

Pracownia klasycznej analizy ilościowej

Oznaczanie zawartości kwasu octowego metodą klasyczną - detekcja punktu końcowego z użyciem wskaźnika barwnego

Ćwiczenie obejmuje:

- przygotowanie roztworu $\sim 0.1 \text{ mol/l HCl}$
- nastawienie miana HCl
- przygotowanie $\sim 0.1 \text{ mol/l NaOH}$
- nastawienie miana NaOH
- oznaczenie zawartości CH_3COOH z użyciem wskaźnika barwnego

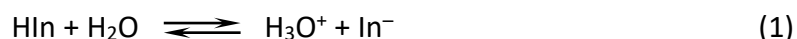
Wstęp

Kluczowym punktem analizy miareczkowej rzutującym na dokładność i precyzję oznaczenia jest wyznaczanie punktu końcowego (PK) miareczkowania. Do wyznaczania PK miareczkowania najczęściej stosuje się wskaźniki barwne, ale zdarzają się przypadki, gdy użycie ich następuje pewne trudności. Ma to miejsce podczas miareczkowania cieczy mocno zabarwionych, w których nie można ustalić zmiany barwy wskaźnika, w przypadku gdy istnieją problemy z doбором dla danej reakcji odpowiedniego wskaźnika lub gdy roztwór zawiera kilka składników, które chcemy miareczkować równocześnie przy użyciu tego samego odczynnika. W takim przypadku stosuje się metody instrumentalne wyznaczania PK miareczkowania. Do najbardziej popularnych należą metody potencjometryczne, choć czasem stosowane są także metody konduktometryczne i spektrofotometryczne.

Wskaźniki alkacymetryczne

Twórcą klasycznej teorii działania wskaźników był Wilhelm Ostwald. Jego teoria w prosty sposób interpretuje zmiany barwy wskaźnika, wraz ze zmianą odczynu roztworu. Według tej teorii wskaźniki kwasowo-zasadowe są to substancje będące organicznymi słabymi kwasami lub słabymi zasadami, w których podczas dysocjacji lub asocjacji zachodzą wewnętrzne zmiany strukturalne powodujące zmianę barwy. Zmiany barwy wskaźników alkacymetrycznych mogą być opisane następującą reakcją:

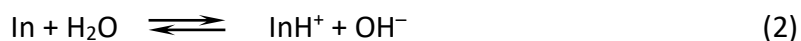
dla wskaźnika typu słabego kwasu:



barwa formy kwasowej
wskaźnika HIn

barwa formy zasadowej
wskaźnika In^-

dla wskaźnika typu słabej zasady:



barwa formy zasadowej
wskaźnika In

barwa formy kwasowej
wskaźnika InH^+

W obu przypadkach barwa formy nie zdysocjowanego wskaźnika jest różna od jej formy zdysocjowanej. Odpowiednie stałe dysocjacji dla tych reakcji są następujące:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_a \quad (3)$$

$$\frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} = K_b \quad (4)$$

i odpowiednio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (5)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{In}]}{[\text{InH}^+]} \quad (6)$$

$$\text{czyli } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}^-]} \quad (7)$$

Oko ludzkie nie jest zbyt czułe na zmiany barwy w roztworze zawierającym mieszaninę dwu form barwnych. Jeśli stosunek dwu form barwnych jest większy od 10 lub mniejszy od 0.1, to barwa jest zasadniczo stała dla oka ludzkiego i praktycznie niezależna od tego stosunku. Dlatego można napisać dla wskaźnika (o charakterze słabego kwasu), że barwa formy nie zdysocjowanej jest obserwowana, gdy:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq \frac{10}{1} \quad (8)$$

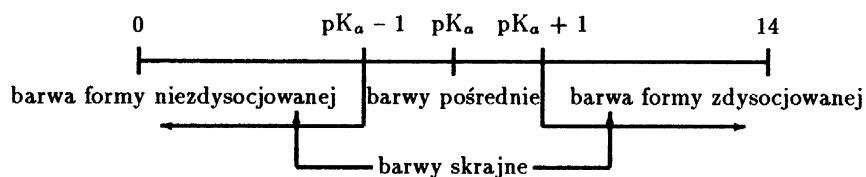
a zdysocjowanej, gdy:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10} \quad (9)$$

Po podstawieniu (8) i (9) do równania (5) i zlogarytmowaniu otrzymamy zakres pH zmiany barwy wskaźnika o charakterze słabego kwasu wyrażający się zależnością:

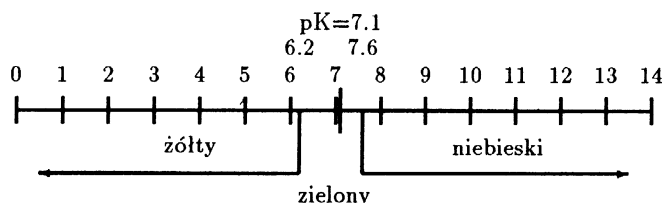
$$\text{p}K_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_a + 1 \quad (10)$$

graficzne przedstawienie tych zależności przedstawia schemat:



Rys. 1. Zakres pH zmiany barwy wskaźnika o charakterze słabego kwasu

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla wskaźnika o charakterze słabej zasady. Zastosowanie wskaźników w analizie miareczkowej jest możliwe tylko w granicach zmiany ich barwy, a to z kolei jest uzależnione od stałej dysocjacji wskaźnika. Należy zdawać sobie sprawę z faktu, że barwa przejściowa wskaźnika nie musi odpowiadać bynajmniej odczynowi obojętnego roztworu. Spotykamy się z tym tylko w przypadku nielicznych wskaźników np. błękitu bromotymolowego (Rys. 2). Większość pozostałych wskaźników wykazuje zmianę barwy przy bardzo różnych wartościach pH (Tab.1).



Rys. 2. Schemat zmian barwy błękitu bromotymolowego w zależności od pH.

Tab. 1: Przykładowe wskaźniki.

Nazwa zwyczajowa	Zakres zmiany barwy	PK_a^*	Zmiana barwy
Błękit tymolowy	1.2-2.8	1.65	czerwona - żółta
	8.0-9.6	8.90	żółta - niebieska
Żółcień metylowa	2.9-4.0		czerwona - żółta
Oranż metylowy	3.1-4.4	3.46	czerwona - pomarańczowa
Zieleń bromokrezolowa	3.8-5.4	4.66	żółta - niebieska
Czerwień metylowa	4.2-6.3	5.00	czerwona - żółta
Błękit bromotymolowy	6.2-7.6	7.10	żółta - niebieska
Czerwień fenolowa	6.8-8.4	7.81	żółta - czerwona
Fenoloftaleina	8.3-10.0		bezbarna - czerwona
Tymoloftaleina	9.3-10.5		bezbarna - niebieska

* dla siły jonowej 0.1

Jeśli mówimy o kwasowej lub zasadowej barwie wskaźnika, to nie w odniesieniu do obojętnego odczynu roztworu ($pH=7$), lecz do stałej dysocjacji wskaźnika (pK_{Ind}). Jak wynika z ogólnych rozważań, obszar zmienności barwy wskaźnika jest zawarty często w granicach dwu jednostek pH. Bardziej czułe wskaźniki mają węższy obszar zmiany barwy, a mniej czułe - szerszy. Obszar zmiany barwy wskaźnika jest rozmieszczony symetrycznie po obu stronach jego stałej dysocjacji tylko w tym przypadku, gdy obie formy barwne są jednakowo intensywne, co zdarza się stosunkowo rzadko. Zwykle barwy skrajne wskaźnika różnią się intensywnością i wtedy obszar zmiany barwy przesuwają się w kierunku barwy mniej intensywnej. Obszar zmiany barwy wskaźnika jednobarwnego zależy w dużym stopniu od jego stężenia. Wynika to z faktu, że zabarwienie roztworu obserwuje się w tym przypadku wówczas, gdy stężenie formy barwnej jest dostatecznie duże. Jeżeli zwiększymy stężenie wskaźnika, np. fenoloftaleiny, wówczas przy niższej wartości pH obserwuje się obecność formy barwnej tego wskaźnika.

Zmiana barwy niektórych wskaźników jest trudna do zauważenia. W takim przypadku stosuje się czasem wskaźniki mieszane, złożone z kilku wskaźników albo wskaźnika z dodatkiem barwnika, którego barwa nie zależy od pH roztworu.

Teoria Ostwalda stanowi do dzisiaj podstawę ujmowania mechanizmów działania wskaźników, choć późniejsze prace doświadczalne wykazały pewne ograniczenie jej

stosowania. Udowodniono bowiem, że w wielu przypadkach nie można wytłumaczyć zmiany barwy wskaźnika tylko na podstawie dysocjacji elektrolitycznej.

Oprócz klasycznej teorii wskaźników Ostwalda do najbardziej znanych należą:

- teoria Hantscha i Schäfera,
- teoria Diltheya i Wizingera.

Według teorii chromoforowej opracowanej przez Hantscha i Schäfera wskaźnik znajduje się w roztworze w postaci dwóch form tautomerycznych, które posiadają odmienną strukturę (i odmienną barwę) i pozostają w stosunku do siebie w stanie równowagi dynamicznej. Zmiana stężenia jonów wodorowych powoduje przesunięcie stanu równowagi w odpowiednim kierunku wywołując przez to zmianę barwy.

Teoria barwników Diltheya i Wizingera zakłada, że połączenie barwne jest tylko wtedy, gdy ma charakter soli, przy czym o barwności decyduje kation lub anion zawierający atom koordynacyjnie nienasycony.

Przygotowanie i mianowanie roztworu HCl

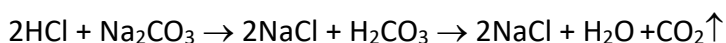
Stosowany sprzęt: kolba miarowa 100 ml, kolby stożkowe 250-300 ml, pipeta pełna 20 ml, mały lejek, tryskawka, zlewka 400 ml, biureta 50 ml, statyw, palnik, siatka ceramiczna, trójnóg.

Stosowane odczynniki i roztwory: HCl cz.d.a., błękit bromotymolowy, Na_2CO_3

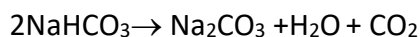
Przygotowanie i nastawianie miana HCl

~0.1 mol/l roztwór HCl przyrządza się przez rozcieńczenie wodą odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego z handlowo dostępnego stężonego kwasu (o stężeniu ok. 12,5 mol/l). W celu przygotowania 1l kwasu solnego o stężeniu około 0,1 mol/l **należy do ~900 ml wody destylowanej dodać ~8,3 ml stężonego kwasu** a następnie uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1l. Roztwór w butli starannie wymieszać.

Jedną z podstawowych substancji do nastawiania miana kwasu solnego jest bezwodny węglan sodu, który reaguje z kwasem zgodnie z reakcją:



Bezwodny węglan sodowy otrzymuje się przez rozkład wodorowęglanu sodu w temperaturze 543-573K:



W celu nastawienia miana kwasu solnego należy:

1. Sporządzić odważki Na_2CO_3 o masie 0.16–0.2 g (ważąc z dokładnością 0.0001 g). (Przeznaczony do sporządzenia odważek węglan sodu został uprzednio wysuszony w temperaturze 543–573K).
2. Opłukać wewnętrzną część szyjki kolby stożkowej wodą destylowaną, następnie rozpuścić odważkę węglanu sodu w 40–80 ml wody destylowanej.
3. Do otrzymanego roztworu dodać 5 kropli wskaźnika – błękitu bromotymolowego i miareczkować przygotowanym roztworem kwasu solnego do uzyskania zielonej barwy wskaźnika.
4. Roztwór ogrzewać na siatce na niewielkim płomieniu palnika do zagotowania się cieczy, następnie gotować około 3 min. intensywnie mieszając (usunięcie wydzielającego się CO_2). Roztwór w kolbie stożkowej wskutek gotowania zmienia barwę na niebieską.
5. W dalszym ciągu miareczkować roztwór kwasem solnym z biurety, usuwając każdorazowo przez gotowanie zawarty w roztworze CO_2 , aż do uzyskania od jednej kropli zmiany zabarwienia wskaźnika na kolor żółty.

Miano kwasu solnego obliczyć z zależności: $C_{\text{HCl}} = \frac{m}{V_{\text{HCl}} \cdot 0,053}$ [mol/l]

gdzie: m – odważka Na_2CO_3 [g],

V_{HCl} – objętość kwasu solnego [ml].

Wykonać minimum 6 równoległych oznaczeń. Wyniki zamieścić w tabeli:

nr próbki	masa odważki Na_2CO_3 [g]	objętość roztworu HCl [ml]	Stężenie roztworu HCl [mol/l]	Średnie stężenie roztworu HCl [mol/l]
1				
2				
3				
4				
5				
6				

* Stężenie średnie – po odrzuceniu wyników wątpliwych

Przygotowanie i mianowanie roztworu NaOH

Stosowany sprzęt: kolba miarowa 100 ml, kolby stożkowe 250-300 ml, pipeta pełna 20 ml, mały lejek, tryskawka, zlewka 400 ml, biureta 50 ml, statyw.

Stosowane odczynniki i roztwory: zmianowany roztwór ~0,1 mol/l HCl, bezwęglanowy ług sodowy, fenoloftaleina.

Przygotowanie i nastawianie miana NaOH

W celu przygotowania 1l ~0.1 mol/l bezwęglanowego roztworu NaOH należy dodać 6 ml klarownego, stężonego (ok. 18 mol/l) roztworu NaOH do ~900 ml wygotowanej i ostudzonej do temperatury pokojowej wody destylowanej, uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1l. Butlę należy zakorkować korkiem gumowym zabezpieczonym plastikową folią. Roztwór w butli należy staranie wymieszać.

W praktyce laboratoryjnej najczęściej nastawia się miano roztworu NaOH na kwas solny o znanym stężeniu.

W celu nastawienia miana NaOH należy do kolby stożkowej o pojemności 300 ml odmierzyć z biurety z dokładnością do 0,05 ml porcję mianowanego roztworu HCl o objętości zawartej w granicach 20–25 ml. Dodać 2-3 krople fenoloftaleiny (odmierzone małą pipetką). Miareczkować do jasnoróżowego zabarwienia utrzymującego się 20–30 s.

Miano roztworu NaOH obliczyć z zależności:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \text{ [mol/l]}$$

gdzie: C_{HCl} – miano HCl [mol/l]

V_{HCl} – objętość kwasu solnego [ml],

V_{NaOH} – objętość NaOH [ml].

Wykonać minimum 6 równoległych oznaczeń. Wyniki zamieścić w tabeli:

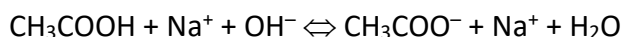
nr próbki	objętość roztworu HCl [ml]	objętość roztworu NaOH [ml]	Stężenie roztworu NaOH [mol/l]	Średnie stężenie roztworu* NaOH [mol/l]
1				
2				
3				
4				
5				
6				

* Stężenie średnie – po odrzuceniu wyników wątpliwych

Oznaczanie zawartości kwasu octowego metodą miareczkowania alkacymetrycznego z użyciem wskaźnika barwnego

Zasada metody: Miareczkowanie bezpośrednie metodą klasyczną słabego kwasu mocną zasadą. Do wyznaczania punktu końcowego zastosowano wskaźnik barwny.

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 jako wskaźnika używa się roztworu fenoloftaleiny (zmiana barwy wskaźnika w zakresie pH 8,3 -10).

Odczynniki i roztwory: mianowany roztwór NaOH 0,1 mol/l, fenoloftaleina

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml odpipetować pipetą pełną analizowany roztwór. Dodać 2-3 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem NaOH intensywnie mieszając do jasnoróżowego zabarwienia utrzymującego się 20–30 s.

Masę CH_3COOH obliczyć z zależności: $m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 0,060 \cdot w$

gdzie: w – współmierność kolby i pipety

V_{NaOH} – objętość NaOH odpowiadająca PR [ml]

C_{NaOH} – stężenie NaOH [mol/l]

Wykonać minimum 3 równoległe oznaczenia. Wyniki zamieścić w tabeli:

Nr próbki	objętość NaOH [ml]	masa CH_3COOH [g]	średnia masa* CH_3COOH [g]
1			
2			
3			

* Masa średnia – po odrzuceniu wyników wątpliwych