

ANALIZA KLASYCZNA

**ALKACYMETRIA
REDOKSYMETRIA**

PODZIAŁ METOD ALKACYMETRYCZNYCH

- Acydymetria – miareczkowanie zasad roztworami mocnych kwasów
- Alkalimetria – miareczkowanie kwasów roztworami mocnych zasad

Najważniejsze typy oznaczeń alkacymetrycznych

- Miareczkowanie mocnych kwasów (np. HCl) i mocnych zasad (np. NaOH)
- Miareczkowanie słabych kwasów (np. CH₃COOH) i słabych zasad (np. NH₃), także wieloprotonowych (np. H₃PO₄)
- Miareczkowanie soli słabych kwasów i mocnych zasad (ich aniony są zasadami) oraz soli słabych zasad i mocnych kwasów (ich kationy są kwasami) – np. Na₂CO₃, NH₄Cl

Titrantami są roztwory mocnych kwasów i zasad

ROZTWORY MIANOWANE W ALKACYMETRII

- Acydymetria:

Najczęściej HCl – trwałe roztwory bez zdolności utleniających, powstające chlorki na ogół dobrze rozpuszczalne

Rzadziej H₂SO₄ (sole z jonami berylowców są trudnorozpuszczalne)

HNO₃ – nie jest używany, ponieważ może zawierać HNO₂, który niszczy wskaźniki

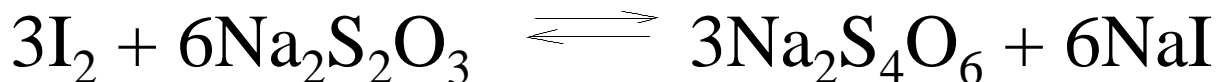
- Alkalimetria - najczęściej NaOH

PRZYGOTOWANIE I MIANOWANIE ROZTWORU HCl

- Na_2CO_3 wobec oranżu metylowego
- KHCO_3 wobec oranżu metylowego
- boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) wobec oranżu metylowego lub czerwieni metylowej:



- Jodan (V) potasu wobec oranżu metylowego:



- Wagowo (AgCl)

Przygotowanie roztworów NaOH

- NaOH jest higroskopijny i zawiera pewną ilość Na_2CO_3 – należy przygotować roztwór o stężeniu orientacyjnym i ustalić miano
- W przypadku miareczkowania mocnych kwasów wobec oranżu metylowego roztwór NaOH może zawierać nieco węglanu sodu
- W przypadku miareczkowania wobec fenoloftaleiny roztwór NaOH powinien być pozbawiony węglanu
- Unikać przechowywania roztworu w butelkach szklanych, zwłaszcza ze szlifem – dlaczego?

Roztwór NaOH pozbawiony Na₂CO₃

- Usuwanie jonów CO₃²⁻ za pomocą Ba²⁺
- Przepuszczenie roztworu NaOH przez anionit OH⁻
- **Rozcieńczenie stężonego roztworu NaOH (18 mol/l) – ług Sörensen**

Jak sprawdzić, czy roztwór NaOH jest wolny od węglanów?

Nastawianie miana roztworu NaOH

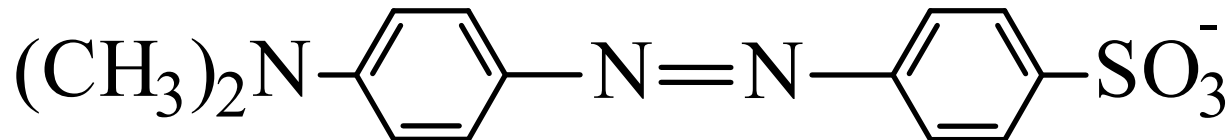
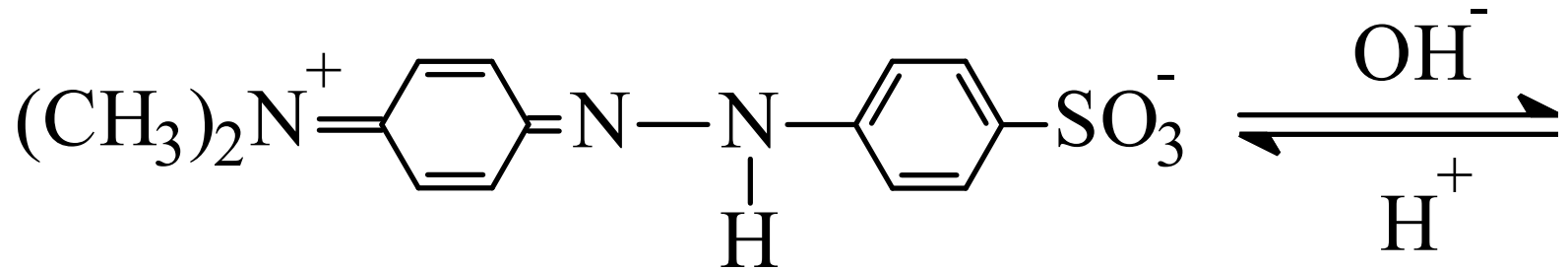
- Mianowany roztwór HCl (oranż metylowy)
- Wodoroftalan potasu (fenoloftaleina, tymoloftaleina)
- Wodorowinian potasu
- Kwas szczawiowy wobec fenoloftaleiny
- Kwas benzoesowy (r. etanolowy) wobec fenoloftaleiny

Zmiana barwy wskaźników

- Wg teorii Ostwalda niezdisocjowane cząsteczki wskaźników mają inną barwę niż ich aniony lub kationy.
- Teoria Hantzcha, zwana również teorią chromoforową, tłumaczy zmiany barwy wskaźników występowaniem ich w różnych odmianach tautometrycznych w zależności od pH.

Zmiana struktury barwnika w zależności od pH

- Oranż metylowy



Najbardziej popularne wskaźniki

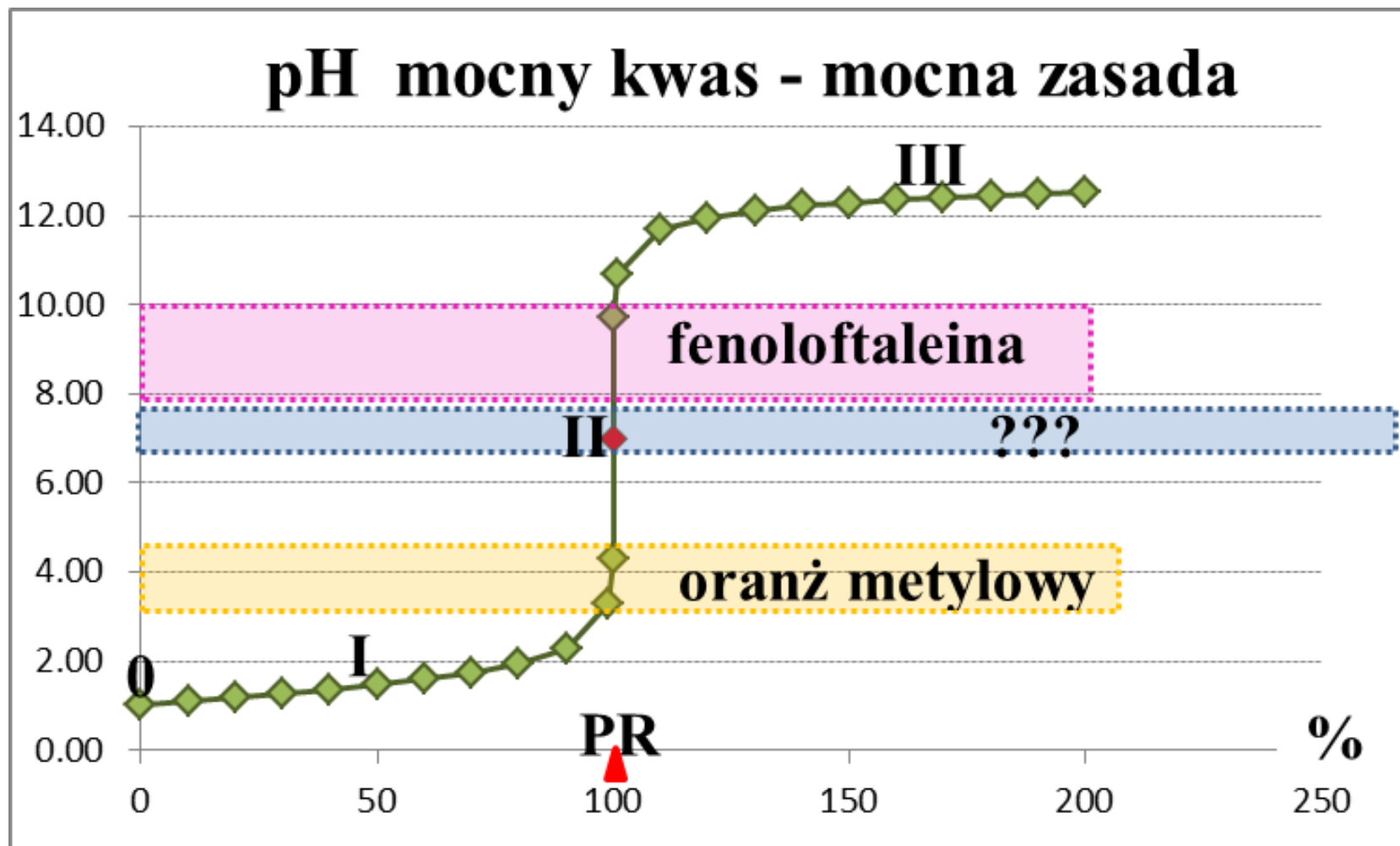
Wskaźnik	Barwa postaci		Zakres zmiany barwy
	kwasowej	zasadowej	
Oranż metylowy	czzerwona	żółta	3,1 - 4,4
Fenoloftaleina	bezbarwna	Czerwono-fioletowa	8,0 - 9,8
Czerwień metylowa	czzerwona	żółta	4,2 – 6,2
Lakmus	czzerwona	niebieska	5,0 – 8,0
Błękit bromo-tymolowy	żółta	niebieska	6,7 – 7,6

Dobór wskaźnika

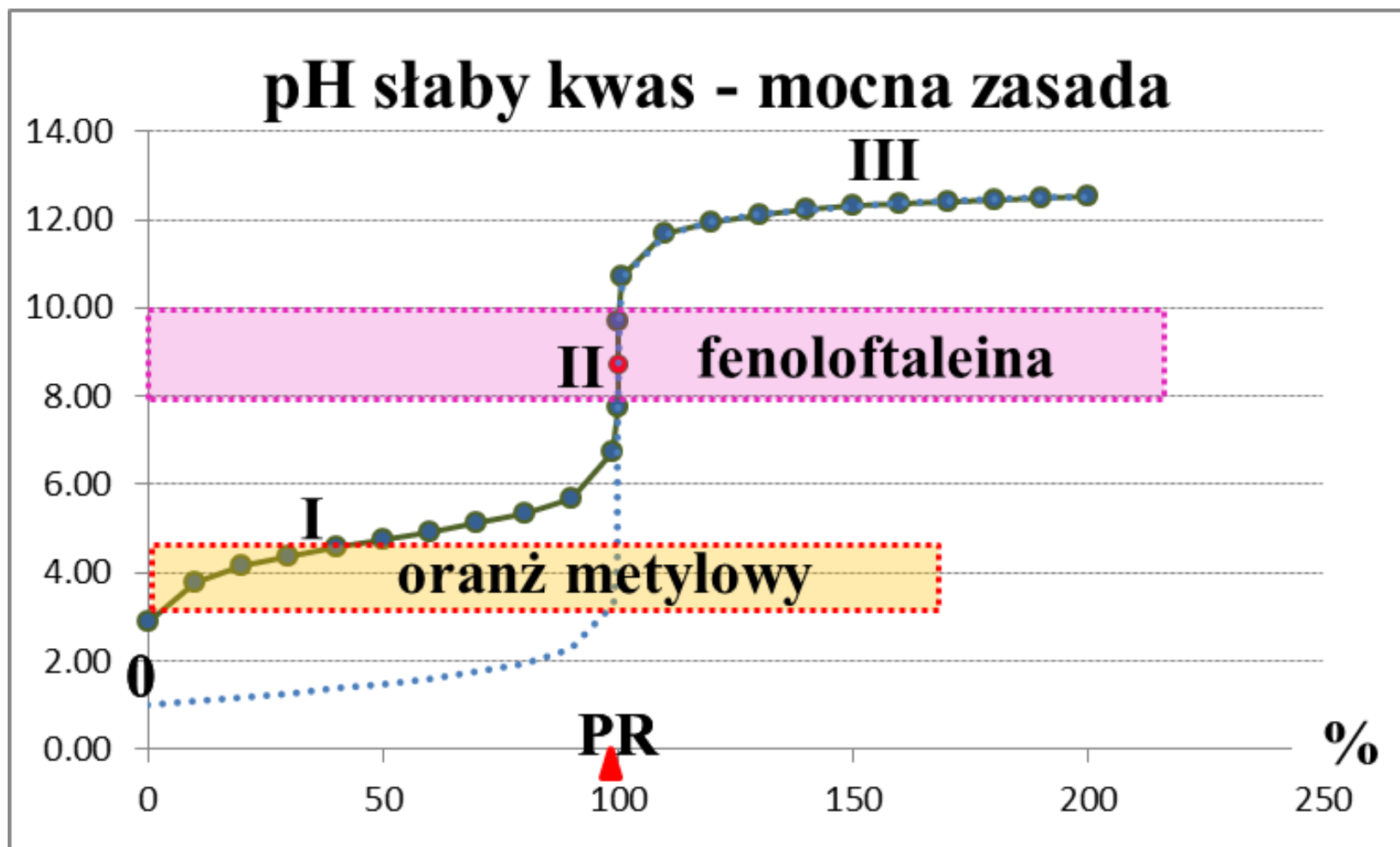
- Często $PK \neq PR$
- Staramy się dobrać wskaźnik, który umożliwi popełnienie możliwie najmniejszego błędu metody
- Pomocne są krzywe miareczkowania – zależność pH od ilości dodanego titranta/stopnia zmiareczkowania analitu f

	$f = 0$	$0 < f < 1$	$f = 1$	$f > 1$
Mocny kwas	$[H^+] = C_{HA}$	$[H^+] = \frac{C_{HA} V_0 - C_B V}{V_0 + V}$	$pH = 7$	$[OH^-] = \frac{C_B V - C_{HA} V_0}{V_0 + V}$
Mocna zasada	$[OH^-] = C_B$	$[OH^-] = \frac{C_B V_0 - C_{HA} V}{V_0 + V}$	$pH = 7$	$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} V - C_B V_0}{V_0 + V}$
Słaby kwas	$[H^+] = \sqrt{K_A C_{HA}}$	$[H_3O^+] = K_A \frac{(1-f)}{f}$	$[OH^-] = \sqrt{K_B C_{A^-}}$	$[OH^-] = \frac{C_B V - C_{HA} V_0}{V_0 + V}$
Słaba zasada	$[OH^-] = \sqrt{K_B C_B}$	$[OH^-] = K_B \frac{(1-f)}{f}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_A C_{BH^+}}$	$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} V - C_B V_0}{V_0 + V}$

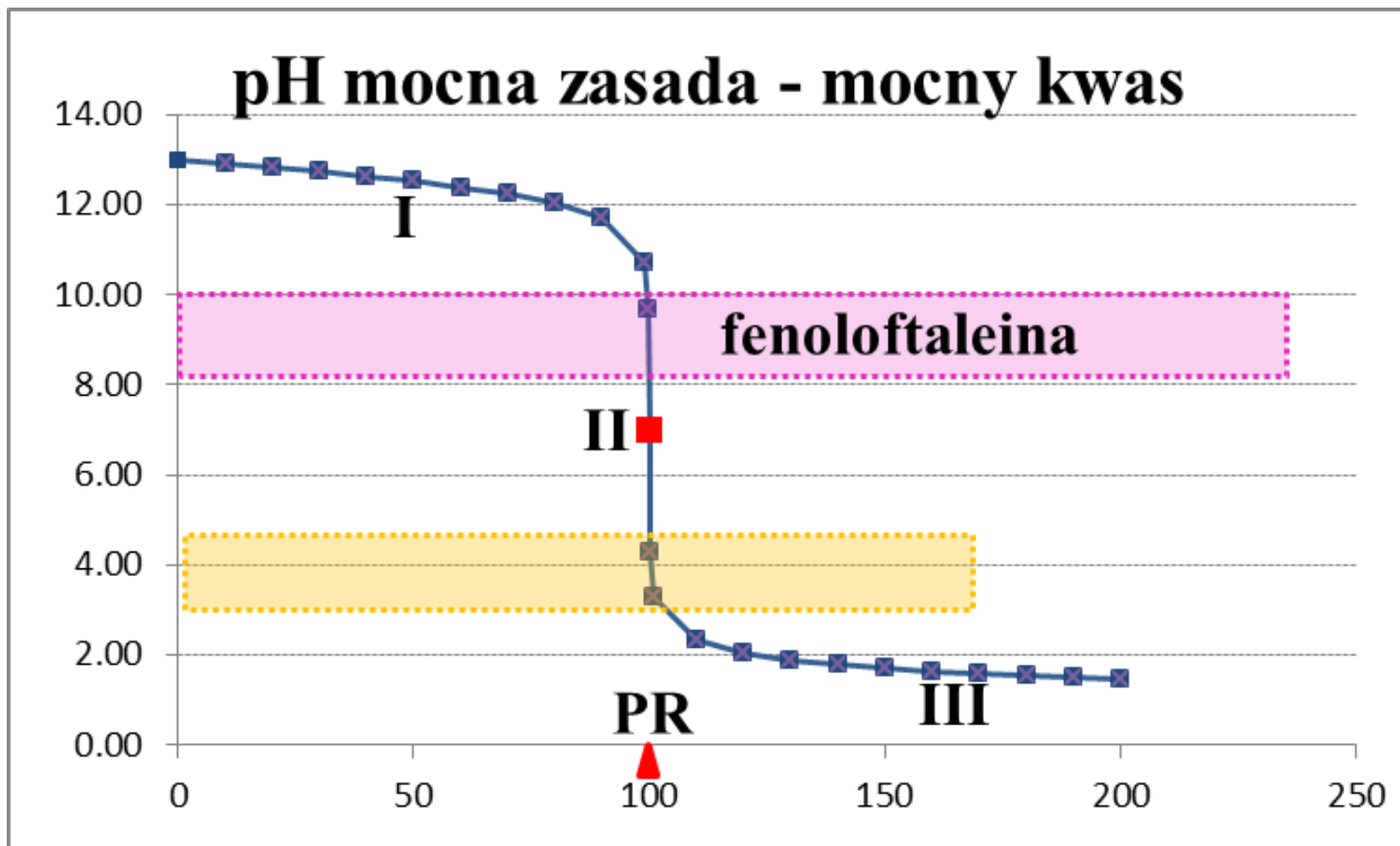
100 ml 0,1 M HCl – 0,1 M NaOH



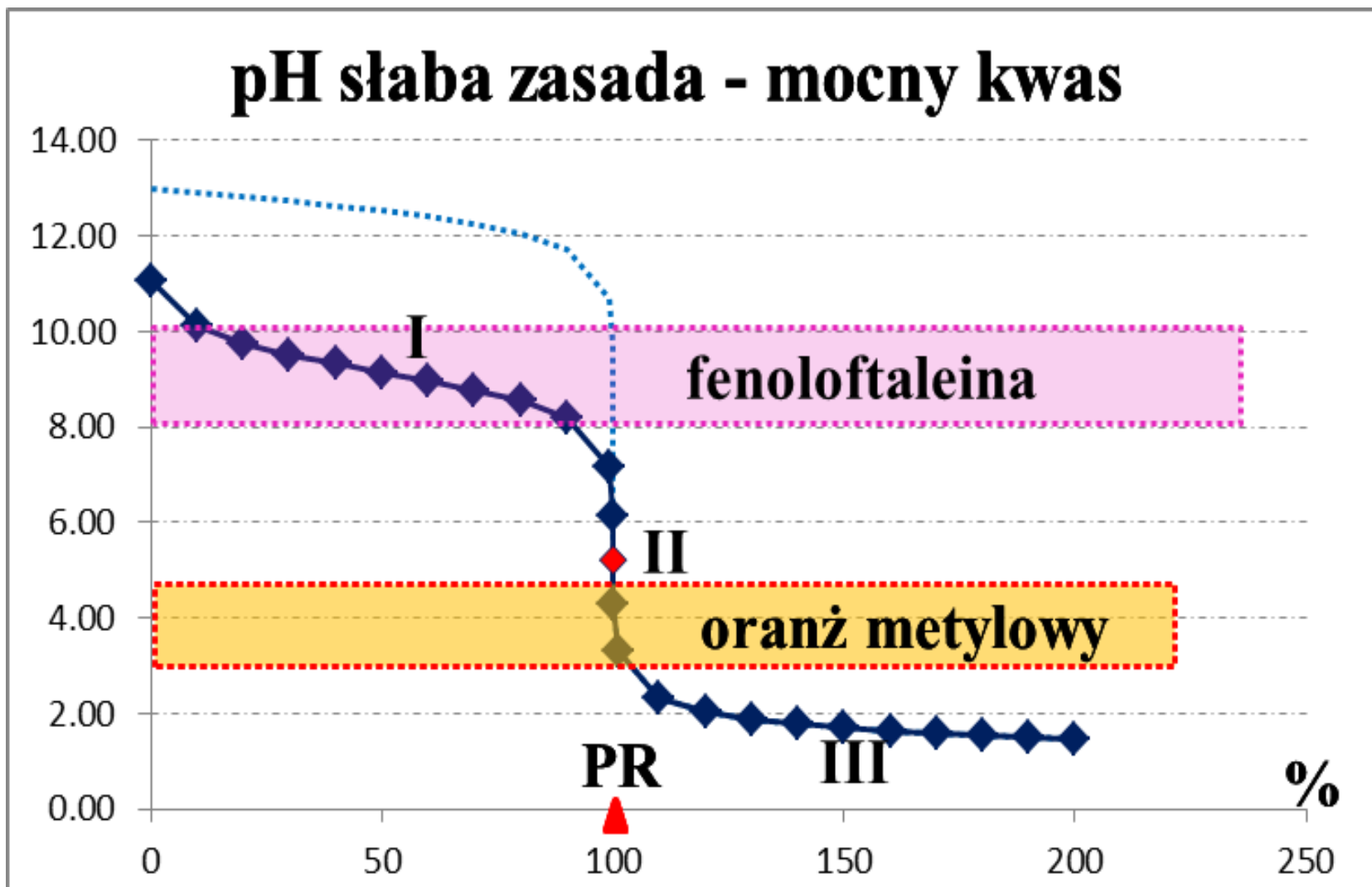
100 ml 0,1 M CH_3COOH - 0,1 M NaOH



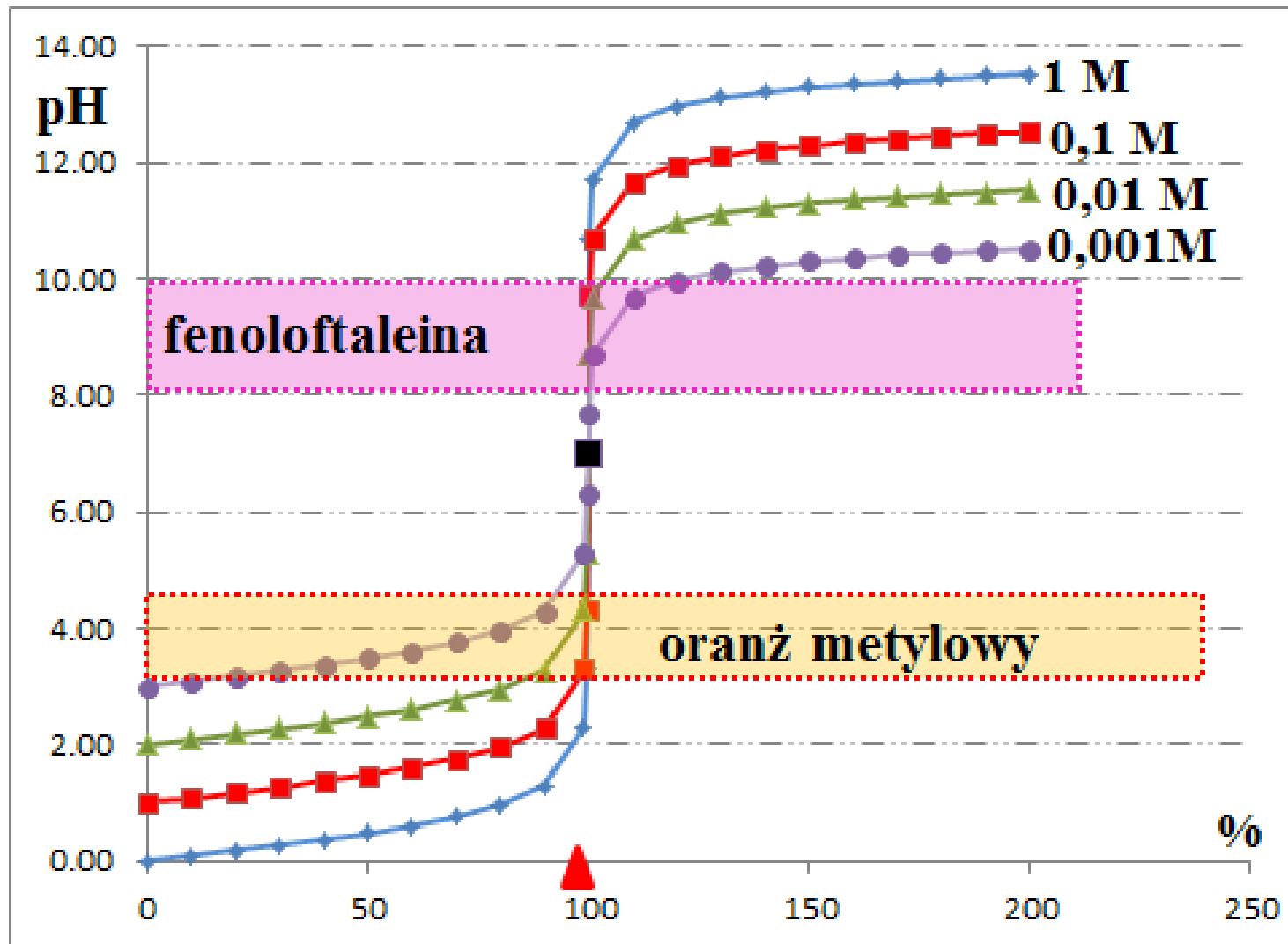
100 ml 0,1 M NaOH – 0,1 M HCl



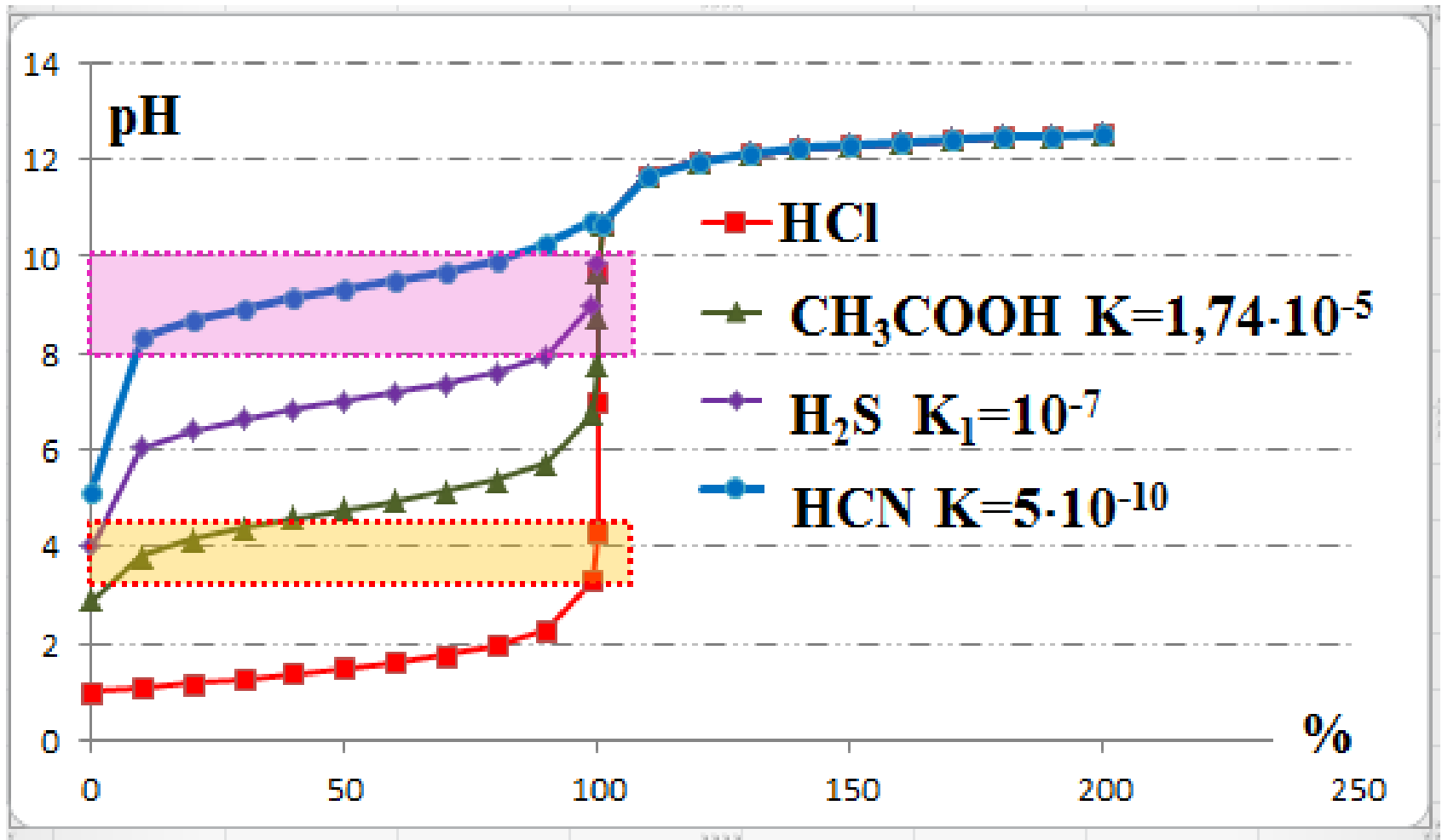
100 ml 0,1 M NH_3 – HCl 0,1 M



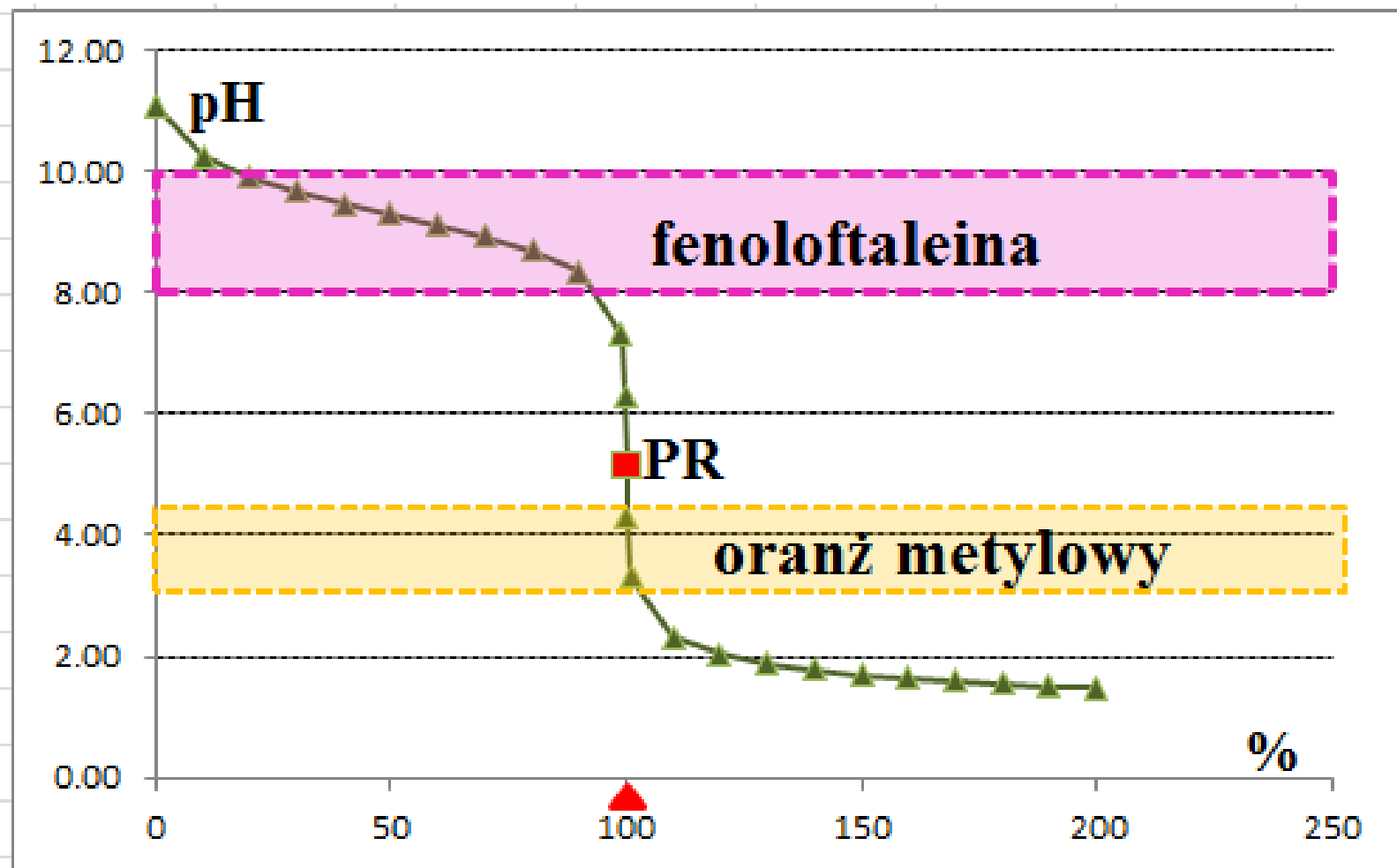
100 ml 0,1 M HCl – NaOH



0,1 M słabe kwasy – 0,1 M NaOH



100 ml 0,1 M KCN – HCl 0,1 M

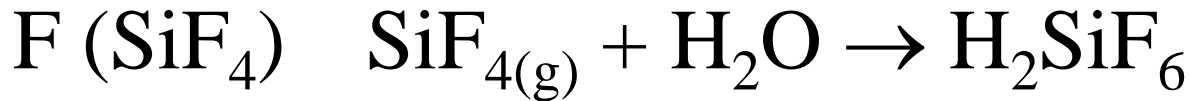
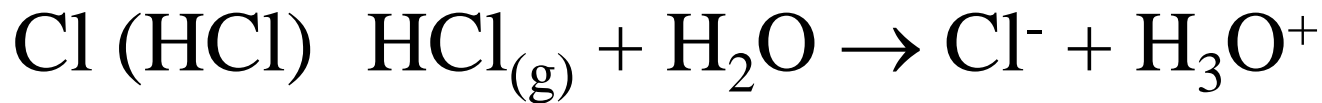
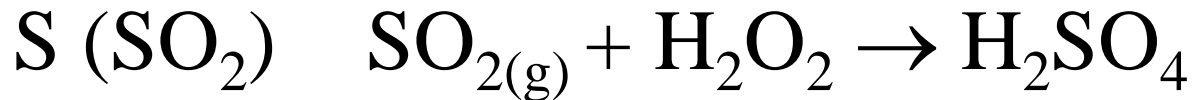


Błędy w alkacymetrii

- Błędy metody, spowodowane głównie nietrafnym doбором wskaźnika ($P_R \neq P_K$)
- Błędy analityka – związane przede wszystkim z niewłaściwą oceną barwy
- Błąd węglanowy – spowodowany obecnością Na_2CO_3 w roztworach NaOH

Zastosowania alkacymetrii

- Analiza elementarna



Zastosowania alkacymetrii

- Oznaczanie organicznych grup funkcyjnych
 - Kwasowych: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$
 - Zasadowych: aminy
 - Estry – zmydlenie kontrolowanym nadmiarem wodorotlenku
 - Grupy hydroksylowe – acylowanie bezwodnikiem octowym lub ftalowym, odmiareczkowanie powstałego kwasu
 - Grupy karbonylowe – r. z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i odmiareczkowanie powstałego HCl

Wyznaczanie stałej dysocjacji

- Wykorzystujemy zależności:

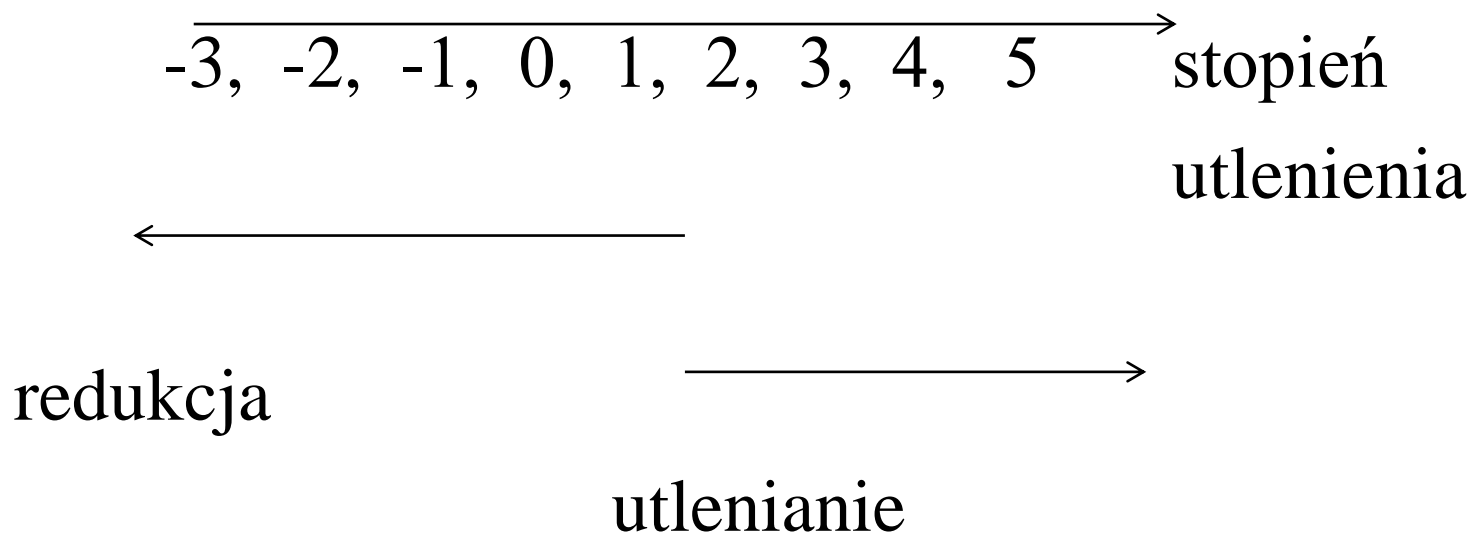
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow K_a = [H_3O^+]$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \rightarrow K_b = [OH^-]$$

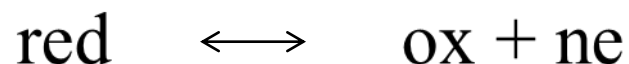
dla $f = 50\%$

Metody oparte na reakcjach redoks

Reakcje redoks charakteryzują się wymianą elektronów między sprzężonymi reakcjami utleniania i redukcji, tzn. że reakcji redukcji musi towarzyszyć reakcja utleniania.

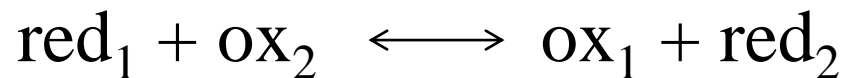


Jeżeli przemianę redox zapisać równaniem



i jeżeli jest ona odwracalna to potencjał takiego układu możemy opisać równaniem:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$



układ o wyższym potencjale zawsze spełnia rolę utleniacza, a o niższym reduktora.

Aby reakcja redox przebiegała samorzutnie

$$\Delta E = 0,2 - 0,3 \text{ V}$$

Ilościowy charakter reakcji redox pozwala na ich wykorzystanie w oznaczeniach volumetrycznych.

Podział metod redoksymetrycznych

- Metody oparte na miareczkowaniu mianowanymi roztworami utleniaczy – oksydymetria
- Metody oparte na miareczkowaniu mianowanymi roztworami reduktorów - reduktometria

Utleniacze

- jony metali na wyższym stopniu utleniania, jony metali szlachetnych i jon wodorowy
- KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 .

Reduktory

- wodór
- metale lekkie
- jony metali na niższym stopniu utlenienia
- jony niemetalu na niższym stopniu utlenienia

Typowe metody oksydometryczne

- manganometria - KMnO_4
- cerometria - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
- chromianometria - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub K_2CrO_4
- bromianometria - KBrO_3

Metody reduktometryczne

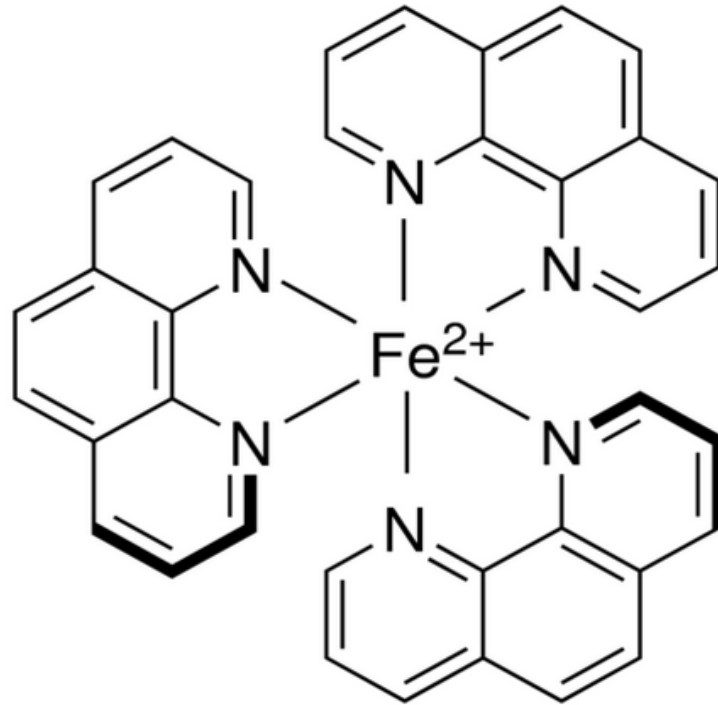
➤ tytanometria - Ti^{3+}

Na pograniczu oksydymetrii i reduktometrii

➤ jodometria

Wskaźniki stosowane w redoksymetrii

- wskaźniki redox – substancje zmieniające barwę w zależności od potencjału układu np. ferroina, difenylamina, safrenina, benzydyna, błękit Nilu
- wskaźniki specyficzne – skrobia do wykrywania jodu w oznaczeniach jodometrycznych, w bromianometrii czerwień metylowa i oranż metylowy (ulegają trwałemu odbarwieniu jeśli w roztworze znajduje się wolny brom)



ferroina - czerwona barwa z Fe^{2+}

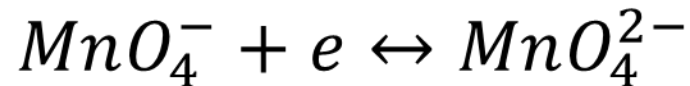
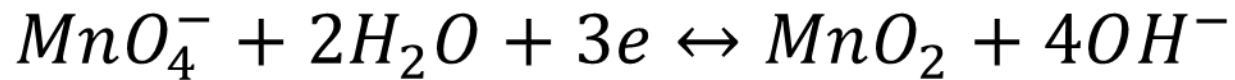
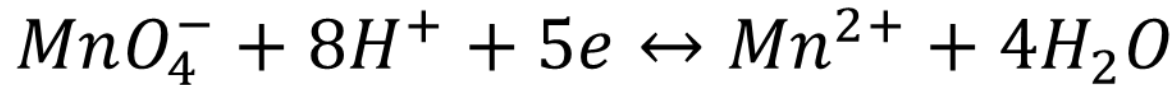
bladoniebieska z Fe^{3+}

Manganometria

Właściwości manganianu (VII) potasu

- bardzo wysoki potencjał utleniający
- bardzo silne zabarwienie roztworów (odpada konieczność stosowania wskaźników)
- Stosuje się roztwory o stężeniach: 0,02mol/l ; 0,002mol/l; 0,0002mol/l

Reakcje Mn(VII) w zależności od środowiska reakcji



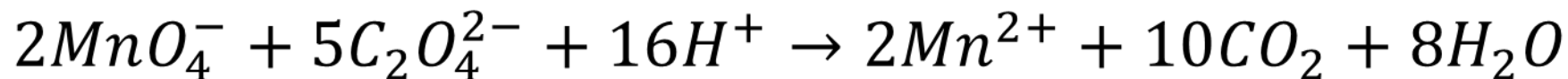
Otrzymywanie roztworu manganianu (VII) potasu

- Preparaty handlowe zawierają domieszki głównie MnO_2
- Kurz i bakterie redukują $KMnO_4$ do MnO_2
- przed mianowaniem roztworu należy obecny w roztworze MnO_2 dokładnie przesączyć, zawiesina MnO_2 przyspiesza katalityczny rozkład $KMnO_4$

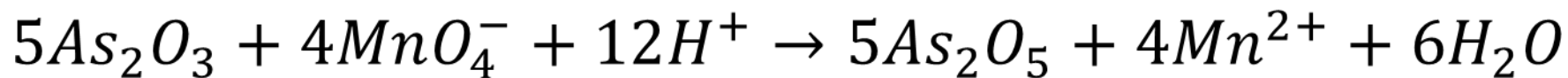


Mianowanie roztworu manganianu (VII) potasu

➤ szczawian sodu lub kwas szczawiowy

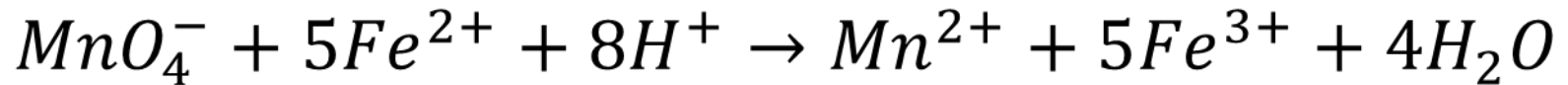


➤ trójtlenek diarsenu



Przykłady oznaczeń manganometrycznych

➤ Oznaczanie jonów żelaza (II)



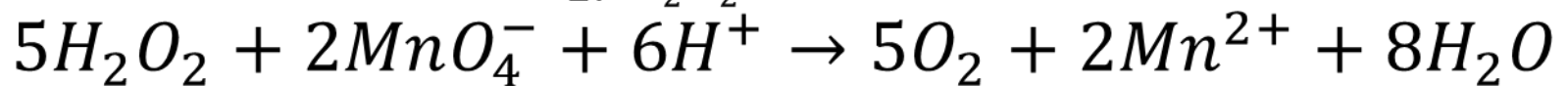
Zakaz zakwaszania kwasem solnym!

Równoległe z utlenianiem jonów żelaza (II) zachodzi utlenianie HCl do HClO i wolnego chloru.

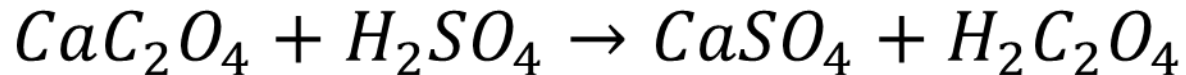
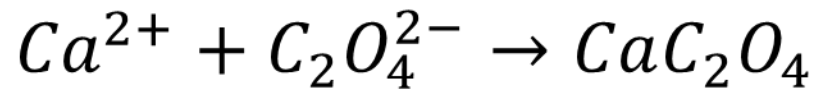
➤ Oznaczanie nadtlenu wodoru

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = +1,52V$$

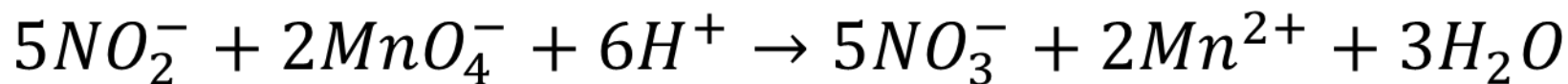
$$E_{O_2/H_2O_2}^0 = +0,68V$$



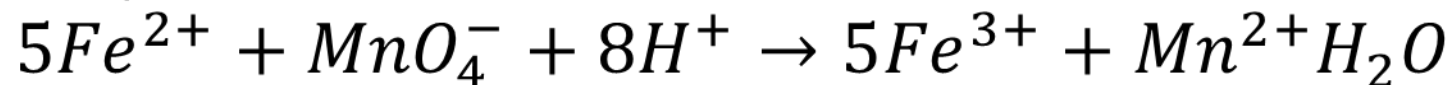
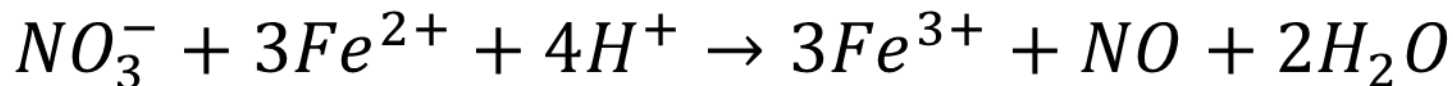
➤ Oznaczanie jonów wapnia



➤ Oznaczanie azotanów (III)



➤ Oznaczanie azotanów (V)



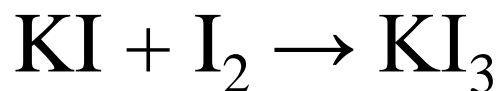
Jodometria



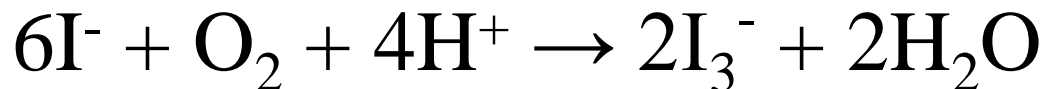
- $Sn^{2+} + I_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2I^-$ $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15V$
- $SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$ $E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0,20V$
- $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ $E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = +0,15V$
- $Ce^{4+} + 2I^- \rightarrow Ce^{3+} + I_2$ $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1,44V$
- $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$ $E_{BrO_3^-/Br^-} = +1,52V$
- $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$ $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1,33V$

Przygotowanie mianowanych roztworów jodu

Rozpuszczalność jodu w czystej wodzie –
0,00132 mol/L



Roztwory jodu przechowujemy w ciemnych butelkach, ponieważ światło przyspiesza reakcję:

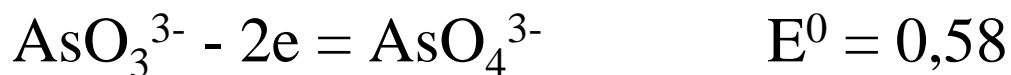


Oznaczanie miana roztworów I_2

- As_2O_3 , reakcja odwracalna:



Potencjały standardowe



Dlatego reakcję wykonuje się przy $pH = 4 \div 9.2$.

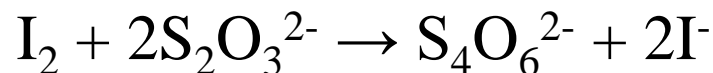
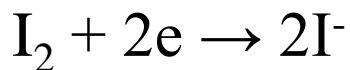
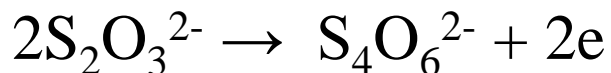
W środowisku mocno zasadowym jod utlenia się do jodanów:



- Na mianowane roztwory $Na_2S_2O_3$

Mianowany roztwór tiosiarczanu sodu

Sporządzany z gotowej naważki lub nastawianie miana.



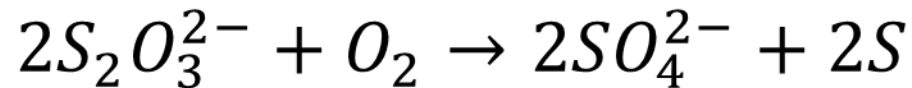
- Na mianowany roztwór jodu
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{CuI}$
- $2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

Odmiareczkowanie wydzielonego jodu roztworem tiosiarczanu

Właściwości roztworu tiosiarczanu sodu

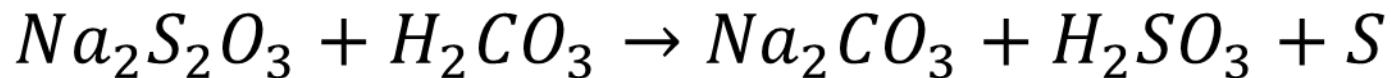
➤ *Zmniejszenie* stężenia

- rozkład $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przez drobnoustroje
- utlenianie tlenem z powietrza wg równania:

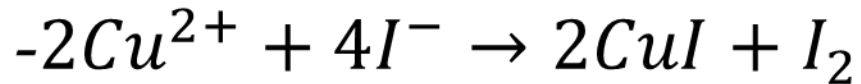


➤ *Zwiększenie* molowości roztworu tiosiarczanu

- działanie dwutlenku węgla



➤ *Oznaczanie miedzi*



(pH obojętne lub słabo kwaśne)

- w celu zapewnienia przebiegu reakcji w prawo potrzebny jest duży namiar jodku potasu