następnie spuszcza się nadmiar roztworu do kreski zerowej.
- ⇒ Roztwór mianowany spuszcza się z biurety niewielkimi porcjami do roztworu miareczkowanego, znajdującego się najczęściej w kolbie stożkowej. Po dodaniu każdej porcji roztwór należy wymieszać. Zbliżając się do punktu końcowego miareczkowania należy titrant dodawać kroplami, powoli, mieszając roztwór miareczkowany.
- ⇒ Odczyt objętości zużytego roztworu mianowanego powinien być wykonany po ok. 2–3 minutach od zakończenia miareczkowania, co pozwala uniknąć błędów związanych z wolniejszym spływaniem cieczy ze ścianek biurety.
- ⇒ Zaleca się używać 20–40 ml titrantu. Mniejsza jego ilość znacznie zwiększa błąd pomiaru. Wynika to z faktu, że PK można wyznaczyć z dokładnością do 1 kropli, czyli do ok. 0.03 ml. Im mniejsza objętość zużytego roztworu mianowanego, tym 1 kropla stanowi większy procent całości i większy jest błąd pomiaru.

Przykładowo: dla 15 ml titrantu błąd wynosi:

$$\frac{0.03 \times 100}{15} = 0.2 \%$$

podczas gdy dla 40 ml błąd wynosi już tylko:

$$\frac{0.03 \times 100}{40} = 0.075 \%$$

⇒ Należy pamiętać, że pojemność naczyń miarowych zmienia się nieco wraz ze zmianą temperatury. Ponieważ naczynia są kalibrowane w temp. 20°C, dobrze jest przeprowadzać miareczkowanie w zbliżonej temperaturze. Stała temperatura jest również zalecana ze względu na rozszerzalność cieplną wody, która sprawia, że objętości roztworów mierzone w różnej temperaturze mogą być odmienne.

### Przygotowanie roztworów mianowanych

Roztwór mianowany przyrządza się rozpuszczając w wodzie ściśle określoną ilość substancji stanowiącej titrant, po czym roztwór dopełnia się wodą do właściwej objętości. Ponieważ większość substancji chemicznych nie jest doskonale czysta, miano tak sporządzonego roztworu powinno być nastawione według tzw. **substancji podstawowych**. Są to substancje stałe, o wysokim stopniu czystości, trwałe, łatworozpuszczalne, niehigroskopijne i reagujące stechiometrycznie z titrantem. Miareczkowanie odważek substancji podstawowej rozpuszczonej w wodzie pozwala na dokładne ustalenie miana roztworu.

## OBLICZENIA W ANALIZIE MIARECZKOWEJ

Podstawą obliczeń w analizie miareczkowej jest stechiometria reakcji, stężenie molowe cząsteczek oraz ich masa molowa.

Ze stechiometrii reakcji wynikają współczynniki równoważności, np. w reakcji kwas-zasada współczynnik równoważności kwasu (zasady) jest równy stosunkowi ilości kwasu (lub zasady) do ilości protonów wymienianych w reakcji.

Jeśli kwas oznaczymy jako  $H_XA$ , a zasadę jako  $B(OH)_Y$  to:

$$f(H_XA) = \frac{1}{X} \qquad f[B(OH)_Y] = \frac{1}{Y}$$



Podstawowe zależności stosowane w obliczeniach przedstawiają poniższe równania, które można przekształcać w zależności od tego, jaką wielkość mamy oznaczyć:

$$\frac{m_x}{M_x f_x} = \frac{V_y C_y}{f_y}$$

po przekształceniu:

$$m_x = \frac{V_y C_y M_x f_x}{f_y} \quad C_y = \frac{m_x f_y}{M_x f_x V_y} \quad V_y = \frac{m_x f_y}{M_x f_x C_y}$$

oraz  $\frac{V_1 C_1}{f_1} = \frac{V_2 C_2}{f_2}$  po przekształceniu:  $C_1 = \frac{V_2 C_2 f_1}{V_1 f_2}$

gdzie:

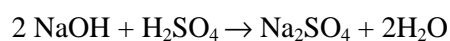
$m_x$  – masa substancji x;  $C_1$  – stężenie molowe substancji x;  $M_x$  – masa molowa substancji x;  $C_y$ ,  $C_2$  – stężenie molowe titrantu;  $V_{y,2}$  – objętość dodawanego odczynnika (titrantu);  $f_x$ ,  $f_{y,1,2}$  – współczynniki równoważności

### PRZYKŁAD 1.

Na miareczkowanie 25 ml roztworu  $H_2SO_4$  zużyto 35 ml mianowanego 0.1 molowego roztworu NaOH. Oblicz stężenie molowe miareczkowanego roztworu kwasu siarkowego.

#### *Rozwiązanie:*

Reakcja przebiega następująco:



Współczynniki równoważności są następujące:

$$f_{\text{zasady}} = 1; \quad f_{\text{kwasu}} = 0,5$$

Korzystając ze wzoru:

$$\frac{V_1 C_1}{f_1} = \frac{V_2 C_2}{f_2}$$

można obliczyć stężenie molowe miareczkowanego roztworu:

$$C_1 = \frac{V_2 C_2 f_1}{V_1 f_2} \quad C_1 = \frac{0.035 \cdot 0.1 \cdot 0.5}{0.025 \cdot 1} = 0.07 \text{ mol/l}$$

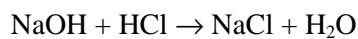
**Odp.** Stężenie molowe roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wynosi 0.07 mol/l.

### PRZYKŁAD 2.

Na zmiareczkowanie odważki NaOH zużyto 35 ml roztworu HCl o stężeniu molowym 0,1 mol/l. Ile gramów NaOH zawierała odważka?

**Rozwiązanie:**

Reakcja przebiega następująco:



Współczynniki równoważności są następujące:

$$f_{\text{NaOH}} = 1; \quad f_{\text{HCl}} = 1$$

Korzystając z wzoru:

$$\frac{m_x}{M_x f_x} = \frac{V_y C_y}{f_y}$$

znając  $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$ , można obliczyć masę oznaczanej substancji:

$$m_x = \frac{V_y C_y M_x f_x}{f_y} \quad m_{\text{NaOH}} = \frac{0.035 \cdot 0.1 \cdot 40 \cdot 1}{1} = 0.14 \text{ g}$$

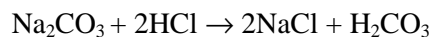
**Odp.** Odważka zawierała 0.14 g NaOH.

### PRZYKŁAD 3.

Na zmiareczkowanie odważki 0,1g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zużyto 30 ml roztworu HCl. Oblicz miano roztworu HCl.  $M_{\text{sol}} = 106 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{kwasu}} = 36 \text{ g/mol}$ .

**Rozwiązanie:**

Reakcja przebiega następująco:



Współczynniki równoważności są następujące:

$$f_{\text{soli}} = 0,5; \quad f_{\text{kwasu}} = 1$$

Korzystając z wzoru:

$$\frac{m_x}{M_x f_x} = \frac{V_y C_y}{f_y}$$

można obliczyć stężenie molowe roztworu HCl:

$$C_y = \frac{m_x f_y}{M_x f_x V_y} \quad C_y = \frac{0.1 \cdot 1}{106 \cdot 0.5 \cdot 0.03} = 0.06 \text{ mol/l}$$

stężenie molowe wyrażone w jednostkach mol/l należy przeliczyć na miano, wyrażone w g/ml:

liczba moli  $n = m/M$ , gdzie  $m$  to masa substancji w gramach

$$m = M \cdot n \quad m_{\text{HCl}} = 36 \cdot 0.06 = 2.16 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 2.16 \text{ g} - 1000 \text{ ml} \\ x \quad - \quad 1 \text{ ml} \end{array} \quad x = 0.00216 \text{ g/ml}$$

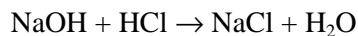
**Odp.** Miano roztworu HCl wynosi 0.00216 g/ml.

**PRZYKŁAD 4.**

Jaka potrzebna jest objętość 0.1 molowego roztworu HCl do zmiareczkowania 0.2 g odważki NaOH?  $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$

**Rozwiązanie:**

Ze stechiometrii równania:



Współczynniki równoważności są następujące:

$$f_{\text{NaOH}} = 1; \quad f_{\text{HCl}} = 1$$

Korzystając z wzoru:

$$\frac{m_x}{M_x f_x} = \frac{V_y C_y}{f_y}$$

można obliczyć objętość mianowanego roztworu:

$$V_y = \frac{m_x f_y}{M_x f_x C_y} \quad V_y = \frac{0.2 \cdot 1}{40 \cdot 1 \cdot 0.1} = 0.05 \text{ l}$$

**Odp.** Do zmiareczkowania 0.2 g odważki NaOH potrzeba 0.05 litra (czyli 50 ml) roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l.

### PRZYKŁAD 5.

Miareczkowano 10 ml roztworu HCl o stężeniu 0.1 mol/l, mianowanym 0.1 molowym roztworem NaOH. Oblicz, jak zmieni się stężenie molowe roztworu HCl po dodaniu: a) 1 ml roztworu NaOH; b) 9 ml roztworu NaOH.

#### *Rozwiązanie:*

Zależności między stężeniami molowymi i objętościami roztworów tej samej substancji dla  $f_K = f_Z = 1$  wyraża równanie:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

gdzie:

$V_1$  – objętość niezobojętnionego roztworu HCl;  $V_2$  – sumaryczna objętość roztworu;  $C_1$  – wyjściowe stężenie molowe roztworu HCl;  $C_2$  – końcowe stężenie molowe.

**ad. a.** po dodaniu 1 ml roztworu NaOH:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0.1 \cdot 9}{11} = 0.08 \text{ mol/l}$$

*ad. b.* po dodaniu 9 ml roztworu NaOH:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0.1 \cdot 1}{19} = 0.005 \text{ mol/l}$$

**Odp.** Stężenie roztworu HCl po dodaniu 1 ml NaOH wynosić będzie 0.08 mol/l, natomiast po dodaniu 9 ml NaOH – 0.005 mol/l.