

CHEMIA ŚRODKÓW BIOAKTYWNYCH I KOSMETYKÓW
PRACOWNIA CHEMII ANALITYCZNEJ

Ćwiczenie 3

**Wizualne i instrumentalne metody wyznaczania punktu
końcowego miareczkowania alkacymetrycznego.**

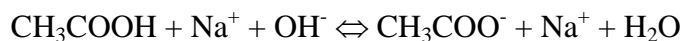
Ćwiczenie obejmuje:

1. Ilościowe oznaczanie zawartości kwasu octowego metodą klasyczną miareczkowania alkacymetrycznego - detekcja punktu końcowego z użyciem wskaźnika barwnego
2. Ilościowe oznaczanie zawartości kwasu octowego metodą klasyczną miareczkowania alkacymetrycznego- detekcja punktu końcowego metodą potencjometryczną

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Oznaczanie stężenia kwasu octowego metodą klasycznego miareczkowania alkacymetrycznego z użyciem wskaźnika barwnego.

Oznaczenie jest przykładem miareczkowania bezpośredniego, słabego kwasu mocną zasadą. Kwas octowy należący do słabych kwasów reaguje z wodorotlenkiem sodu według równania:



Powstająca w wyniku tej reakcji sól (octan sodu) wykazuje w roztworze wodnym odczyn alkaliczny (hydroliza anionowa). W związku z tym w punkcie równoważnikowym roztwór ma odczyn alkaliczny, dlatego przy klasycznym miareczkowaniu alkacymetrycznym jako wskaźnika używa się roztworu fenoloftaleiny (zmiana barwy wskaźnika w zakresie pH 8,3 -10).

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 300 ml,
kolba miarowa 100 ml,
pipeta pełna 20 lub 25 ml,
biureta 50 ml, statyw.

Odczynniki i roztwory:

mianowany roztwór zasady sodowej (~0.1 mol/l),
fenoloftaleina 0.5% roztwór alkoholowy.

Opis alkalimetrycznego oznaczenia kwasu octowego metodą klasycznego miareczkowania alkacymetrycznego z użyciem wskaźnika barwnego.

- Otrzymany do analizy roztwór w kolbie miarowej, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
- Do kolby stożkowej o pojemności 300 ml odpipetować pipetą pełną określoną objętość analizowanego roztworu
- Dodać dwie krople roztworu fenolonaleiny i silnie mieszając miareczkować mianowanym roztworem NaOH do pierwszej zauważalnej zmiany barwy z bezbarwnej na różową.
- Oznaczenie wykonać w 3 równoległych powtórzeniach
- Dla każdej z analizowanych próbek wyznaczyć masę CH₃COOH z zależności:

$$m_{CH_3COOH} = V_{PR} \cdot C_z \cdot 0.060 \cdot w \quad [g]$$

gdzie:

V_{PR} - objętość NaOH odpowiadająca PR (ml)

C_z - miano NaOH [mol/l]

w – współmierność kolby i pipety

0.060- masa milimola CH₃COOH [g/mmol]

- Uzyskane wyniki przedstawić w Tabeli, której wzór podano poniżej

Nr próbki	objętość roztworu NaOH V _{PR} [ml]	stężenie NaOH C _z [mol/l]	współmierność w	masa CH ₃ COOH [g]	średnia masa CH ₃ COOH [g]*
1					
2					
3					

*po odrzuceniu wyników wątpliwych

- Jako wynik analizy przedstawić średnią arytmetyczną 3 wyników, jeśli różnica pomiędzy nimi nie przekracza 0.5 %.
- W przypadku wyniku wątpliwego, wynik należy odrzucić i wykonać kolejne oznaczenie

2. Oznaczanie kwasu octowego metodą klasycznego miareczkowania potencjometrycznego.

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

- pehametr (odczyt w mV),
- elektroda wskaźnikowa (tlenowa),
- elektroda odniesienia (kalomelowa),
- mieszadło magnetyczne,
- biureta z podziałką do 25ml, statyw.

Odczynniki i roztwory:

- mianowany roztwór wodorotlenku sodu ~0,1 mol/l,
- 30% H₂O₂.

Opis wykonania oznaczenia kwasu octowego metodą klasycznego miareczkowania potencjometrycznego

1. Otrzymany do analizy roztwór rozcieńczyć do kreski w kolbie miarowej na 100 cm³. Roztwór dokładnie wymieszać.
2. Do zlewki o pojemności 100 ml, z umieszczonym wewnątrz mieszadłem magnetycznym, odpipetować pipetą miarową określoną porcję analizowanego roztworu. Rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50 ml i dodać 5 kropli H₂O₂.
3. Włączyć mieszadło. Uregulować obroty mieszadła tak aby roztwór nie rozbryzgiwał się po ściankach naczynia a jednocześnie był energicznie mieszany.
4. Elektrody zanurzyć do roztworu.
5. Odczytać SEM ogniwa przed dodaniem pierwszej porcji titranta.
6. Pierwszą próbkę miareczkować mianowanym roztworem NaOH dodając w przybliżeniu jednakowe objętości titranta (1 ml), jednakże ilość dodanego titranta musi być każdorazowo dokładnie odczytana. Próbkę 2-3 miareczkować w obrębie skoku mniejszymi porcjami NaOH ~ 0,1 ml. Całkowita objętość dodanego titranta powinna wynosić około 20 ml.
7. Po zakończeniu miareczkowania należy dopełnić biuretę roztworem mianowanym (jeśli ma być wykonane kolejne oznaczenie) lub wylać resztę do pojemnika na

odpady chemiczne. Pozostałego w biurecie roztworu nie wolno wlewać z powrotem do butelki z roztworem mianowanym.

8. Otrzymane wyniki SEM (dla każdej z trzech analizowanych próbek) odpowiadające kolejnym objętościom odczynnika miareczkującego należy zestawić w tabeli, której wzór podano poniżej :

Objętość titranta V [cml]	SEM E [mV]	Kolejne przyrosty potencjału ΔE [mV]	Przyrosty objętości ΔV [ml]	$\frac{\Delta SEM}{\Delta V}$ [mV/ml]

9. Po zakończeniu miareczkowania dane z tabeli wykorzystać do wykreślenia jednej krzywej miareczkowania $E=f(V)$ oraz wyznaczenia PK miareczkowania metodą Hahna dla 3 oznaczeń.

10. Wyznaczyć masę CH_3COOH z zależności:

$$m_{CH_3COOH} = V_{PR}^* \cdot C_z \cdot 0.060 \cdot w \quad [g]$$

gdzie V_{PR}^* - objętość NaOH odpowiadająca PR [ml]

C_z - miano NaOH [mol/l]

w – współmierność kolby i pipety

0.060- masa milimola CH_3COOH [g/mmol]

11. Wyniki przedstawić w tabeli, której wzór podano poniżej:

Nr próbki	objętość roztworu NaOH V_{PR} (ml)	stężenie NaOH C_z [mol/l]	współmierność w	masa CH_3COOH [g]	średnia masa CH_3COOH [g]*
1					
2					
3					

*po odrzuceniu wyników wątpliwych

11. Jako wynik analizy przedstawić średnią arytmetyczną 3 wyników, jeśli różnica pomiędzy nimi nie przekracza 1 %. W przypadku wyniku wątpliwego, wynik należy odrzucić.

Metoda Hahna.

Metoda może być zastosowana, jeżeli w pobliżu punktu końcowego miareczkowania titrant jest dodawany w jednakowych objętościach (ΔV). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki doświadczalne (przykładowy zestaw danych przedstawia Tabela 1) wybiera się największy przyrost SEM (ΔSEM_{\max}) oraz dwa kolejne co do wielkości przyrosty potencjału ΔSEM_1 i ΔSEM_2 , znajdujące się po obu stronach ΔSEM_{\max} .

Wartość SEM w punkcie końcowym leży w obszarze największego przyrostu SEM. Aby określić V_{PK} należy obliczyć poprawkę a (w cm^3), opisaną równaniem:

$$a = \Delta V \cdot \frac{\Delta SEM_2}{2\Delta SEM_1}$$

gdzie: ΔV - objętość odczynnika dodawana w jednej porcji.

O tym, czy poprawkę a należy dodać, czy odjąć od liczby cm^3 titranta (V), przy której występuje największa zmiana siły elektromotorycznej ΔSEM_{\max} , decyduje położenie ΔSEM_1 (następnego co do wielkości przyrostu po ΔSEM_{\max}). Jeżeli ΔSEM_1 poprzedza ΔSEM_{\max} , wartość poprawki a należy dodać do wartości V leżącej między ΔSEM_{\max} i ΔSEM_1 . Jeżeli ΔSEM_1 następuje po ΔSEM_{\max} , wartość poprawki należy odjąć od wartości V .

Metodą Hahna można wyznaczać PK z dobrą dokładnością, jeżeli są spełnione następujące warunki:

$$\Delta SEM_2 / (2 \Delta SEM_1) \geq 0,25 \text{ (optymalnie } 0,5) \quad \text{i} \quad \Delta SEM_{\max} / \Delta SEM_1 \geq 2,5$$

Przykład. Wykorzystując dane przedstawione w Tabeli 1 można obliczyć położenie PK w następujący sposób:

$$\Delta SEM_{\max} = 60 \text{ mV};$$

$$\Delta SEM_1 = 25 \text{ mV};$$

$$\Delta SEM_2 = 20 \text{ mV};$$

$$\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$$

$$a = \Delta V \cdot \frac{\Delta SEM_2}{2\Delta SEM_1} = 0.1 \cdot \frac{20}{2 \cdot 25} = 0.04 \text{ ml}$$

Tabela 1

Zestawienie przykładowych wyników miareczkowania potencjometrycznego oraz danych do określania PK miareczkowania metodami graficznymi i metodą obliczeniową Hahna

Objętość dodanego titranta (V) cm ³	SEM ogniwa mV	ΔSEM ogniwa mV	ΔSEM/ΔV mV/cm ³
0,0	163		5
1,0	168		7
2,0	175		11
3,0	186		14
4,0	200		20
4,5	210		26
5,0	223		50
5,2	233		100
5,3	243	9	90
5,4	252	13	130
5,5	265	20	200
5,6	285	60	600
5,7	345	25	250
5,8	370	18	180
5,9	88	11	110
6,0	399		42
6,5	420		14
7,0	432		11
8,0	448		7
9,0	459		6
10,0	466		6
11,0	472		6
12,0	478		

Ponieważ ΔSEM_1 następuje po ΔSEM_{max} , objętość odpowiadającą PK miareczkowania (V_{PK}) określa równanie:

$$V_{PK} = 5,70 - 0,04 = 5,66 \text{ cm}^3$$

Zaletą metody Hahna jest możliwość wyznaczania PK przy stosowaniu nawet dość dużych porcji titranta. Nie wymaga czasochłonnego wykreślenia krzywych. Prostota obliczeń i powtarzalność uzyskiwanych wyników sprawiają, że metoda ta jest jedną z najlepszych metod wyznaczania PK.