

## ALKACYMETRIA

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej, opartym na reakcji kwas-zasada. Obejmuje dwie grupy metod: alkalimetrię (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem zasady) i acydometrię (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu).

W zależności od własności miareczkowanego związku i titranta rozróżnia się następujące przypadki miareczkowania alkacymetrycznego:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą i odwrotnie; ten przypadek nie ma praktycznego zastosowania, gdyż miareczkowanie za pomocą mocnego kwasu lub mocnej zasady daje zawsze lepsze wyniki,
- miareczkowanie wieloprotonowych kwasów (zasad) oraz mieszanin kwasów (zasad).

Do wyznaczenia PK miareczkowania alkacymetrycznego stosuje się wskaźniki kwasowo - zasadowe (wskaźniki pH). Są to przeważnie związki organiczne – słabe kwasy lub słabe zasady organiczne, które zmieniają swoją barwę w określonym zakresie pH roztworu. Całkowita zmiana barwy wskaźnika (tzw. *zakres zmiany barwy wskaźnika*) występuje w zakresie dwóch jednostek pH. Niektóre, bardziej czułe wskaźniki odznaczają się mniejszym zakresem zmiany barwy, a mniej czułe – większym. Charakterystykę najczęściej stosowanych wskaźników alkacymetrycznych można znaleźć w poradnikach chemicznych lub w podręcznikach chemii analitycznej.

W idealnym przypadku wskaźnik powinien zmieniać zabarwienie dokładnie w punkcie równoważności. Takie dobranie wskaźnika jest najczęściej niemożliwe. W praktyce stosuje się zasadę, według której zakres zmiany barwy wskaźnika powinien znajdować się wewnątrz skoku miareczkowania lub co najmniej częściowo pokrywać się ze skokiem miareczkowania. Skokiem miareczkowania nazywa się gwałtowną zmianę wartości pH w pobliżu punktu równoważności. Skok miareczkowania zależy od stężeń roztworu miareczkowanego i titranta. Im bardziej stężone są roztwory, tym większy jest skok miareczkowania. Skok miareczkowania zależy również od mocy miareczkowanego kwasu (zasady). Im mocniejszy miareczkowany kwas (zasada) tym skok miareczkowania jest większy. W przypadku miareczkowania słabego kwasu (zasady) skok miareczkowania nie występuje przy  $\text{pH}=7$ , lecz jest przesunięty w obszar alkaliczny lub kwaśny. Przesunięcie to jest tym większe im słabszy jest miareczkowany analit. W przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą skok miareczkowania przypada na zakres  $\text{pH}$  4,3 – 9,7, pozwala to na zastosowanie jako wskaźnika zarówno oranżu metylowego (zakres zmiany barwy 3,1 – 4,4), czerwieni metylowej (zakres zmiany barwy 4,4 – 6,3) jak i fenoloftaleiny (zakres zmiany barwy: 8,0 – 9,8). W przypadku miareczkowania np. słabego kwasu mocną zasadą skok miareczkowania przypada na zakres  $\text{pH}$  7,7 – 9,7, więc z wyżej wymienionych wskaźników do wyznaczenia PK można zastosować tylko fenoloftaleinę.

## ALKALIMETRIA

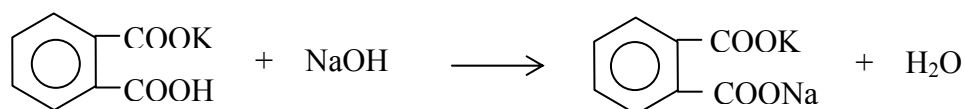
### Sporządzanie i mianowanie roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/L

Mianowany roztwór wodorotlenku sodu nie powinien zawierać węglanów. Roztwór taki sporządza się przez rozcieńczenie odpowiedniej porcji stężonego (50%) roztworu NaOH wodą destylowaną, świeżo wygotowaną nie zawierającą CO<sub>2</sub>.

1. Pobrać ostrożnie pipetą około 6 mL stężonego, klarownego roztworu NaOH i rozcieńczyć wodą destylowaną świeżo wygotowaną do objętości 1000 mL w kolbie miarowej.

UWAGA: Stężony roztwór NaOH zawiera osadzony na dnie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dlatego należy uważać, aby przy pobieraniu nie mącić tego roztworu. Przygotowany roztwór chronić przed dostępem powietrza.

2. Sporządzony roztwór po wymieszaniu i wyrównaniu jego temperatury z temperaturą otoczenia, zmianować za pomocą odpowiednio czystego wodoroftalanu potasu. Podstawą mianowania jest reakcja:



- a) Odważyć na wadze analitycznej trzy odważki wodoroftalanu potasu o masach odpowiadających masie odważki optymalnej (odważka optymalna jest to masa substancji wzorcowej jaką należy odważyć, aby podczas mianowania zużyć taką objętość titranta, która odpowiada 80% objętości nominalnej biurety). Optymalna odważka KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> przy mianowaniu roztworu NaOH z użyciem biurety o pojemności 50 mL wynosi około 0,8 g. Ponieważ wodoroftalan potasu posiada dużą masę molową, odważki tej substancji o masach 0,4 – 0,5 g zapewniają wystarczającą dokładność mianowania roztworu NaOH.
- b) Rozpuścić każdą porcję (odważkę) w około 40 - 50 mL wody destylowanej przenosząc ilościowo do kolby stożkowej (zw. kolbą Erlenmayera), dodać po 3 - 4 krople fenoloftaleiny (wskaźnik) i miareczkować roztworem NaOH, którego miano się ustala, do pojawienia się różowego zabarwienia. Wyniki zebrać w tabeli 5.
- c) Obliczyć stężenie molowe zasady według wzoru:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m \cdot 1000}{v \cdot 204,22} \text{ [mol/L]}$$

gdzie: m – masa odważki wodoroftalanu potasu [g],  
v – objętość roztworu NaOH zużyta do miareczkowania [mL],  
204,22 – masa molowa wodoroftalanu potasu [g/mol]

Tabela 5. Mianowanie roztworu NaOH za pomocą wodoroftalanu

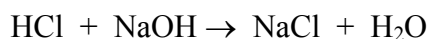
Numer naczynka	Masa [g]			$V_{\text{NaOH}}$ [mL]	$C_{\text{NaOH}}$ [mol/L]
	pustego naczynka	naczynka z wodoroftalanem	wodoroftalanu		
<b>średnie stężenie NaOH [mol/L]:</b>					

Roztwór wodorotlenku sodu można także mianować za pomocą zmianowanego uprzednio kwasu solnego. W tym celu należy odmierzyć kalibrowaną pipetą co najmniej trzy porcje kwasu solnego o znanym stężeniu i zmiareczkować wodorotlenkiem sodu w obecności wskaźnika „5,1” do zmiany barwy z czerwonej na zieloną. Jest to jednak sposób rzadziej stosowany, ponieważ jest mniej dokładny.

Wskaźnik „5,1” jest to mieszanina zieleni bromokrezolowej i czerwieni metylovej. Roztwory te są 0,1% i zmieszane w stosunku 3 : 2. Wskaźnik ten zmienia barwę przy pH równym 5,1.

### Oznaczanie kwasu solnego HCl

Kwas solny jest kwasem mocnym i miareczkując go roztworem mocnej zasady do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania można stosować szereg wskaźników, m.in. wskaźnik „5,1”. Podczas miareczkowania zachodzi następująca reakcja:



*Odczynniki:*

mianowany 0,1 M roztwór NaOH;  
wskaźnik „5,1”.

*Wykonanie:*

Otrzymany roztwór przenieść ilościowo do skalibrowanej kolby miarowej na 100 mL, dopełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać, a następnie pobrać kalibrowaną pipetą trzy porcje po 25 mL do kolb stożkowych i miareczkować mianowanym roztworem NaOH w obecności wskaźnika „5,1” do zmiany barwy z czerwonej na zieloną.

Zawartość kwasu solnego w próbce obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{v \cdot c \cdot 36,461 \cdot W}{1000} \text{ [g]}$$

gdzie:  $v$  – objętość NaOH zużyta do miareczkowania [mL],

$c$  – stężenie NaOH [mol/L],

36,461 – masa molowa HCl [g/mol],

$W$  – współczynnik współmierności kolby i pipety.