

OBLICZENIA W CHEMII ANALITYCZNEJ

P. Konieczka, B. Zabiegała, Ż. Polkowska, W. Wardencki, B. Zygmunt, M. Kujawski,
G. Bajger-Nowak, T. Chmiel, T. Dymerski, M. Chmiel

Redakcja: P. Konieczka



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Podręcznik akademicki współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Program Operacyjny Kapitał Ludzki, nr umowy UDA-POKL 04.01.02.-00-137/11-00 „Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej – inżynier z przyszłością”.

Korekta językowa:.

W skrypcie przedstawiono zagadnienia związane z obliczeniami w chemii analitycznej z zakresu technik klasycznych: miareczkowych (alkacymetrii, miareczkowania strąceniowego, redoksometrii i kompleksometrii), wagowych (analizy wagowej i elektrogravimetrii). Opisano także podstawowe zagadnienia statystyki oraz szacowania niepewności pomiaru analitycznego.

Skrypt przeznaczony jest dla studentów IV semestru studiów pierwszego stopnia kierunku Chemia – przedmiot Chemia Analityczna, oraz studentów V semestru studiów pierwszego stopnia kierunku Technologie Ochrony Środowiska – przedmiot Chemia Analityczna.

Spis treści

1. Szacowanie niepewności pomiaru analitycznego
 - 1.1. Wstęp
 - 1.2. Podstawowe terminy i definicje
 - 1.3. Przykłady szacowania niepewności
 - 1.4. Zadania
2. Analiza miareczkowa
3. Alkacymetria
 - 3.1. Wstęp
 - 3.2. Krzywa miareczkowania
 - 3.2.1. Równanie ogólne
 - 3.3. Przykładowe zadania
 - 3.4. Zadania
4. Miareczkowanie strąceniowe
 - 4.1. Wstęp
 - 4.2. Przykładowe zadania
 - 4.3. Zadania
5. Redoksometria
 - 5.1. Wstęp
 - 5.2. Stała równowagi reakcji redoks
 - 5.3. Miareczkowanie redoksometryczne
 - 5.4. Błąd miareczkowania redoksometrycznego
 - 5.5. Przykładowe zadania
 - 5.6. Zadania
6. Kompleksometria
 - 6.1. Wstęp
 - 6.2. Kompleksonometria
 - 6.2.1. EDTA – wpływ pH
 - 6.3. Miareczkowanie kompleksometryczne – krzywa miareczkowania
 - 6.3.1. Wyznaczenie przebiegu krzywej miareczkowania
 - 6.4. Przykładowe zadania
 - 6.5. Zadania
7. Analiza wagowa
 - 7.1. Wstęp
 - 7.2. Przykładowe zadania
 - 7.3. Zadania
8. Elektrogravimetria
 - 8.1. Wstęp
 - 8.2. Napięcie rozkładowe
 - 8.3. Zastosowania elektrogravimetrii
 - 8.4. Przykładowe zadania
 - 8.5. Zdania
9. Statystyczne opracowanie wyników pomiarów
 - 9.1. Wstęp
 - 9.2. Test Q-Dixona
 - 9.3. Test F-Snedecora
 - 9.4. Test t-Studenta
 - 9.5. Test C-Cochrana-Coxa
 - 9.6. Test Aspina-Welcha

9.7. Przykładowe zadania

9.8. Zadania

Literatura uzupełniająca

Odpowiedzi do zadań

Załączniki

1. Szacowanie niepewności pomiaru analitycznego

1.1. Wstęp

Wynik pomiaru jest podawany w postaci liczbowej, a sposób zapisu zależy od sposobu jego uzyskania. Wynik każdego pomiaru nie jest wartością stałą, lecz ma pewną wartość nieznaną, która powinna mieścić się w przedziale nazywanym niepewnością. Konsekwencją tego jest konieczność określania wielkości tego przedziału jako wymaganej informacji potrzebnej do odpowiedniego zapisu wyniku pomiaru.

Biorąc pod uwagę jedynie wartości wyniku, np. pomiaru masy 15 g i 15,00 g są one jednakowe z punktu widzenia zapisu matematycznego, lecz pewność drugiej z podanych wartości jest zdecydowanie większa. Co zatem wpływa na fakt takiego a nie innego zapisu wartości wyniku? Czym jest to spowodowane? To właśnie niepewność pomiaru determinuje taki a nie inny zapis wyniku. Jest ona konsekwencją jakości wykorzystywanego w celu wykonania pomiaru narzędzia, czyli zarówno urządzenia, za pomocą którego wykonywany jest pomiar (wagi, naczynia pomiarowego, pehametru, detektora itp.), procedury pomiarowej wykorzystywanej w trakcie otrzymywania wyniku, jak i osoby przeprowadzającej pomiar.

Każdy ze zmierzonych parametrów jest mierzony co najwyżej z taką wartością niepewności, na jaką pozwala zastosowany przyrząd pomiarowy. Inną wartością niepewności będzie obarczony pomiar objętości titrantu z wykorzystaniem biurety, za pomocą której najmniejsza objętość jaką można odmierzyć jest równa $0,1 \text{ cm}^3$, a inną, gdy zastosujemy biuretę o podziałce $0,01 \text{ cm}^3$.

Zdecydowana większość wyników analiz chemicznych jest otrzymywana na podstawie pomiarów wielkości, w oparciu o które obliczany jest wynik końcowy. I tak np.: w klasycznej analizie miareczkowej podawana jako wynik wartość stężenia jest obliczana w oparciu o pomiar objętości i/lub masy oraz wyznaczonego miana titrantu. Podawany wynik analizy jest zatem obarczony niepewnością złożoną z poszczególnych wartości niepewności dla wykorzystywanych w celu jego uzyskania pomiarów. Z tego to powodu niezbędnym jest „rozłożenie” każdej procedury pomiarowej na czynniki pierwsze w celu określenia każdego ze źródeł niepewności, jak i ich wartości. Niepewność to podstawowa właściwość każdego pomiaru, która występuje zawsze i na każdym etapie procedury pomiarowej. Na jej wartość składają się niepewności wszystkich pojedynczych etapów prowadzenia pomiaru. Pomiar jako całość może być co najwyżej tak pewny (posiadać taką niepewność) jak najmniej pewny (najbardziej niepewny) spośród poszczególnych jego etapów.

1.2. Podstawowe terminy i definicje

- wartość oczekiwana – wartość zgodna ze zdefiniowaną, często nazywana jest wartością rzeczywistą; jest to wartość, która może być uzyskana w wyniku doskonałego pomiaru;
- wartość oznaczona – wartość uzyskana w wyniku zastosowania danej procedury analitycznej; wynik pomiaru to najczęściej średnia arytmetyczna z uzyskanych wartości oznaczonych;
- dokładność pomiaru – stopień zgodności pomiędzy wynikiem pojedynczego pomiaru a wartością oczekiwaną;
- poprawność pomiaru – stopień zgodności pomiędzy wynikiem analizy (średnią) a wartością oczekiwaną;
- precyzja pomiaru – zgodność pomiędzy uzyskanymi niezależnymi pomiarami;
- niepewność pomiaru (*uncertainty*) – parametr związany z wynikiem pomiaru, który określa przedział wokół wartości średniej, w którym może (na założonym poziomie istotności) znaleźć się wartość oczekiwana;
- standardowa niepewność pomiaru (*standard uncertainty*) – $u(x_i)$ – niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe;
- złożona standardowa niepewność (*combined standard uncertainty*) – $u_c(y)$ – standardowa niepewność wyniku y pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności;
- rozszerzona niepewność (*expanded uncertainty*) – U – wielkość określająca przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim, przyjętym poziomie istotności (prawdopodobieństwa) oczekiwać wystąpienia wartości rzeczywistej;
- współczynnik rozszerzenia (*coverage factor*) – k – wartość liczbowa użyta do wymnożenia złożonej standardowej niepewności pomiaru w celu uzyskania rozszerzonej niepewności, wartość współczynnika zależy od przyjętego prawdopodobieństwa, najczęściej wybierana jest z przedziału 2-3 (np.: dla $P = 95\%$ wynosi 2).

Wyróżnić można dwie składowe wpływające na wartość niepewności: czynniki instrumentalno-odczynnikowe i czynniki osobowe.

- Czynniki instrumentalno-odczynnikowe – tu źródłem niepewności jest sprzęt, który jest do dyspozycji w laboratorium. Wartości niepewności przeważnie podane są w tym przypadku przez producenta w specyfikacji przyrządu. W przypadku urządzeń

pomiarowych z wyświetlaczem cyfrowym przyjmuje się wartość niepewności równą najmniejszej możliwej zmianie rejestrowanej przez urządzenie (zwykle dotyczy to ostatniej cyfry podanego wyniku). W przypadku urządzeń ze skalą pomiarową przyjmuje się, że wynik można odczytać z dokładnością do „połowy podziałki” – czyli jeśli np. biureta ma podziałkę co $0,1 \text{ cm}^3$, to odczyt poziomu cieczy będzie obarczony niepewnością równą $0,05 \text{ cm}^3$. Operator ma wpływ na wartość tej składowej niepewności – podczas wyboru urządzenia pomiarowego można wybrać bardziej precyzyjne przyrządy, ich cena będzie jednak wyższa.

- Czynniki osobowe - ich źródłem jest osoba wykonująca dany pomiar, a oszacować wartość tej składowej niepewności można na podstawie powtarzalności oznaczeń (czy też dokładniej jej braku). Dysponując nieograniczonymi środkami finansowymi nie jesteśmy jednak w stanie uniknąć zwiększenia budżetu niepewności o tę pochodzącą od osoby wykonującej dany pomiar czy oznaczenie. Wtedy zmagać zaczynamy się z problemami typu „Jaką niepewnością obarczony będzie wynik pomiaru, jeśli osad siarczanu wapniowego przemywamy stężonym roztworem amoniaku na drugim piętrze? Czy wartość tej niepewności zmieni się, jeżeli laborant będzie po drugim śniadaniu?”

Wyróżnia się dwa typy metod szacowania niepewności:

- metoda typu A – metoda szacowania niepewności oparta na pomiarach statystycznych (w oparciu o odchylenie standardowe wyliczone dla serii pomiarów);
- metoda typu B – metoda szacowania niepewności wykorzystująca inne metody niż statystyczne, np.:
 - wcześniejsze doświadczenia;
 - wcześniejsze wyniki podobnych badań;
 - dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanych instrumentów, stosowanych odczynników czy też np. naczyń pomiarowych;
 - wyniki zaczerpnięte z wcześniejszych raportów, np. dotyczące kalibracji;
 - niepewność obliczona na podstawie wyników badań materiału odniesienia.

Według Przewodnika: „Wyrażanie niepewności pomiaru” (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – GUM) sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego składa się z wielu etapów.

- Zdefiniowanie procedury pomiarowej i wielkości oznaczanej
 - Należy jasno zdefiniować wielkość, jaka nas interesuje w danym pomiarze, wraz z jej jednostką a także jasno określić wielkość obserwowaną oraz parametr poszukiwany (rezultat).

- Opracowanie modelu (najczęściej w postaci matematycznej) służącego do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów

Model matematyczny wiąże wynik analizy z wartościami obserwowanymi (pomiarowymi). Zależność ta ma postać:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.1)$$

gdzie:

y – wartość wyniku;

x_1, x_2, \dots, x_n – wartości pomiarowe.

- Nadanie wartości wszystkim możliwym parametrom mogącym mieć wpływ na wynik końcowy analizy wraz z określeniem dla każdego z nich wielkości standardowej niepewności

Każda z wielkości charakteryzuje się nazwą, jednostką, wartością, standardową niepewnością oraz ilością stopni swobody.

Metoda typu A szacowania niepewności – wartość niepewności standardowej jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej.

Metoda typu B szacowania niepewności – wartość ściśle związana z rozkładem prawdopodobieństwa jaki opisuje rozkład zmiennej.

Gdy np.: zmienna charakteryzuje się rozkładem jednostajnym (prostokątnym) – obliczona wartość niepewności standardowej wynosi: $\frac{a}{\sqrt{3}}$;

gdy zmienna charakteryzuje się rozkładem trójkątnym: $\frac{a}{\sqrt{6}}$.

W przypadku, gdy brak informacji jakim rozkładem charakteryzuje się zmienna, bezpieczniej jest przyjąć, że charakteryzuje się rozkładem jednostajnym.

- Zastosowanie prawa propagacji niepewności do obliczenia złożonej standardowej niepewności wyniku analizy

Dla danego modelu matematycznego, wiążącego wynik końcowy analizy z parametrami mierzonymi, obliczenie niepewności standardowej następuje na podstawie prawa propagacji, wg wzoru:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2 \quad (1.2)$$

gdy wartość wyniku analizy jest sumą lub różnicą wartości pomiarowych ($y = x_1 + x_2 + \dots + x_n$) wartość złożonej niepewności jest opisywana za pomocą równania

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots + u^2(x_n)} \quad (1.3)$$

Ponieważ bardzo często jest tak, że poszczególne wartości pomiarowe charakteryzują się różnymi jednostkami, wygodniej jest posługiwać się wartościami niepewności względnych. Niepewność względna jest opisywana za pomocą zależności:

$$u_r(x_i) = \frac{u(x_i)}{x_i} \quad (1.4)$$

W przypadku gdy wartość wyniku analizy jest ilorazem/iloczynem wartości pomiarowych:

$$y = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots}{x_3 \cdot \dots} \quad (1.5)$$

wartość złożonej niepewności względnej jest opisywana za pomocą równania:

$$u_r(y) = \sqrt{u_r^2(x_1) + u_r^2(x_2) + \dots + u_r^2(x_n)} \quad (1.6)$$

- Przedstawienie wyniku końcowego analizy w postaci wynik \pm rozszerzona niepewność (po zastosowaniu odpowiedniego współczynnika k)

Obliczona wg powyższego równania niepewność jest złożoną standardową niepewnością wyniku końcowego oznaczenia. W celu obliczenia wartości rozszerzonej niepewności należy niepewność standardową pomnożyć przez odpowiedni współczynnik rozszerzenia k .

Końcowy wynik analizy zawiera zatem:

- jasno zdefiniowaną procedurę pomiarową;
- określenie wartości oznaczanej wraz z jej jednostką;
- wynik wraz z rozszerzoną niepewnością ($y \pm U$ wraz z jednostkami dla y i dla U);
- współczynnik k , dla którego obliczono rozszerzoną niepewność.

1.3. Przykłady szacowania niepewności

Aby przybliżyć tok postępowania rozważmy kilka przykładów, w których oszacowana zostanie niepewność.

Przykład 1

Obliczyć standardowe niepewności związane z odmierzeniem $21,2 \text{ cm}^3$ za pomocą biurety 50 cm^3 z podziałką co $0,2 \text{ cm}^3$; oraz odważeniem na wadze analitycznej $0,2560 \text{ g}$ substancji (dokładność wskazań wagi wynosi $0,2 \text{ mg}$). Parametry te (objętość, masa) charakteryzują się rozkładem jednostajnym.

Aby odmierzyć odpowiednią objętość cieczy za pomocą biurety należy dwukrotnie odczytać poziom cieczy: pierwszy raz gdy ustawia się „zero” i drugi raz w punkcie końcowym. W związku z tym standardowa niepewność związana z odmierzeniem danej objętości będzie uwzględniała niepewności standardowe dwóch pomiarów odczytu poziomu cieczy w biurecie. Jak wspomniano wcześniej, jeżeli podziałka biurety to $0,2 \text{ cm}^3$, to niepewność będzie wynosić $0,1 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ cm}^3/2$. Standardowa niepewność pojedynczego odczytu poziomu cieczy wynosi zatem:

$$\frac{0,1 \text{ cm}^3}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ cm}^3$$

i dalej, standardowa niepewność związana z odmierzeniem określonej objętości wynosi

$$u(V_b) = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,082 \text{ cm}^3$$

Podobna sytuacja jest w przypadku niepewności związanej z odważaniem określonej masy na wadze. Najpierw należy zważyć naczynko, w którym będzie się odważało substancję, a następnie dokonać pomiaru masy naczynka z substancją. Zatem, aby uzyskać masę substancji należy dwa razy dokonać pomiaru masy. Każdy z wyników obarczony będzie niepewnością równą $0,0002 \text{ g}$, stąd standardowa niepewność związana z odważeniem określonej masy za pomocą wagi wynosi:

$$u(m) = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{0,0002}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00016 \text{ g}$$

Przykład 2

Sporządzano roztwór wzorcowy jonów NO_3^- poprzez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Stężenie roztworu podstawowego było podane przez producenta jako $1002 \pm 3 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$.

W celu otrzymania roztworu wzorcowego o stężeniu ok. $200 \mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3$ roztwór podstawowy rozcieńczono najpierw w stosunku 1:100 a następnie 1:50.

Na etapie rozcieńczania wykorzystywano pipety pojemności 1 cm^3 oraz kolby pomiarowe pojemności 100 cm^3 i 50 cm^3 .

Wartość stężenia końcowego analitu w roztworze wzorcowym można obliczyć wykorzystując następującą zależność:

$$c_{wz} = C_{podst} \cdot \left(\frac{V_{p1}}{V_{k1}} \right) \cdot \left(\frac{V_{p2}}{V_{k2}} \right) \cdot 1000$$

gdzie:

c_{wz} – stężenie otrzymanego roztworu wzorcowego [$\mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3$];

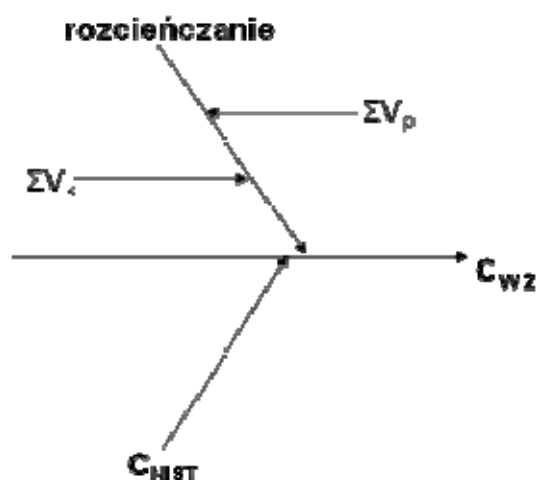
C_{podst} – certyfikowane stężenie roztworu podstawowego [$\text{mg NO}_3^-/\text{dm}^3$];

V_{p1}, V_{p2} – pojemności pipet wykorzystywanych w trakcie rozcieńczania [cm^3];

V_{k1}, V_{k2} – pojemności kolb wykorzystywanych w trakcie rozcieńczania [cm^3].

Obliczone zatem stężenie analitu w roztworze wzorcowym wynosi $c_{wz} = 200,4 \mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3$

Wpływ poszczególnych parametrów na wartość niepewności stężenia uzyskanego roztworu wzorcowego przedstawiono na Rysunku 1.1., za pomocą diagramu typu szkieletu rybiego (*ang. fish-bone diagram*), który nazywany jest od nazwiska japońskiego chemika i statystyka diagramem Ishikawy.



Rysunek 1.1. Wpływ wartości pomiarowych na wartość złożonej niepewności (dane do Przykładu 2)

W celu uproszczenia obliczeń pominięto wartości niepewności związane z temperaturą prowadzenia operacji rozcieńczania (różną od temperatury, w której kalibrowane były naczynia pomiarowe).

Podane przez producentów wartości poszczególnych parametrów były następujące:

$$C_{NIST} = 1002 \pm 3 \text{ [mg NO}_3^-/\text{dm}^3], V_{p1} = V_{p2} = 1 \pm 0,02 \text{ [cm}^3], V_{k1} = 100 \pm 0,2 \text{ [cm}^3] \text{ i } V_{k2} = 50 \pm 0,1 \text{ [cm}^3].$$

Każdy z parametrów charakteryzuje się rozkładem jednostajnym, stąd wartości poszczególnych niepewności standardowych obliczono stosując zależność:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Otrzymano następujące wartości standardowych niepewności: $u(C_{NIST}) = 1,73 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$, $u(V_{p1}) = u(V_{p2}) = 0,0115 \text{ cm}^3$, $u(V_{k1}) = 0,115 \text{ cm}^3$ i $u(V_{k2}) = 0,058 \text{ cm}^3$.

Wartość złożonej niepewności stężenia otrzymanego roztworu wzorcowego obliczono stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(c_{wz})}{c_{wz}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{NIST})}{C_{NIST}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{p1})}{V_{p1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{p2})}{V_{p2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{k1})}{V_{k1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{k2})}{V_{k2}}\right)^2}$$

po podstawieniu danych:

$$\frac{u(c_{wz})}{c_{wz}} = \sqrt{\left(\frac{1,73}{1002}\right)^2 + \left(\frac{0,0115}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0115}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,115}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,058}{50}\right)^2}$$

$$\frac{u(c_{wz})}{c_{wz}} = 0,0164 :$$

stąd:

$$u(c_{wz}) = 3,3 \text{ } \mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3$$

W celu obliczenia rozszerzonej niepewności (U) należy wartość złożonej niepewności $u(c_{wz})$ pomnożyć przez przyjętą wartość współczynnika rozszerzenia k . Jeśli $k = 2$ to $U = 6,6 \text{ } \mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3$.

Poprawnie zapisany wynik stężenia uzyskanego roztworu wzorcowego:

$$c_{wz} \pm U(k=2) = 200,4 \pm 6,6 \text{ [} \mu\text{g NO}_3^-/\text{dm}^3]$$

Wartość niepewności zapisuje się z podaniem **tylko 2 cyfr znaczących**, a wartość wyniku **z taką samą liczbą miejsc dziesiętnych jak wartość niepewności**.

W tym momencie staliśmy się producentem roztworu. Jeżeli następnie będziemy tego roztworu używać do sporządzenia kolejnego roztworu i w efekcie będziemy szacować niepewność, to dla użytego roztworu rozszerzona niepewność jest już oszacowana i można z niej skorzystać. Nie trzeba liczyć wszystkiego od początku, od roztworów podstawowych przez wszystkie rozcieńczenia.

Przykład 3

Sporządzono roztwór EDTA o stężeniu ok. $0,05 \text{ mol/dm}^3$ odważając na wadze analitycznej $18,6050 \text{ g}$ dwuwodnego wersenianu disodowego ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i rozpuszczając go w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 .

Dokładne miano otrzymanego roztworu można policzyć ze wzoru:

$$C_{EDTA} = \frac{m_{EDTA}}{V_k} \cdot \frac{1}{M_{EDTA}} \cdot 1000$$

gdzie:

C_{EDTA} – stężenie otrzymanego roztworu wzorcowego [moli EDTA/dm^3];

m_{EDTA} – masa odważki soli $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g];

M_{EDTA} – masa molowa soli $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g/mol];

V_k – pojemności kolby wykorzystanej do sporządzenia roztworu [cm^3].

Obliczone stężenie otrzymanego roztworu wynosi:

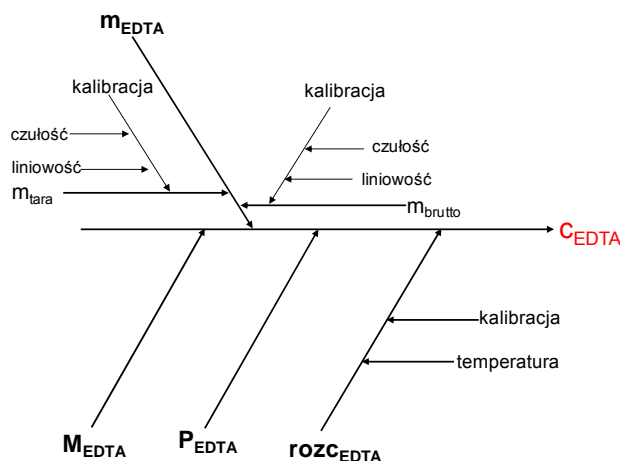
$$C_{EDTA} = 0,0499816 \text{ mol/dm}^3$$

Należy teraz oszacować niepewność, z jaką powyższe stężenie zostało wyznaczone. W tym celu konieczne jest uwzględnienie wszystkich składowych niepewności co przedstawiono w postaci diagramu Ishikawy na Rysunku 1.2.

Podane przez producentów wartości poszczególnych parametrów były następujące: czystość wersenianu - $P_{EDTA} = 99,99 \pm 0,01$ [%], $V_k = 1000 \pm 0,8$ [cm^3].

Wartość złożonej niepewności stężenia otrzymanego roztworu wzorcowego obliczono stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(c_{EDTA})}{c_{EDTA}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{EDTA})}{m_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{EDTA})}{P_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_k)}{V_k}\right)^2}$$



Rysunek 1.2. Wpływ wartości pomiarowych na wartość złożonej niepewności (dane do Przykładu 3)

Standardowa niepewność wyznaczenia masy:

$$\frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058 \text{ g}$$

$$u(m_{EDTA}) = \sqrt{2 \cdot (0,000058)^2} = 0,000082 \text{ g}$$

Standardowa niepewność stopnia czystości EDTA:

$$u(P_{EDTA}) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058 \%$$

Niepewność związaną z wyznaczeniem masy molowej substancji znaleźć można w kalendarzach publikowanych i uaktualnianych co kilka lat przez IUPAC. Wartości mas atomowych, niepewności ich wyznaczenia oraz obliczonych standardowych niepewności zestawiono w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Wartości mas atomowych, niepewności ich wyznaczenia oraz obliczonych standardowych niepewności dla poszczególnych pierwiastków

Pierwiastek	Masa atomowa	Niepewność	Standardowa niepewność
C	12,0107	0,0008	0,00046
H	1,00794	0,00007	0,00004
N	14,0067	0,0002	0,00012
Na	22,98976928	0,00000002	0,000000012
O	15,9994	0,0003	0,00017

Obliczona wartość złożonej niepewności wyznaczenia masy molowej $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 \cdot H_2O$ wynosi:

$$u(M_{C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O}) = \sqrt{(10 \cdot 0,00046)^2 + (18 \cdot 0,00004)^2 + (2 \cdot 0,00012)^2 + (2 \cdot 0,000000012)^2 + (10 \cdot 0,00017)^2} = 0,00496 \quad [g/mol]$$

W przypadku złożonej standardowej niepewności wyznaczenia masy molowej najpierw sumuje się standardowe niepewności dla atomów danego pierwiastka, a dopiero potem propaguje niepewności dla różnych pierwiastków.

Standardowa niepewność odmierzenia objętości w kolbie pomiarowej:

$$u(V_k) = \frac{0,8}{\sqrt{3}} = 0,46 \text{ cm}^3$$

Względna złożona niepewność wyznaczenia stężenia (po podstawieniu wartości):

$$\frac{u(c_{EDTA})}{c_{EDTA}} = \sqrt{1,9 \times 10^{-11} + 3,4 \times 10^{-9} + 1,8 \times 10^{-10} + 2,1 \times 10^{-7}}$$

$$\frac{u(c_{EDTA})}{c_{EDTA}} = 0,00046$$

Rozszerzona niepewność:

$$U = k \cdot u(c_{EDTA}) = 2 \cdot 0,00046 \cdot 0,0499816 = 0,000046 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Ostateczny wynik zapisany w sposób poprawny:

$$c_{EDTA} \pm U(k=2) = 0,049982 \pm 0,000046 \text{ [mol} / \text{dm}^3]$$

Przykład 4

Nastawiono miano roztworu manganianu (VII) potasu na szczawian sodu. Na wadze analitycznej odważono, z dokładnością 0,0001 g, ok. 0,2 g $Na_2C_2O_4$, odważkę rozpuszczono w około 70 cm^3 wody destylowanej, następnie zakwaszono roztwór 25 cm^3 H_2SO_4 o stężeniu 2 mol/dm^3 i całość ogrzano do ok. 80 °C. Roztwór $KMnO_4$ przygotowano w kolbie pojemności 250 cm^3 . Miano tak uzyskanego roztworu oznaczano z wykorzystaniem techniki miareczkowania redoksymetrycznego, z wykorzystaniem biurety pojemności 50 cm^3 .

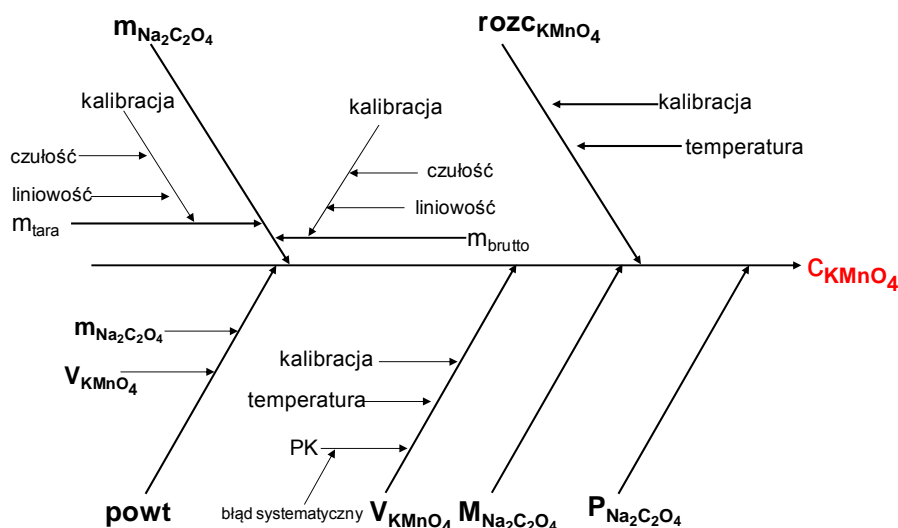
Wynik pomiaru był średnią z pięciu oznaczeń.

W celu oszacowania rozszerzonej niepewności należy obliczyć kolejne niepewności składające się na całkowity budżet niepewności pomiaru wynikające z:

- użycia pipety jednomiarowej;
- rozcieńczenia w kolbie pomiarowej;

- użycia wagi do odważenia $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- odczytu objętości zużytego titrantu w PK miareczkowania i braku powtarzalności pomiarów.

Wpływ poszczególnych wartości mierzonych na wartość złożonej niepewności wyniku oznaczenia przedstawiono w postaci diagramu Ishikawy na Rysunku 1.3.



Rysunek 1.3. Wpływ wartości pomiarowych na wartość złożonej niepewności (dane do Przykładu 4)

Stężenie otrzymanego roztworu KMnO_4 obliczono w oparciu o zależność:

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \cdot 1000 \cdot m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot P_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \text{rozcz} \cdot \text{powt}}{5 \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

gdzie:

$$\text{rozcz} = \frac{250}{V_k}$$

$$\text{powt} = 1$$

Wartość względnej złożonej niepewności stężenia otrzymanego roztworu KMnO_4 obliczono stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(c_{KMnO_4})}{c_{KMnO_4}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{Na_2C_2O_4})}{m_{Na_2C_2O_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{KMnO_4})}{V_{KMnO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{Na_2C_2O_4})}{P_{Na_2C_2O_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Na_2C_2O_4})}{M_{Na_2C_2O_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_k)}{V_k}\right)^2 + u(powt)^2}$$

Standardowa niepewność wyznaczenia masy:

$$\frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058 \text{ g}$$

$$u(m_{Na_2C_2O_4}) = \sqrt{2 \cdot (0,000058)^2} = 0,000082 \text{ g}$$

Standardowa niepewność odmierzenia objętości za pomocą biurety:

$$\frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,029 \text{ cm}^3$$

$$u(V_{KMnO_4}) = \sqrt{2 \cdot (0,029)^2} = 0,041 \text{ cm}^3$$

Jeśli uwzględnić różnicę temperatury pomiędzy tą, w której były kalibrowane przyrządy a tą, w której były wykonywane pomiary o 4 °C, to, przy założeniu że objętość cieczy równa jest 25 cm³ i uwzględniając zmianę objętości wody (współczynnik rozszerzalności cieplnej wody wynosi 2,1×10⁻⁴ ml·°C⁻¹), to obliczona wartość niepewności związana z różnicą temperatury w laboratorium w stosunku do temperatury kalibracji naczyń pomiarowych wynosi:

$$\frac{(25 \cdot 4 \cdot 2,1 \times 10^{-4})}{\sqrt{3}} = 0,012 \text{ cm}^3$$

Uwzględniając tę wartość w wartości złożonej niepewności odmierzenia objętości za pomocą biurety (stosując prawo propagacji niepewności) otrzymujemy:

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{2 \cdot (0,029)^2 + (0,012)^2} = 0,043 \text{ cm}^3$$

Jest to nieznaczna zmiana wartości niepewności, możliwa do pominięcia (dla przedziału temperatur 16-24 °C).

Czystość Na₂C₂O₄ podana przez producenta to 99,99 ± 0,01 [%], a obliczona wartość niepewności standardowej (rozkład jednostajny) wynosi:

$$u(P_{Na_2C_2O_4}) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058 \%$$

Wartości mas atomowych, niepewności ich wyznaczenia oraz obliczonych standardowych niepewności zestawiono w Tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Wartości mas atomowych, niepewności ich wyznaczenia oraz obliczonych standardowych niepewności dla poszczególnych pierwiastków

Pierwiastek	Masa atomowa	Niepewność	Standardowa niepewność
Na	22,98976928	0,00000002	0,000000012
C	12,0107	0,0008	0,00046
O	15,9994	0,0003	0,00017

Obliczona wartość złożonej niepewności wyznaczenia masy molowej $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi:

$$u(M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) = \sqrt{(2 \cdot 0,00000012)^2 + (2 \cdot 0,00046)^2 + (4 \cdot 0,00017)^2} = 0,0011 \text{ g/mol}$$

Standardowa niepewność odmierzenia objętości w kolbie pomiarowej:

$$u(V_k) = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,23 \text{ cm}^3$$

Pozostała do oszacowania niepewność związana z powtarzalnością wyników.

Wykonano 5 niezależnych oznaczeń uzyskując następujące wyniki:

0,1554, 0,1584, 0,1571, 0,1563, 0,1592 [mol/dm^3].

Obliczona wartość średnia wynosi $0,15728 \text{ mol/dm}^3$, a wartość odchylenia standardowego: $s = 0,00154 \text{ mol/dm}^3$.

Obliczona z kolei wartość względnego odchylenia standardowego (Relative Standard Deviation) $RSD = 0,00978$.

Standardową niepewność związaną z powtarzalnością otrzymanych wyników obliczono w oparciu o zależność:

$$u(\text{powt}) = \frac{RSD}{\sqrt{n}}$$

gdzie: n – liczba powtórzeń

$$u(\text{powt}) = \frac{0,00978}{\sqrt{5}} = 0,00438$$

Względna złożona niepewność wyznaczenia stężenia wynosi więc:

$$\frac{u(c_{\text{KMnO}_4})}{c_{\text{KMnO}_4}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4})}{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{KMnO}_4})}{V_{\text{KMnO}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4})}{P_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4})}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_k)}{V_k}\right)^2 + u(\text{powt})^2}$$

Po podstawieniu wartości:

$$\frac{u(c_{KMnO_4})}{c_{KMnO_4}} = \sqrt{1,7 \times 10^{-7} + 1,2 \times 10^{-6} + 3,4 \times 10^{-9} + 7,3 \times 10^{-11} + 8,5 \times 10^{-7} + 1,9 \times 10^{-5}}$$

Ponieważ udziały w budżecie niepewności wartości związanych z wyznaczeniem czystości szczawianu sodu oraz jego masy molowej są znikome, można je zaniedbać.

Zauważyć można również, że największy udział w budżecie niepewności wnosi czynnik ludzki.

Licząc dalej:

$$\frac{u(c_{KMnO_4})}{c_{KMnO_4}} = 0,0044$$

Rozszerzona niepewność:

$$U = k \cdot u(c_{KMnO_4}) = 2 \cdot 0,0044 \cdot 0,15728 = 0,0014 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

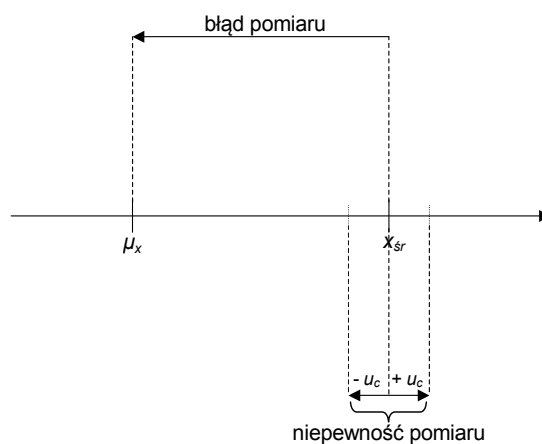
Ostateczny wynik przedstawiony w poprawnej formie:

$$c_{KMnO_4} \pm U(k = 2) = 0,1573 \pm 0,0014 \text{ [mol} / \text{dm}^3]$$

W tym miejscu należy jasno uwypuklić różnice pomiędzy błędem pomiaru a złożoną niepewnością. Błąd to różnica pomiędzy wartością oznaczoną a oczekiwaną, natomiast określona złożona niepewność to zakres przedziału, w którym wartość oczekiwana może się z danym prawdopodobieństwem znaleźć.

Wartość złożonej niepewności nie może zatem służyć do skorygowania uzyskanego wyniku pomiaru.

Schematycznie różnicę między niepewnością a błędem przedstawiono na Rysunku 1.4.



Rysunek 1.4. Różnica między niepewnością pomiaru a błędem pomiaru

Wiedząc i pamiętając, że niepewność pomiaru i błąd pomiaru to dwie różne rzeczy, należy również pamiętać, że przy zaokrągłaniu wartości rozszerzonej niepewności i wyniku pomiaru stosuje się zwykle zasady zaokrąglenia (czyli to co powyżej 5 w górę, co poniżej – w dół, a jeśli równo 5, to do najbliższej cyfry parzystej). Przykłady poprawnego zaokrąglenia i zapisywania wyniku pomiaru przedstawiono w Tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Przykłady poprawnego zaokrąglenia i podawania wyniku wraz z rozszerzoną niepewnością

X	U(k=2)	$x \pm U(k=2)$
354,52 mg	13,34 mg	(355 ± 13) mg
21,853 g	1,65 g	$21,9 \pm 1,6$ [g]
1374,2 mmol	121,1 mmol	$(13,7 \cdot 10^2 \pm 1,2 \cdot 10^2)$ mmol
41,76 ml	0,86501 ml	$41,76 \text{ ml} \pm 0,87 \text{ ml}$
3,656 mg	0,987 mg	$3,66 \pm 0,99$ [mg]
3,656 mg	0,997 mg	$3,7 \pm 1,0$ [mg]
$2835,78 \text{ mmol/dm}^3$	$178,87 \text{ mmol/dm}^3$	$28,4 \cdot 10^2 \pm 1,8 \cdot 10^2$ [mmol/dm ³]
123,45 g	2,35 g	$123,4 \text{ g} \pm 2,4 \text{ g}$

W przypadku zaokrąglenia, np. $U = 121,1$ do dwóch cyfr znaczących, rezultat należy zapisać unikając zer określających rząd wielkości za wartością (czyli tu: 120), ponieważ te zera również mogą być uważane za cyfry znaczące. Stosuje się w takim przypadku notację wykładniczą, co pokazane zostało na powyższych przykładach.

1.4. Zadania

- 1.4.1. Oblicz standardową niepewność związaną z odmierzeniem $35,4 \text{ cm}^3$ roztworu za pomocą biurety pojemności 50 cm^3 z podziałką co $0,1 \text{ cm}^3$, jeżeli uwzględni się rozkład jednostajny parametru (objętość).
- 1.4.2. Oblicz standardową niepewność związaną z odmierzeniem $0,225 \text{ cm}^3$ roztworu za pomocą biurety pojemności 1 cm^3 z podziałką co $0,001 \text{ cm}^3$, uwzględniając rozkład jednostajny parametru (objętość).
- 1.4.3. Odmierzono $51,3 \text{ cm}^3$ titrantu za pomocą biurety pojemności 100 cm^3 z podziałką co $0,2 \text{ cm}^3$. Oblicz standardową niepewność odmierzenia tej objętości.

- 1.4.4. Jeżeli dla stosowanej kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 podano w specyfikacji niepewność wyznaczenia jej objętości jako $1000 \pm 0,98 \text{ [cm}^3\text{]}$, a parametr ten charakteryzuje się rozkładem jednostajnym, to jaka jest standardowa niepewność wynikająca z zastosowania tej kolby?
- 1.4.5. Oblicz standardową niepewność odważenia $0,3514 \text{ g}$ substancji za pomocą wagi analitycznej, dla której podana przez producenta wartość liniowości wynosi $0,002 \text{ g}$, uwzględniając rozkład jednostajny parametru (masy). Oblicz wartość rozszerzonej niepewności dla $P = 95 \%$ i zapisz poprawnie wynik oznaczenia masy.
- 1.4.6. Producent podał w specyfikacji pewnej substancji czystość równą $98,5 \pm 0,5 \text{ [%]}$. Oblicz standardową niepewność wynikającą z zastosowania tej substancji, jeżeli parametr ten (czystość) charakteryzuje się rozkładem jednostajnym.
- 1.4.7. Oblicz standardową niepewność odważenia $8,3 \text{ mg}$ substancji za pomocą wagi analitycznej, dla której podana przez producenta wartość liniowości wynosi $0,05 \text{ mg}$, uwzględniając rozkład jednostajny parametru (masy).
- 1.4.8. Oblicz złożoną standardową niepewność oznaczenia stężenia HCl , jeżeli wartość względnej złożonej standardowej niepewności wynosi $0,026$ a stężenie kwasu jest równe $0,05411 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz także wartość rozszerzonej niepewności i podaj poprawny zapis wyniku oznaczenia.
- 1.4.9. Jeżeli wartość rozszerzonej niepewności wyznaczenia stężenia NaOH wynosi $0,086 \text{ mol/dm}^3$ i wartość ta została wyznaczona dla $k = 2$, a oznaczone stężenie zasady jest równe $0,912 \text{ mol/dm}^3$ to jaka jest wartość złożonej standardowej niepewności wyznaczenia tego stężenia? Oblicz wartość względnej złożonej niepewności i podaj ją w procentach.
- 1.4.10. Wyznaczono wartość złożonej standardowej niepewności stężenia HCl jako $0,0031 \text{ mol/dm}^3$. Jaka wartość przyjmie rozszerzona niepewność dla $P = 95 \%$? Podaj zapis wyniku oznaczenia jeżeli obliczona wartość średnia stężenia HCl wynosi $0,010043 \text{ mol/dm}^3$.
- 1.4.11. Dla pomiaru masy $m = 184,62 \text{ mg}$ wyznaczono wartość względnej złożonej standardowej niepewności jako $0,52 \%$. Jaka wartość przyjmie rozszerzona niepewność dla $P = 95 \%$?

2. Analiza miareczkowa

Analiza miareczkowa nazywana jest także analizą wolumetryczną, objętościową czy, po prostu, miareczkowaniem i jest działem analizy ilościowej, której podstawą jest **miareczkowanie**. Polega ono na dodawaniu titrantu do roztworu zawierającego jeden lub więcej oznaczanych składników (analit/y) oraz wskaźnik. Roztwór titrantu dodaje się z biurety stopniowo, małymi porcjami (miarami), stąd nazwa — analiza miareczkowa. **Titrant** to roztwór odczynnika o ściśle określonym stężeniu, czyli mianie. **Analit** jest to substancja, której stężenie (zawartość) należy oznaczyć.

Wskaźnik to substancja pozwalająca na ustalenie punktu końcowego miareczkowania.

Wśród metod analizy miareczkowej, w zależności od rodzaju wykorzystywanej reakcji chemicznej, wyróżnić można:

- alkacymetrię – wykorzystuje się reakcje wymiany protonów,
- miareczkowanie strąceniowe (precypitometrię), wykorzystujące reakcje podwójnej wymiany jonów z wytworzeniem trudno rozpuszczalnego osadu,
- redoksometrię - wykorzystanie reakcji wymiany elektronów,
- kompleksometrię, wykorzystującą reakcje wymiany ligandów.

Biorąc pod uwagę sposób przeprowadzenia oznaczenia, techniki miareczkowe można podzielić na:

- miareczkowanie **bezpośrednie**, które polega na bezpośredniej reakcji analitu z titrantem; w miareczkowaniu tym używa się jednego roztworu mianowanego – titrantu; podstawą obliczeń jest w tym przypadku stechiometria reakcji analitu z titrantem;
- miareczkowanie **pośrednie**, w którym analit nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz przy pośrednim udziale innej substancji; polega ono na dobraniu takiej substancji trzeciej, która reagując stechiometrycznie i ilościowo z oznaczanym składnikiem tworzy nowy związek, reagujący następnie stechiometrycznie z titrantem; podstawą obliczeń jest zatem stechiometria reakcji powstałego z analitu nowego związku z titrantem;
- miareczkowanie **odwrotne**, w którym odmiareczkowany jest nadmiar titrantu; jest ono szczególnym rodzajem miareczkowania pośredniego i polega na tym, że do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego (Titrantu 1) w nadmiarze, a następnie nadmiar tego odczynnika odmiareczkuje się innym

odpowiednio dobranym roztworem mianowanym (Titrantem 2); potrzebne są więc dwa roztwory mianowane; miareczkowanie odwrotne stosuje się w przypadku wolno przebiegających reakcji lub gdy trudno jest dobrać odpowiedni wskaźnik do miareczkowania bezpośredniego; podstawą obliczeń są w tym przypadku stechiometrie reakcji analitu z Titrantem 1 i nadmiaru Titrantu 1 z Titrantem 2.

Warunkiem zastosowania technik miareczkowych jest wykorzystanie reakcji chemicznych, które charakteryzują się:

- ilościowym, stechiometrycznie jednoznacznym przebiegiem,
- szybkim przebiegiem,
- trwałością substratów i produktów reakcji w środowisku roztworu,
- znanym sposobem wyznaczania (uchwycenia) punktu końcowego PK miareczkowania, leżącego w wymaganej bliskości punktu równoważności PR miareczkowania.

Mianowanie, czyli nastawianie miana - postępowanie mające na celu wyznaczenie miana roztworu do miareczkowania.

Miano titrantu ustawia się:

- bezpośrednio z wykorzystaniem odważek substancji podstawowych lub
- pośrednio z wykorzystaniem innego mianowanego roztworu (titrantu), który spełnia wówczas rolę substancji odniesienia.

Jeżeli substancja, której roztwór wzorcowy (mianowany) chcemy sporządzić, jest wystarczająco czysta i trwała (tzn. spełnia wymagania stawiane substancjom podstawowym), wówczas miano roztworu „nastawiamy” przez odważenie odpowiedniej porcji tej substancji na wadze analitycznej, ilościowe przeniesienie jej do kolby pomiarowej, rozpuszczenie w wodzie i dopełnienie do żądanej objętości. Wyznaczone w ten sposób miano nazywa się **bezwzględny**.

Substancja, aby mogła być zastosowana jako substancja podstawowa, musi spełnić następujące wymagania:

- charakteryzować się jednorodnością i znanym składem chemicznym,
- dostatecznie szybko, ilościowo i stechiometrycznie jednoznacznie reagować z analitem w warunkach miareczkowania,
- być substancją stałą i trwałą w warunkach ważenia (niehigroskopijną, nielotną, niereagującą z tlenem powietrza itp.),
- być dogodną do ewentualnego oczyszczenia i/lub wysuszenia,

- mieć wysoki stopień czystości (zazwyczaj 99,99 %), co pozwala wyznaczyć miano z dokładnością do czterech cyfr znaczących,
- pozwalać na łatwy do wyznaczenia z dostateczną dokładnością moment końca ilościowego miareczkowania,
- posiadać dużą masę molową,
- charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością w wodzie,
- być uniwersalną, tj. pozwalać na jej wykorzystania jako wzorca w różnych działach analizy miareczkowej.

Jeżeli substancja, której roztwór wzorcowy (mianowany) chcemy sporządzić, nie ma odpowiedniego stopnia czystości lub jest higroskopijna, czy też po rozpuszczeniu roztwór zmienia stężenie, wówczas odważamy tę substancję na wadze technicznej i sporządzamy jej roztwór o stężeniu przybliżonym.

Roztwór ten mianujemy zaraz po sporządzeniu lub po odstaniu przez odpowiedni okres czasu potrzebny do ustalenia się stężenia. Mianowanie roztworu polega na kilkakrotnym zmiareczkowaniu tym roztworem porcji odpowiedniej substancji podstawowej. Miano roztworu wzorcowego wyznaczone przez zmiareczkowanie substancji wzorcowej tylko wtedy jest bezwzględne, gdy punkt końcowy miareczkowania pokrywa się w granicach błędu doświadczalnego z punktem równoważności. Nie zawsze tak bywa. Miano wyznaczone wtedy nazywamy **roboczym** i jest ono obarczone błędem systematycznym, związanym z daną metodą oznaczenia miareczkowego.

Punkt miareczkowania (objętość titrantu), który odpowiada (teoretycznie) stechiometrycznemu przereagowaniu oznaczanego składnika z dodawanym titrantem nazywa się **punktem równoważności** miareczkowania (PR).

Zakończenie miareczkowania dokładnie w punkcie równoważności jest praktycznie niemożliwe, dlatego należy tak przeprowadzić pomiar, aby wyznaczony **punkt końcowy** miareczkowania (PK) był jak najbliżej wartości teoretycznej (PR).

Graficznym obrazem przebiegu miareczkowania jest **krzywa miareczkowania** przedstawiana jako zależność (układ liniowo – logarytmiczny):

$$pC_x = -\log C_x = F(V_t) \text{ lub } G(f) \quad (2.1)$$

gdzie:

C_x - stężenie analitu lub titrantu w roztworze w trakcie miareczkowania,

V_t - objętość dodanego titrantu,

f - ułamek zmiareczkowania.

Ułamek zmiareczkowania to stosunek liczby moli titrantu do liczby moli analitu w roztworze w trakcie miareczkowania:

$$f = \frac{c_t \cdot V_t}{c_0 \cdot V_0} \quad (2.2)$$

gdzie:

c_0 - stężenie początkowe analitu w roztworze,

c_t - stężenie titrantu w roztworze, którym przeprowadza się miareczkowanie,

V_0 – początkowa objętość analitu,

V_t - objętość dodanego titrantu.

W przypadku, gdy reakcja analitu z titrantem przebiega w stosunku molowym innym niż 1 do 1 w równaniu (2) należy dodatkowo uwzględnić współczynniki stechiometryczne reakcji:

$$f = \frac{\frac{I}{m_t} \cdot c_t \cdot V_t}{\frac{I}{m_0} \cdot c_0 \cdot V_0} \quad (2.3)$$

gdzie:

m_0 – współczynnik stechiometryczny równania reakcji chemicznej dla analitu,

m_t – współczynnik stechiometryczny równania reakcji chemicznej dla titrantu.

Istnieją różne sposoby pozwalające na ustalenie punktu końcowego miareczkowania:

- wizualne,
- instrumentalne (potencjometryczne, konduktometryczne, spektrofotometryczne, amperometryczne),
- w oparciu o krzywą miareczkowania.

Wśród wskaźników wizualnych wyróżnić można wskaźniki jednobarwne i wielobarwne. Wybór wskaźnika jest uwarunkowany zakresem jego zmiany barwy. Najbardziej optymalnym rozwiązaniem jest taki wybór wskaźnika, aby zakres zmiany jego barwy obejmował punkt równoważności. Gdy nie ma takiej możliwości należy dokonać wyboru biorąc pod uwagę wielkość możliwego do popełnienia w trakcie miareczkowania błędu (powinien być jak najmniejszy). Należy dodać, że w przypadku, gdy istnieje możliwość wyboru między wskaźnikiem jedno- i wielobarwnym powinno się wybrać wskaźnik jednobarwny (łatwiejsza do zaobserwowania zmiana barwy).

Błąd miareczkowania (względny) jest definiowany jako stosunek różnicy między liczbą moli dodanego titrantu w punkcie końcowym i w punkcie równoważności do liczby moli dodanego titrantu w PR:

$$BM = \frac{n_{PK} - n_{PR}}{n_{PR}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Uwzględniając Równanie 2.3 możemy Równanie 2.4 przekształcić do postaci:

$$BM = \left(\frac{\frac{I}{n_t} \cdot c_t \cdot V_t}{\frac{I}{n_0} \cdot c_0 \cdot V_0} - 1 \right) \cdot 100\% = (f - 1) \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Z analizy Równania 2.5 wynika, że w przypadku niedomiareczkowania BM przyjmuje wartość ujemną, natomiast w przypadku przemiareczkowania dodatnią.

3. Alkacymetria

3.1. Wstęp

Alkacymetria obejmuje **alkalimetrię**, tj. oznaczanie w roztworze zawartości kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasady, oraz **acydymetrię**, tj. oznaczanie zawartych w badanym roztworze zasad za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu. Metody alkalimetryczne i acydymetryczne nazywa się też metodami zobojętniania. Metody alkacymetryczne stosuje się powszechnie do oznaczania kwasów i zasad, zarówno nieorganicznych jak i organicznych. Metody te cechuje szybkość i prostota wykonania.

W praktyce w alkacymetrii wyróżnia się trzy typy miareczkowania: miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad, miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad oraz miareczkowanie mieszanin kwasów (zasad) o różnej mocy. Oczywiście, we wszystkich przypadkach przyjmuje się, że odczynnikiem miareczkującym (titrantem) jest albo roztwór mocnej zasady, albo mocnego kwasu (w praktyce analitycznej nie stosuje się miareczkowania roztworami słabych kwasów lub słabych zasad). Podstawą obliczania wyników analizy miareczkowej jest znajomość dokładnego stężenia titrantu, wyrażonego w mol/dm^3 , i jego objętości zużytej w miareczkowaniu.

3.2. Krzywa miareczkowania

Krzywa miareczkowania jest graficznym przedstawieniem przebiegu miareczkowania. Znajomość krzywych miareczkowania pozwala na przewidywanie przebiegu miareczkowań, dobór metod wyznaczania PR itp. Można wyróżnić 5 przypadków miareczkowania alkacymetrycznego:

- mocny kwas mocną zasadą – alkalimetria;
- mocną zasadą mocnym kwasem –acydymetrią;
- słaby kwas mocną zasadą - alkalimetria;
- słaba zasada mocnym kwasem - acydymetrią;
- słaby kwas słabą zasadą i odwrotnie.

Przypadek 5 praktycznie nie zachodzi, bowiem analityk mogąc wybrać odpowiedni titrant zawsze wybierze mocny kwas lub zasadę co pozwala na osiągnięcie bardziej miarodajnych wyników.

3.2.1. Równanie ogólne

Przypadek 3 (Tabela 3.1.)

Słaby kwas (HA) mocna zasada (BOH)

$$[B^+] = \frac{c_B \cdot V_t}{V_o + V_t} \quad [A^-] = \frac{K_A \cdot [HA]}{[H_3O^+]} \text{ z dysocjacji kwasu}$$

Bilans masy

$$[A^-] + [HA] = \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t}$$

$$[A^-] = \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} - \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{K_A}$$

$$[A^-] \cdot \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A} \right) = \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t}$$

$$[A^-] = \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \cdot \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t}$$

$$\frac{c_B \cdot V_t}{V_o + V_t} + [H_3O^+] = [OH^-] + \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \cdot \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t}$$

$$\frac{1}{V_o + V_t} \cdot (c_B \cdot V_t - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \cdot c_{HA} \cdot V_o) = \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$\frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} = \alpha$$

α - stopień dysocjacji kwasu

gdym $\alpha = 1$ mamy przypadek 1 (mocny kwas)

Przypadek 1 (Tabela 3.1.)

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot (f - 1) = \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

f = 0

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

$f = 0 \rightarrow V_t = 0$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0} \cdot (-1) = -[H_3O^+] \quad -\log[H_3O^+] = pH$$

$$[H_3O^+] = c_{HA}$$

0 < f < 1

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ (nieprawdziwe dla f zbliżonych do 1)

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f - 1) = -[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f)$$

f = 1 $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \quad pH = 7$$

$$[H_3O^+]^2 = K_w$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

f > 1

Założenia: $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ (nieprawdziwe dla f zbliżonych do 1)

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f - 1) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Przypadek 3 (Tabela 3.1.)

f = 0

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$; $[H_3O^+] \gg K_A$ (dla słabych kwasów)

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot \left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = \frac{K_w}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$c_{HA} \cdot \left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = -[H_3O^+]$$

$$K_A \cdot c_{HA} = [H_3O^+] \cdot (K_A + [H_3O^+])$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_A \cdot [H_3O^+] - K_A \cdot c_{HA} = 0 \quad (\text{gdy nie spełnione jest założenie: } [H_3O^+] \gg K_A)$$

$$0 < f < 1$$

$$\text{Założenia: } [OH^-] - [H_3O^+] \ll \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t}$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

$$\left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = 0$$

$$\frac{K_W}{[H_3O^+]} \cdot \left(f - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = 0$$

$$f \cdot K_A + f \cdot [H_3O^+] = K_A$$

$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{1-f}{f}$$

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że we wzorze tym nie występuje bezpośrednio ani objętość ani stężenie roztworu miareczkowanego i że wobec tego zmiana pH w trakcie miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą nie zależy od stężenia początkowego i od rozcieńczenia.

$$f = 1$$

$$\text{Założenia: } [H_3O^+] \ll [OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]}; [H_3O^+] \ll K_A$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(1 - \frac{K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(\frac{K_A + [H_3O^+] - K_A}{K_A + [H_3O^+]} \right) = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(\frac{[H_3O^+]}{K_A} \right) = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_A \cdot (V_o + V_t)}{c_{HA} \cdot V_o}}$$

$$f > 1$$

$$\text{Założenia: } [H_3O^+] \ll [OH^-]; [H_3O^+] \ll K_A$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f - 1) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Przypadek 2 (Tabela 3.1.)

$$\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot \left(\frac{K_B}{[OH^-] + K_B} - f \right) = \frac{K_w}{[H_3O^+]} - [H_3O^+] \cdot \frac{|K_B|}{[OH^-] + K_B} = \alpha \quad \alpha=1$$

f = 0

Założenia: $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

$$\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$c_B = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = [OH^-]$$

$$pH = pK_w + \lg c_B$$

0 < f < 1

Założenia: $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f) = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = [OH^-]$$

$$pH = pK_w + \lg \left[\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f) \right]$$

f = 1

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} \quad pH = 7$$

f > 1

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f) = [H_3O^+]$$

$$\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f - 1) = [H_3O^+]$$

Przypadek 4 (Tabela 3.1.)

$$\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot \left(\frac{K_B}{[OH^-] + K_B} - f \right) = \frac{K_w}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

f = 0

Założenia: $[OH^-] \gg [H_3O^+]$; $c_B \gg K_B$

$$[OH^-] \gg K_B$$

$$[H_3O^+] \ll K_a$$

$$f = 0 \rightarrow V = 0$$

$$c_B \cdot \left(\frac{K_B}{[OH^-] + K_B} \right) = OH^-$$

$$c_B \cdot K_B = \left[\frac{K_w}{[H_3O^+]} \right]^2$$

$$pH = pK_w + \frac{1}{2} \lg c_B - \frac{1}{2} pK_B$$

0 < f < 1

Założenia: $[OH^-] - [H_3O^+] \ll \frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t}$

$$\frac{c_B \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot \left(\frac{K_B}{OH^- + K_B} - f \right) = 0$$

$$\frac{K_B}{OH^- + K_B} - f = 0$$

$$\frac{K_B}{OH^- + K_B} = f$$

$$pH = pK_w - pK_B - \lg \frac{f}{1-f}$$

$$\frac{K_B}{[OH^-] + K_B} = \frac{c_{HA} \cdot V_t}{C_B \cdot V_o}$$

$$K_B \cdot c_B \cdot V_o = [OH^-] \cdot c_{HA} \cdot V_t + K_B (c_{HA} \cdot V_t)$$

$$K_B \cdot (c_B \cdot V_o - c_{HA} \cdot V_t) = \frac{[K_W]}{[H_3O^+]} \cdot c_{HA} \cdot V_t$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_W \cdot c_{HA} \cdot V_t}{K_B (c_B \cdot V_o - c_{HA} \cdot V_t)}$$

f = 1

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$; $[OH^-] \ll K_b \rightarrow [H_3O^+] \gg K_B$

$$\frac{c_B \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(\frac{K_B}{[OH^-] + K_B} - 1 \right) = -[H_3O^+]$$

$K_B \gg [OH^-]$

$$\frac{c_B \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \left(\frac{K_B - [OH^-] - K_B}{[OH^-] + K_B} \right) = -[H_3O^+]$$

$$\frac{c_B \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot \frac{K_W}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \cdot K_B$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot \frac{c_B \cdot V_o}{V_o + V_t}}{K_B}}$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot \left(pK_W - pK_B - \lg \frac{c_B \cdot V_o}{V_o + V_t} \right)$$

f > 1

Założenia: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$; $[H_3O^+] \gg K_B$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot (1 - f) = -[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{c_B \cdot V_o \cdot (f - 1)}{V_o + V_t}$$

3.3. Przykładowe zadania

Przykład 1

Wyznaczyć najważniejsze punkty krzywej miareczkowania ($f = 0; 0,5; 0,999; 1,000; 1,001; 1,5$) i naszkicować krzywą miareczkowania za pomocą $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH } 100 \text{ cm}^3$ roztworu

- $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$,
- $0,01 \text{ mol/dm}^3$ chlorowodoru pirydyny ($K_a \text{ C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ = 4,0 \cdot 10^{-6}$).

a)

$$\mathbf{f = 0} \quad c_{\text{HA}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$
$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}} = -\log 0,01 = 2$$

f = 0,5

$$\frac{c_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (1 - f) = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad f = \frac{V_t \cdot c_t}{V_0 \cdot c_0}$$
$$V_t = \frac{0,5 \cdot 100 \cdot 0,01}{0,05} = 10$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,01 \cdot 100}{100 + 10} \cdot (1 - 0,5) \quad V_t = \frac{f \cdot V_0 \cdot c_0}{c_t}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,01 \cdot 100 \cdot 0,5}{110} = 4,54 \cdot 10^{-3}$$
$$\text{pH} = 2,3$$

f = 0,999

$$V_t = \frac{0,999 \cdot 100 \cdot 0,01}{0,05} = 19,98$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,01 \cdot 100 \cdot 0,999}{119,98} = 8,33 \cdot 10^{-6}$$
$$\text{pH} = 5,1$$

f = 1,000

$$\text{pH} = 7,0$$

f = 1,001

$$V_t = \frac{1,001}{0,05} = 20,02$$

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{C_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} (f - 1) = \frac{0,01 \cdot 100}{120,02} \cdot 0,001 = 8,33 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 8,9$$

f = 1,5

$$V_t = \frac{1,5}{0,05} = 30$$

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1}{130} \cdot 0,5 = 3,85 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 11,6$$

f = 2

$$V_t = \frac{2 \cdot 100 \cdot 0,01}{0,05} = 40 \text{ cm}^3$$

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{0,01 \cdot 100}{100 + 40} (2 - 1)$$

$$\text{pOH} = -\lg \frac{1}{140} = 2,15$$

$$\text{pH} = 11,85$$

b) $K_A = 4,0 \cdot 10^{-6}$

f = 0

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,7$$

f = 0,5

$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{1-f}{f}$$

$$[H_3O^+] = K_A = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,4$$

$$\mathbf{f = 0,999}$$

$$[H_3O^+] = 4,0 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,001}{0,999} = 4,0 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,4$$

$$\mathbf{f = 1}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_u \cdot K_A \cdot (V_o + V)}{c_{HA} \cdot V_o}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cdot 120}{10^{-2} \cdot 10^2}} = 2,2 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,7$$

$$\mathbf{f = 1,001}$$

$$\text{pH} = 8,9$$

$$\mathbf{f = 1,5}$$

$$\text{pH} = 11,6 \quad V_t = 30 \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{f = 2}$$

$$\text{pH} = 11,85$$

Przykład 2

Miareczkowano 50 cm^3 KOH o stężeniu dokładnie $0,05 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu H_2SO_4 o stężeniu $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$. Wyznaczyć krzywą miareczkowania w układzie pH- V_t i pH-f. Uwzględnić punkty odpowiadające wartościom f: 0; 0,5; 0,999; 1; 1,001; 2.

$$\mathbf{f = 0}$$

$$c_B = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{c_B}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0,05}$$

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-13} \text{ pH} = 12,70$$

f = 0,5

$$\frac{0,05 \cdot 50}{50 + 25} \cdot (1 - 0,5) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\text{pOH} = 1,78$$

$$\text{pH} = 12,3$$

$$f = \frac{c_t \cdot V_t}{c_o \cdot V_o}$$

$$f \cdot c_o \cdot V_o = C_t \cdot V_t$$

$$V_t = \frac{f \cdot c_o \cdot V_o}{c_t}$$

$$V_t = \frac{0,5 \cdot 0,05 \cdot 50}{0,05}$$

$$V_t = 25 \text{ cm}^3$$

f = 0,999

$$\frac{0,05 \cdot 50}{74,975} \cdot (1 - 0,999) = [OH^-]$$

$$V_t = 24,975 \text{ cm}^3$$

$$[OH^-] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ pOH} = 4,48 \text{ pH} = 9,52$$

f = 1

$$\text{pH} = 7$$

f = 1,001

$$\frac{0,05 \cdot 50}{75,025} \cdot (1,001 - f) = [H_3O^+] \quad V_t = 25,025 \text{ cm}^3$$

$$\text{pH} = 4,48$$

f = 2

$$V_t = 50 \text{ cm}^3 \quad \text{pH} = 1,6$$

Przykład 3

Miareczkowano 100 cm³ roztworu amoniaku NH₃·H₂O o stężeniu dokładnie 0,01 mol/dm³ roztworem HCl o identycznym stężeniu. Wyznaczyć krzywe miareczkowania jeżeli stała dysocjacji NH₄⁺ wynosi 5,0 · 10⁻¹⁰.

$$\frac{K_W}{K_B} = K_A$$

$$K_B = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

f = 0

$$[H_3O^+] = K_W \cdot \sqrt{\frac{1}{K_B \cdot c_B}}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-14} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}}} = 10^{-14} \cdot \sqrt{0,5} \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 10,65$$

f = 0,5

$$\text{pH} = \text{p}K_W - \text{p}K_B - \lg \frac{f}{1-f}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(2 \cdot 10^{-4}) - \lg \frac{0,5}{1-0,5}$$

$$\text{pH} = 9,30$$

f = 1

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot (c_B \cdot V_0)}{K_B \cdot (V_0 + V)}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 \cdot 100}{200}} \quad V_t = 100 \text{ cm}^3$$

$$f = \frac{c_t \cdot V_t}{c_0 \cdot V_0}$$

$$V_t = \frac{f \cdot C_0 \cdot V_0}{C_t}$$

$$\text{pH} = 5,80$$

f = 1,5

$$\text{pH} = 2,7$$

f = 2

$$[H_3O^+] = \frac{(2-1) \cdot 0,01 \cdot 100}{300}$$

$$\text{pH} = 2,48$$

Przykład 4

50 cm³ HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/dm³ miareczkowano do pH = 4,4 roztworem NaOH o stężeniu 0,10 mol/dm³. Obliczyć BM popełniony na skutek tego, że PK nie przypadł przy pH = 7,0.

W roztworze o pH = 4,4

$$[H_3O^+] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad (\text{stężenie niezmiareczkowanego kwasu}).$$

By osiągnąć PK, trzeba zużyć ok. 50 cm³ titrantu, więc V_o+V_t = 100 cm³

$$\text{BM \%} = \frac{100}{0,1 \cdot 50} \cdot (-4,0 \cdot 10^{-5}) \cdot 100 \% = -0,08 \% \cong -0,1 \%$$

Przykład 5

Jaki błąd popełniono miareczkując 0,01 mol/dm³ CH₃COOH (K_A = 1,6 · 10⁻⁵) roztworem NaOH o tym samym stężeniu.

- a) do pH = 6,
- b) do pH = 10.

a) jesteśmy w zakresie niedomiareczkowania, należałoby sprawdzić pH w PR czyli dla f = 1

$$\text{w PR } \text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_W \cdot K_A \cdot 2}{c_{HA}}} \quad \text{pH} = 8,25$$

dla 0 < f < 1

$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{1-f}{f}$$

$$f [H_3O^+] + f K_A = K_A$$

$$f = \frac{K_A}{[H_3O^+] + K_A} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-6} + 1,6 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,6}{1,7} = 0,94$$

$$\text{BM \%} = (f-1) \cdot 100 \% = -6 \%$$

b)

w zakresie $f > 1$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w \cdot (V_o + V_t)}{c_{HA} \cdot V_o \cdot (f - 1)}$$

Ponieważ jesteśmy w pobliżu PR, a $c_{HA} = c_B$

$$\frac{V_o + V_t}{V_o} \approx 2$$

$$BM \% = (f - 1) \cdot 100 \%$$

$$BM \% = \frac{K_w \cdot (V_o - V_t)}{[H_3O^+] \cdot c_{HA}} \cdot 100 \% = \frac{10^{-14} \cdot 2}{10^{-10} \cdot 10^{-2}} \cdot 100 \% = 2 \%$$

Przykład 6

Do jakiej największej wartości pH można miareczkować roztwór HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu KOH o identycznym stężeniu aby błąd miareczkowania nie przekroczył $0,2 \%$.

Za PR $f > 1$

$$BM = (f - 1) \cdot 100 \%$$

$$\frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} (f - 1) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$V_o \cong V_t$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w \cdot (V_o + V_t)}{(f - 1) \cdot c_{HA}} = \frac{10^{-14} \cdot 2}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 10^{-10}$$

$$pH = 10$$

Przykład 7

Jakie było stężenie CH_3COOH jeśli kończąc miareczkowanie jego roztworu za pomocą NaOH o identycznym stężeniu przy $pH = 10,40$ popełniono błąd $+1 \%$. $K_A = 1,6 \cdot 10^{-5}$

$BM > 0$ (czyli przemiareczkowane)

$$[H_3O^+] = \frac{K_w \cdot (V_o + V_t)}{c_{HA} \cdot V_o \cdot (f - 1)}$$

$$c_{HA} = \frac{K_w \cdot 2}{[H_3O^+] \cdot (f - 1)} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-11} \cdot 0,01} = 0,05 \frac{mol}{dm^3}$$

Przykład 8

Obliczyć błąd miareczkowania 50 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ przy pomocy NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³ jeżeli miareczkowanie zakończono:

- przy pH = 4 prowadząc miareczkowanie wobec oranżu metylowego;
- przy pH = 9 wobec fenoloftaleiny.

a)

$$BM = (f - 1) \cdot 100 \%$$

$$[H_3O^+] = \frac{c_{HA} \cdot V_o}{V_o + V_t} \cdot (1 - f) \quad (1 - f) = 2 \cdot 10^{-3} \rightarrow f = 0,998 \rightarrow 0,2 \%$$

$$1 \cdot 10^{-4} \frac{0,1 \cdot 50}{100} \cdot (1 - f)$$

b)

$$BM \% = \frac{50 + 50}{0,1 \cdot 50} (1 \cdot 10^{-5}) \cdot 100 \% = 0,02 \%$$

3.4. Zadania

- 3.4.1. Oblicz najważniejsze punkty krzywej miareczkowania HI o stężeniu 0,001 mol/dm³ za pomocą KOH o takim samym stężeniu. Naszkicuj krzywą miareczkowania. Obliczenia wykonaj dla f = (0; 0,5; 0,99; 1; 1,01; 2).
- 3.4.2. Oblicz skok krzywej miareczkowania (f = 0,99 ÷ 1,01) HClO₄ o stężeniu 0,1 mol/dm³ roztworem NaOH o identycznym stężeniu.
- 3.4.3. W jakim zakresie pH należy zakończyć miareczkowanie kwasu propionowego o stężeniu dokładnie 0,01 mol/dm³ za pomocą KOH o identycznym stężeniu, aby popełnić błąd mniejszy niż 0,5 %. Stała dysocjacji miareczkowanego kwasu wynosi 1,25 × 10⁻⁵?
- 3.4.4. 200 cm³ roztworu HClO₄ o stężeniu dokładnie 0,01 mol/dm³ miareczkowano do pH = 4 roztworem NaOH. Jaki popełniono błąd, jeżeli stężenie NaOH wynosiło dokładnie 0,25 mol/dm³?

- 3.4.5. Miareczkowano kwas mrówkowy o stężeniu dokładnie $0,1 \text{ mol/dm}^3$ [$\text{pK}_A = 3,7$] za pomocą roztworu KOH o identycznym stężeniu. Czy mniejszy błąd popełniono stosując jako wskaźnik oranż metylowy czy fenoloftaleinę? Założyć, że zmiana barwy wskaźników zachodzi odpowiednio przy $\text{pH} = 4,4$ i $\text{pH} = 9,0$. Podać wartości błędów.
- 3.4.6. Do jakiej największej wartości pH można miareczkować roztwór HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ aby błąd miareczkowania nie przekroczył $0,1 \%$?
- 3.4.7. Miareczkowano HI o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o takim samym stężeniu wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Jaki popełniono błąd miareczkowania? Przyjmij, że w PK pH roztworu wynosiło $8,2$.
- 3.4.8. Oblicz najważniejsze punkty krzywej miareczkowania HF o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą KOH o tym samym stężeniu. Naskicuj krzywą miareczkowania. Obliczenia wykonaj dla $f = (0; 0,5; 0,99; 1; 1,01; 2)$
- 3.4.9. W jakim zakresie pH należy zakończyć miareczkowanie HClO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o identycznym stężeniu. aby błąd miareczkowania nie przekroczył $\pm 2 \%$?
- 3.4.10. Wyznacz najważniejsze punkty ($f = 0; 0,5; 0,99; 1; 1,01; 2$) krzywej miareczkowania HCl $0,001 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu KOH o takim samym stężeniu i naskicuj krzywą. Jakie błędy miareczkowania popełniono miareczkując wobec oranżu metylowego – zmiana barwy przy $\text{pH} = 3,8$ oraz fenoloftaleinie – zmiana barwy przy $\text{pH} = 8,3$?
- 3.4.11. Miareczkowano HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o takim samym stężeniu wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Jaki popełniono błąd miareczkowania? Przyjmij, że w PK pH roztworu wynosiło $4,2$.
- 3.4.12. Miareczkowano HF o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Wyznacz najważniejsze ($f = 0; 0,5; 0,99; 1; 1,01; 2$) punkty krzywej miareczkowania. Jaki popełniono błąd miareczkowania kończąc je przy $\text{pH} = 3,3$? Przy jakiej najwyższej wartości pH należałoby zakończyć miareczkowanie aby błąd nie przekroczył 5% .
- 3.4.13. Jakie było stężenie CH_3COOH , jeśli kończąc miareczkowanie jego roztworu za pomocą NaOH o identycznym stężeniu przy $\text{pH} = 10,40$ popełniono błąd $+1 \%$; $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$?

- 3.4.14. Obliczyć błąd miareczkowania 50 cm^3 HCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$ o stężeniu przy pomocy NaOH o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli miareczkowanie zakończono przy:
pH = 5
pH = 10
- 3.4.15. Obliczyć błąd miareczkowania 50 cm^3 HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli miareczkowanie zakończono:
przy pH = 4; prowadząc miareczkowanie wobec oranżu metylowego
przy pH = 9; wobec fenoloftaleiny.
- 3.4.16. Wyznacz skok krzywej miareczkowania (ΔpH) kwasu benzoowego o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ($K_A = 6,24 \cdot 10^{-5}$) za pomocą roztworu KOH o takim samym stężeniu.
- 3.4.17. Oblicz najważniejsze punkty krzywej miareczkowania ($f = 0$; $f = 0,5$; $f = 1$; $f = 1,5$) HNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu KOH o takim samym stężeniu. Naszkicuj krzywą miareczkowania.

4. Miareczkowanie strąceniowe

4.1. Wstęp

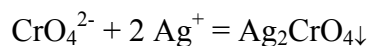
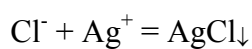
Miareczkowanie strąceniowe – grupa metod miareczkowych stosowana głównie do oznaczania halogenków (Cl^- , Br^- , F^- , I^-) za pomocą mianowanego roztworu AgNO_3 .



Reakcja 1: Analit (A) reaguje z odczynnikiem strącającym (B) aż do momentu całkowitego strącenia osadu AB.

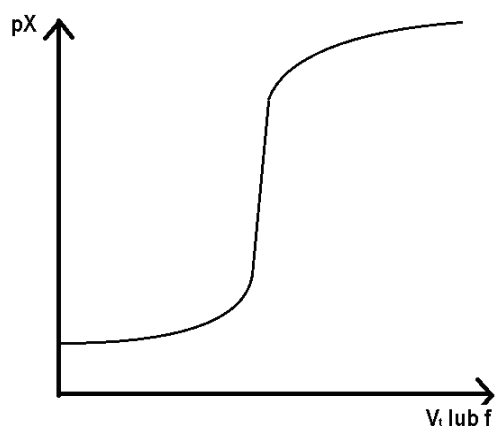
Reakcja 2: Odczynnik strącający (B) dodany w nadmiarze reaguje ze wskaźnikiem (I_n). Następstwem tego jest zauważalna zmiana barwy roztworu, co jest sygnałem do zakończenia miareczkowania.

Np. Metoda Mohra



Nadmiar titrantu (Ag^+) reaguje z wskaźnikiem (CrO_4^{2-}) - powstawanie ciemnoczerwonego osadu Ag_2CrO_4 .

Prawidłowość wskazań indykatora zależy od stężenia I_n w roztworze.



Rysunek 4.1. Zależność $pX = f(V_t)$ lub $pX = f(f)$ dla miareczkowania strąceniowego:

pX – ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia anionów halogenkowych,

V_t – objętość dodanego titrantu, f – ułamek zmiareczkowania.

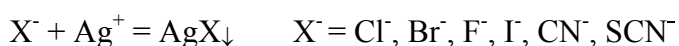
Do działu analizy miareczkowej należą metody polegające na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie (Reakcja 1). Osady te powstają w sposób względnie szybki oraz charakteryzują się szybkim opadaniem. Wytrącanie osadu następuje podczas dodawania mianowanego roztworu odczynnika strącającego (B). Koniec miareczkowania stwierdza się stosując odpowiednie wskaźniki (I_n ; Reakcja 2) poprzez śledzenie zmian pX lub pAg potencjometrycznie lub metodą kroplową (np. obserwowanie, czy dodana kropla odczynnika wytrąca jeszcze osad). Ilość oznaczonego składnika oblicza się na podstawie objętości zużytego mianowanego roztworu titrantu.

W miareczkowych metodach strąceniowych wykorzystuje się reakcje stosowane w analizie wagowej (np. oznaczanie srebra czy chlorków w postaci $AgCl$). Zasadnicza różnica w warunkach oznaczenia polega na tym, że w analizie wagowej dodaje się nadmiar odczynnika strącającego, podczas gdy w miareczkowaniach strąceniowych ilość dodanego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Nadmiar odczynnika strącającego, stosowany w analizie wagowej, zmniejsza rozpuszczalność osadu (np. poprzez efekt wspólnego jonu) – nie występuje to podczas miareczkowych oznaczeń strąceniowych. Powyższe zdanie wyjaśnia, dlaczego w tego typu analizach stosuje się reakcje, w wyniku których tworzą się osady bardzo trudno rozpuszczalne.

Miareczkowej analizy strąceniowej nie można podzielić na charakterystyczne metody, tak jak w alkacymetrii lub redoksometrii. Większość oznaczeń musi być traktowanych oddzielnie. Stosunkowo największą grupę stanowią oznaczenia argentometryczne.

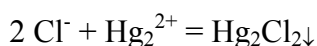
Przykłady miareczkowania strąceniowego:

- argentometryczne – titrant $AgNO_3$ lub $AgClO_4$



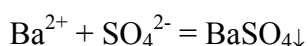
Stosowane głównie do oznaczania jonów halogenkowych.

- merkurometryczne – titrant $Hg_2(NO_3)_2$



Stosowane głównie do oznaczeń jonów chlorkowych.

- oznaczenie z wykorzystaniem $BaCl_2$ lub $Ba(ClO_4)_2$ jako titrantu



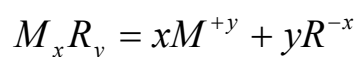
Wykorzystywane do oznaczania anionów SO_4^{2-} .

Obecnie nie wykonuje się oznaczeń z wykorzystaniem jonów Hg_2^{2+} i Ba^{2+} ze względu na ich wysoką toksyczność.

W analizie strąceniowej w obliczeniach stosuje się pojęcie iloczyn rozpuszczalności (K_{SO}). K_{SO} to iloczyn stężeń jonów (podniesionych do odpowiednich potęg odpowiadających współczynnikom stechiometrycznym w równaniu reakcji rozpuszczania danego osadu) lub aktywności jonów znajdujących się w nasyconym roztworze elektrolitu.

K_{SO} ma charakter stałej równowagi dynamicznej i zależy od temperatury. W zależności od tego, czy reakcja rozpuszczania soli jest egzoenergetyczna, czy endoenergetyczna, rozpuszczalność albo maleje, albo rośnie ze wzrostem temperatury, zgodnie z regułą przekory Le Chateliera-Brauna.

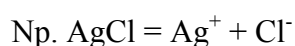
Wyprowadzenie wzoru na stałą K_{SO} :



$$K = \frac{[M^{+y}]^x \cdot [R^{-x}]^y}{[M_x R_y]}$$

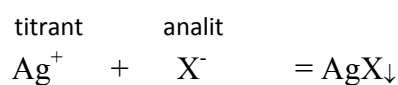
$$K \cdot [M_x R_y] = [M^{+y}]^x \cdot [R^{-x}]^y$$

$$K_{SO} = [M^{+y}]^x \cdot [R^{-x}]^y$$



$$K_{SO, AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

WZORY OGÓLNE:



$$[X^-] = [X^-]_{P.S.} + [X^-]_{D.O.}$$

gdzie:

$[X^-]$ – stężenie całkowite jonów halogenkowych;

$[X^-]_{P.S.}$ – stężenie jonów halogenkowych niezmiareczkowanych, wynikające z pozostałości stechiometrycznej;

$[X^-]_{D.O.}$ – stężenie jonów halogenkowych wynikające z dysocjacji osadu.

$$[X^-] = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} + \frac{K_{SO,AgX}}{[X^-]} \cdot [X^-]$$

$$[X^-]^2 + \frac{C_t \cdot V_t - C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot [X^-] - K_{SO,AgX} = 0 \quad \text{dla } [X^-] = f(V_t)$$

$$[X^-]^2 + \frac{\frac{C_t \cdot V_t}{C_0 \cdot V_0} \cdot C_0 \cdot V_0 - C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot [X^-] - K_{SO,AgX} = 0$$

$$[X^-]^2 + \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f-1) \cdot [X^-] - K_{SO,AgX} = 0 \quad \text{dla } [X^-] = f(f)$$

$$\left[\frac{K_{SO,AgX}}{[Ag^+]} \right]^2 + \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f-1) \cdot \left[\frac{K_{SO,AgX}}{[Ag^+]} \right] - K_{SO,AgX} = 0 / \cdot \left[- \frac{[Ag^+]^2}{K_{SO,AgX}} \right]$$

$$[Ag^+]^2 - \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f-1) \cdot [Ag^+] - K_{SO,AgX} = 0 \quad \text{dla } [Ag^+] = f(f)$$

4.2. Przykładowe zadania

Przykład 1

Wyznaczyć krzywą miareczkowania argentometrycznego 50 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,1 mol/dm³ i wykreślić ją w układzie pCl – f. Obliczyć skok krzywej miareczkowania. $K_{SO,AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$.

1. $f = 0, V_t = 0$ (przed miareczkowaniem)

$$[Cl^-] = C_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

$$pCl = 1$$

2. $0 < f < 0,999$ (niedomiareczkowanie)

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{P.S.} + [Cl^-]_{D.O.}$$

$$\text{zał. } [Cl^-]_{P.S.} \gg [Cl^-]_{D.O.}$$

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{P.S.}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} = \frac{C_0 \cdot V_0 \cdot (1-f)}{V_0 + V_t} = \frac{C_0 \cdot V_0 \cdot (1-f)}{V_0 \cdot (1+f)} = \frac{C_0 \cdot (1-f)}{(1+f)}$$

$V_t = f \cdot V_0$ (równanie wynikające z definicji ułamka miareczkowania dla $c_0 = c_t$)

$$[Cl^-] = \frac{C_0 \cdot (1-f)}{(1+f)} \tag{4.3}$$

Korzystając z wyprowadzonego Wzoru (4.3) wybrano wartości f z zakresu $0 < f \leq 0,999$ i obliczono wartości pCl :

Tabela 4.1. Współrzędne punktów wykresu zależności $pCl=f(f)$ w zakresie $0 < f \leq 0,999$

f	pCl
0	1,00
0,05	1,04
0,1	1,09
0,15	1,13
0,2	1,18
0,25	1,22
0,3	1,27
0,35	1,32
0,4	1,37
0,45	1,42
0,5	1,48
0,55	1,54

0,6	1,60
0,65	1,67
0,7	1,75
0,75	1,85
0,8	1,95
0,85	2,09
0,9	2,28
0,95	2,59
0,999	4,30

3. $f = 1$, $V_t = V_0$ (punkt równoważności miareczkowania – PR), zał.: $[Cl^-]_{p,S} = 0$,
 $[Cl^-] = [Cl^-]_{D.O.}$

$$[Cl^-] = \frac{K_{SO,AgCl}}{[Cl^-]}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{SO,AgCl}} \quad (4.4)$$

Korzystając z powyższego Wzoru (4.4) obliczono wartość pCl w PR

$$pCl = 4,90$$

4. $f \geq 1,001$ (przeziareczkowanie) zał. $[Cl^-]_{p,S} = 0$

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{D.O.}$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{SO,AgCl}}{[Ag^+]} \quad (4.5)$$

Powyzsze równanie to przekształcone równanie na K_{SO} ($K_{SO,AgCl} = [Cl^-] \cdot [Ag^+]$). Występują w nim dwie niewiadome. Szukanym parametrem równania jest stężenie jonów Cl^- . Należy zatem przekształcić wyraz $[Ag^+]$ tak, aby możliwe było uzyskanie zależności pCl – f.

$$[Ag^+] = \frac{C_t \cdot V_t - C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} = \frac{C_0 \cdot V_0 \cdot (f - 1)}{V_0 + V_t} = \frac{C_0 \cdot V_0 \cdot (f - 1)}{V_0 \cdot (1 + f)} = \frac{C_0 \cdot (1 - f)}{(1 + f)}$$

$$V_t = f \cdot V_0 \quad \text{dla } C_0 = C_t$$

Po podstawieniu wyrażenia na stężenie jonów $[Ag^+]$ do Równania (4.5) otrzymujemy:

$$[Cl^-] = \frac{K_{SO,AgCl} \cdot (V_0 + V_t)}{C_t \cdot V_t - C_0 \cdot V_0}$$

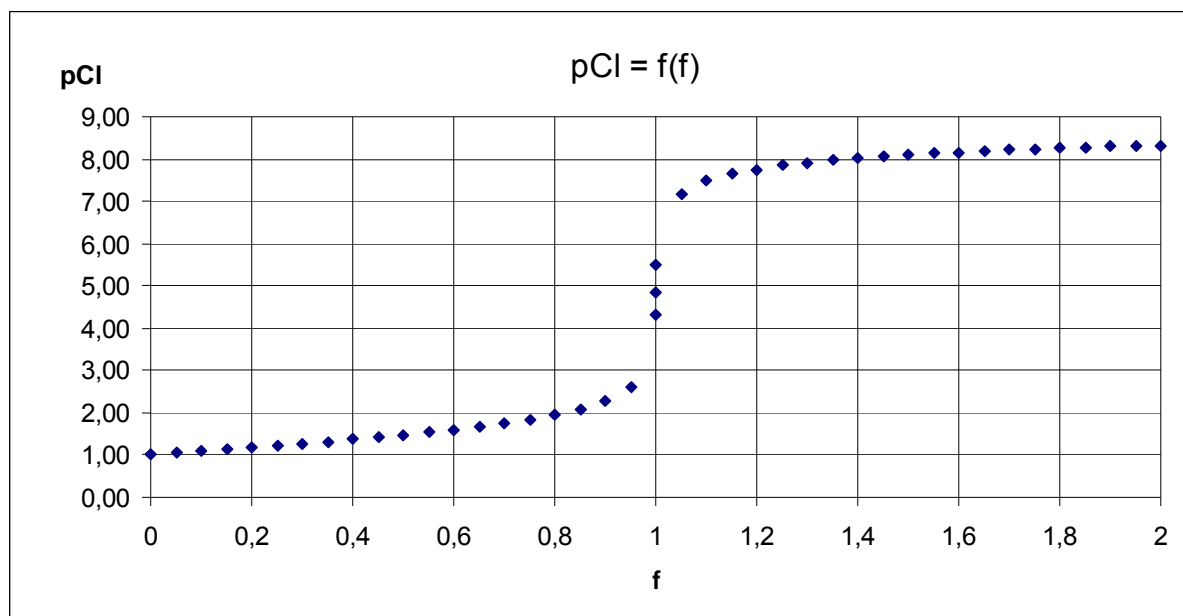
$$[Cl^-] = \frac{K_{SO,AgCl} \cdot (f + 1)}{C_0 \cdot (f - 1)} \quad (4.6)$$

Korzystając z wyprowadzonego Wzoru (4.6) wybrano dwie wartości f dla $f \geq 1,001$ i obliczono wartości pCl (Tabela 4.2.).

Tabela 4.2. Współrzędne punktów wykresu zależności $pCl = f(f)$ w zakresie $f \geq 1,001$

f	pCl
1,001	5,49
1,05	7,18
1,1	7,47
1,15	7,64
1,2	7,75
1,25	7,84
1,3	7,91
1,35	7,97
1,4	8,02
1,45	8,06
1,5	8,10
1,55	8,13
1,6	8,16
1,65	8,19
1,7	8,21
1,75	8,23
1,8	8,25
1,85	8,27
1,9	8,29
1,95	8,30
2	8,32

Dla wyznaczonych wartości pCl w wybranych punktach miareczkowania sporządza się krzywą miareczkowania (z zakresu $0 \leq f \leq 2$).



Rysunek 4.2. Krzywa miareczkowania argentometrycznego anionów chlorkowych (Cl⁻) roztworem kationów srebra (Ag⁺)

Obliczenie skoku krzywej miareczkowania:

$$\Delta pCl = pCl_{1,001} - pCl_{0,999}$$

ΔpCl - skoku krzywej miareczkowania

$pCl_{1,001}$ – wartość pCl w punkcie $f = 1,001$

$pCl_{0,999}$ – wartość pCl w punkcie $f = 0,999$

$$\Delta pCl = 5,41 - 4,30 = 1,11$$

Komentarz do zadania:

Wyprowadzone Wzory (4.3), (4.4) i (4.6) opierają się na odpowiednich założeniach. Założenia te obowiązują dla: $0 < f \leq 0,999$, $f = 1$, $f \geq 1,001$. Dla f z zakresu $0,999 < f < 1,001$ można zauważyć istotne różnice między obliczonymi wartościami pCl - w przypadku stosowania

i braku użycia założeń.

Poniżej przykładowe obliczenie wartości pCl bez uwzględnienia założeń. Obliczenia wykonano dla punktu $f = 0,999$.

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{P.S.} + [Cl^-]_{D.O.}$$

$$[Cl^-]_{d.o.} = [Ag^+]_{d.o.} = \frac{K_{SO,AgCl}}{[Cl^-]}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} + \frac{K_{SO,AgCl}}{[Cl^-]}$$

$$[Cl^-]^2 + \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \cdot (f-1) \cdot [Cl^-] - K_{SO,AgCl} = 0 \quad V_t = f \cdot V_0 \text{ (dla } C_0=C_t)$$

$$[Cl^-]^2 + \frac{C_0 \cdot (f-1)}{(1+f)} \cdot [Cl^-] - K_{SO,AgCl} = 0$$

$$[Cl^-]^2 - 5 \cdot 10^{-5} \cdot [Cl^-] - 1,6 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$[Cl^-] = 5,30 \cdot 10^{-5}$$

$$pCl = 4,28 \approx 4,30$$

Porównując powyżej wyznaczoną wartość pCl do obliczonej wartości pCl wg. Wzoru (4.3) można stwierdzić, iż obie wartości nie różnią się w sposób istotny statystycznie:

$$BWZ = |4,28 - 4,30| = 0,02$$

$$WZ = \frac{BWZ}{x} = \frac{0,02}{4,27} \approx 0,5 \%$$

Uwaga: Im mniejsza wartość $K_{S.O.}$ tym błąd wynikający z uproszczenia Wzoru (4.3) jest mniejszy.

Przykład 2

W jakim zakresie pCl należy zakończyć miareczkowanie 50 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,1 mol/dm³, aby błąd miareczkowania nie przekraczał ±0,5 %, $K_{SO,AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$.

Korzystając z poniższego wzoru na błąd miareczkowania wyznaczamy parametry f, a następnie z wyprowadzonych Wzorów (4.3) i (4.6) z Przykładu 1 obliczymy wartości pCl.

$$BM = (f-1) \cdot 100 \%$$

$$BM_1 = -0,5 \%$$

$$BM_2 = +0,5 \%$$

$$f_1 = \frac{BM_1}{100 \%} + 1$$

$$f_2 = \frac{BM_2}{100 \%} + 1$$

$$f_1 = 0,995$$

$$[Cl^-]_1 = \frac{C_0 \cdot (1 - f_1)}{(1 + f_1)}$$

$$f_2 = 1,005$$

$$[Cl^-]_2 = \frac{K_{SO,AgCl} \cdot (f_2 + 1)}{C_0 \cdot (f_2 - 1)}$$

$$pCl_1 \approx 3,6$$

$$pCl_2 \approx 6,2$$

Odp. Miareczkowanie należy zakończyć w zakresie $3,6 \leq pCl \leq 6,2$.

Przykład 3

Jaki błąd popełniono miareczkując roztwór chlorku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworem azotanu srebra o takim samym stężeniu do:

a) $pCl = 3$,

b) $pCl = 8$?

$$K_{S.O.,AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

W pierwszej kolejności należy sprawdzić wartość pCl w punkcie równoważności ($f = 1$), aby stwierdzić, niedomiareczkowanie/przemiareczkowanie w punktach krzywej miareczkowania dla wartości $pCl = 3$ i $pCl = 8$.

W tym celu korzystamy z wyprowadzonego wzoru z Zadania (2).

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{SO,AgCl}}$$

$$pCl = 4,90$$

a) $pCl = 3$ (niedomiareczkowanie)

$$[Cl^-] = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl^-] = \frac{C_0 \cdot (1-f)}{(1+f)}$$

$$[Cl^-] \cdot (1+f) = C_0 \cdot (1-f)$$

$$[Cl^-] + f \cdot [Cl^-] = C_0 - f \cdot C_0$$

$$f \cdot [Cl^-] + f \cdot C_0 = C_0 - [Cl^-]$$

$$f \cdot ([Cl^-] + C_0) = C_0 - [Cl^-]$$

$$f = \frac{C_0 - [Cl^-]}{C_0 + [Cl^-]} = \frac{0,1 - 0,001}{0,1 + 0,001} \approx 0,98$$

$$BM = (f-1) \cdot 100 \% = (0,98-1) \cdot 100 \% = -2 \%$$

b) pCl = 8 (przemiareczkowanie)

$$[Cl^-] = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{S.O.,AgCl} \cdot (f+1)}{C_0 \cdot (f-1)}$$

$$[Cl^-] \cdot C_0 \cdot (f-1) = K_{S.O.,AgCl} \cdot (f+1)$$

$$[Cl^-] \cdot C_0 \cdot f - [Cl^-] \cdot C_0 = K_{S.O.,AgCl} \cdot f + K_{S.O.,AgCl}$$

$$[Cl^-] \cdot C_0 \cdot f - K_{S.O.,AgCl} \cdot f = K_{S.O.,AgCl} + [Cl^-] \cdot C_0$$

$$f \cdot ([Cl^-] \cdot C_0 - K_{S.O.,AgCl}) = [Cl^-] \cdot C_0 + K_{S.O.,AgCl}$$

$$f = \frac{[Cl^-] \cdot C_0 + K_{S.O.,AgCl}}{[Cl^-] \cdot C_0 - K_{S.O.,AgCl}} = \frac{10^{-8} \cdot 0,1 + 1,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-8} \cdot 0,1 - 1,6 \cdot 10^{-10}} \approx 1,38$$

$$BM = (f-1) \cdot 100 \% = (1,38-1) \cdot 100 \% = 38 \%$$

Przykład 4

Do 200 cm³ roztworu zawierającego po 0,004 mola KCl i KBr dodawano kroplami AgNO₃. Ile miligramów jonów Br⁻ pozostaje w roztworze w momencie, gdy zaczyna wytrącać się osad AgCl. Oblicz błąd oznaczenia bromków. $K_{S.O.,AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_{S.O.,AgBr} = 5,0 \cdot 10^{-13}$, $M_{Br} = 80 \text{ g/mol}$.

$$n_{KCl} = n_{KBr} = 0,004 \text{ mola}$$

$$[Cl^-] = [Br^-] = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

Równoważna ilość jonów chlorkowych i bromkowych w roztworze.

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{S.O.,AgCl}$$

$$[Ag^+]_1 = \frac{K_{S.O.,AgCl}}{[Cl^-]} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 \quad (4.7)$$

Stężenie jonów srebra potrzebne do wytrącenia się osadu AgCl.

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] = K_{S.O.,AgBr}$$

$$[Ag^+]_2 = \frac{K_{S.O.,AgBr}}{[Br^-]} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3 \quad (4.8)$$

Stężenie jonów srebra potrzebne do wytrącenia się osadu AgBr.

Porównując obie wartości stężeń jonów srebra z Równania (4.7) i (4.8) zauważamy, że osad AgBr wytrąci się jako pierwszy.

Do Równania (4.9) na iloczyn rozpuszczalności osadu AgBr za stężenie jonów srebra podstawiamy obliczoną wartość stężenia z Równania (4.8), dzięki czemu możliwe jest obliczenie stężenia jonów bromkowych w momencie rozpoczęcia się wytrącania jonów AgCl.

$$[Ag^+]_1 \cdot [Br^-] = K_{S.O.,AgBr} \quad (4.9)$$

$$[Br^-] = \frac{K_{S.O.,AgBr}}{[Ag^+]_1}$$

$$[Br^-] = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Obliczenie błędu oznaczenia bromków:

$$\Delta m = [Br^-] \cdot V \cdot M_{Br} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{[Br^-] \cdot V \cdot M_{Br}}{m_{Br}} = 3,125 \cdot 10^{-3} = 0,3125 \%$$

$$m_{Br} = n_{Br} \cdot M_{Br}$$

Δm - masa jonów bromkowych w momencie rozpoczęcia się wytrącania osadu AgCl;

m_{Br} – całkowita masa jonów bromkowych w roztworze.

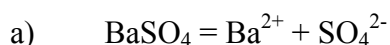
Przykład 5

Ile gramów siarczanu (VI) baru rozpuści się w:

a) 250 cm³ wody dejonizowanej,

b) 250 cm³ roztworu zawierającego 830 mg siarczanu (VI) amonu?

$$pK_{S.O.,BaSO_4} = 10, M_{BaSO_4} = 233 \text{ g/mol}$$



$$pK_{S.O.,BaSO_4} = 10$$

$$K_{S.O.,BaSO_4} = 10^{-10}$$

$$K_{S.O.,BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{S.O.,BaSO_4}}$$

$$S = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

S – rozpuszczalność molowa [mol/dm³]

$$m_{BaSO_4} = S \cdot V \cdot M_{BaSO_4} = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 233 \text{ g/mol} = 5,825 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

b)
$$C_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{m_{(NH_4)_2SO_4}}{V \cdot M_{(NH_4)_2SO_4}} = \frac{830 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{250 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 132 \text{ g/mol}} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{S.O.,BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (4.10)$$

$$\text{zał. } [SO_4^{2-}] = C_{(NH_4)_2SO_4}; [Ba^{2+}] = S$$

Stężenie jonów baru determinuje stężenie rozpuszczonego siarczanu (VI) baru, ponieważ jony baru znajdujące się w roztworze pochodzą wyłącznie z rozpuszczonej soli - siarczanu (VI) baru. Stężenie jonów siarczanowych w roztworze ma dwojakie pochodzenie: z soli siarczanu (VI) amonu oraz z rozpuszczonego w niewielkim stopniu osadu siarczanu (VI) baru.

Wniosek: Stężenie anionów siarczanowych znajdujących się w roztworze nie określa rozpuszczalności molowej osadu siarczanu (VI) baru. Jako rozpuszczalność molową S do obliczeń przyjmujemy stężenie jonów baru.

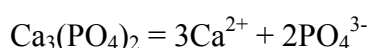
Przekształcając Równanie (4.10) otrzymujemy:

$$S = \frac{K_{S.O.,BaSO_4}}{[SO_4]} = \frac{10^{-10}}{0,025} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$m_{BaSO_4} = S \cdot V \cdot M_{BaSO_4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 233 \text{ g/mol} = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

Komentarz do zadania:

Wyznaczenie rozpuszczalności molowej dla takich soli jak AgCl i BaSO₄ jest znacznie łatwiejsze niż dla soli Ca₃(PO₄)₂:



$$K_{S.O.} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^{3+2} = 108 \cdot S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{S.O.}}{108}}$$

4.3. Zadania

- 4.4.1. Wyznaczyć punkty krzywej miareczkowania argentometrycznego (dla $f = 0$, $f = 0,5$, $f = 0,999$, $f = 1$, $f = 1,001$, $f = 1,5$) 100 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm³ za pomocą roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,5 mol/dm³.
- 4.4.2. Wyznaczyć punkty krzywej miareczkowania argentometrycznego (dla $f = 0$, $f = 0,5$, $f = 0,999$, $f = 1$, $f = 1,001$, $f = 1,5$) 100 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,2 mol/dm³.
- 4.4.3. Miareczkowano roztwór NaCl o stężeniu 0,12 mol/dm³. Obliczyć pCl po strąceniu 90 % chlorków za pomocą roztworu chlorku srebra o takim samym stężeniu.
- 4.4.4. Miareczkowano roztwór KI roztworem AgNO₃. Obliczyć pI i pAg po zmiareczkowaniu 99 % jodku potasu, wiedząc, że stężenia obydwu roztworów były jednakowe i równe 0,1 mol/dm³.
- 4.4.5. Miareczkowano 20 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu AgNO₃ o takim samym stężeniu. Obliczyć pCl po dodaniu: a) 18 cm³, b) 20 cm³, c) 21 cm³ roztworu AgNO₃.

- 4.4.6. Obliczyć pBr w punkcie równoważności miareczkowania roztworu KBr za pomocą roztworu AgNO_3 .
- 4.4.7. Obliczyć skok krzywej miareczkowania roztworu KBr o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o takim samym stężeniu.
- 4.4.8. Obliczyć skok krzywej miareczkowania roztworu KBr o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.
- 4.4.9. W jakim zakresie pCl należy zakończyć miareczkowanie 100 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o takim samym stężeniu, aby błąd miareczkowania nie przekraczał $\pm 1 \%$.
- 4.4.10. Przy jakiej wartości pBr należy ukończyć miareczkowanie 100 cm^3 roztworu KBr o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, aby błąd miareczkowania nie przekroczył 1% .
- 4.4.11. Przy jakiej największej wartości pBr należy zakończyć miareczkowanie 50 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, aby błąd miareczkowania nie przekraczał $1,5 \%$.
- 4.4.12. Jaki błąd popełniono miareczkując roztwór KBr o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o takim samym stężeniu do: a) pBr = 3, b) pBr = 5, c) pBr = 8?
- 4.4.13. Miareczkowanie roztworu NaCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ przerwano, gdy wartość: a) pCl = 4,5, b) pCl = 5. W którym przypadku popełniono większy błąd.
- 4.4.14. Obliczyć, ile procent wynosił błąd miareczkowania 50 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o takim samym stężeniu, jeżeli dodano jako wskaźnika $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu K_2CrO_4 o stężeniu 1 mol/dm^3 .
- 4.4.15. Czy podczas miareczkowania 50 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 o takim samym stężeniu można dodać jako wskaźnika 1 cm^3 roztworu K_2CrO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$.
- 4.4.16. Ile mililitrów roztworu K_2CrO_4 o stężeniu 1 mol/dm^3 należy dodać jako wskaźnika podczas miareczkowania 25 cm^3 NaCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu AgNO_3 , aby pozostało w roztworze $0,05 \%$ jonów chlorkowych. Objętość końcowa roztworu wynosi 50 cm^3 .
- 4.4.17. Ile miligramów jonów bromkowych pozostanie nie strąconych w końcowym punkcie miareczkowania roztworu bromków metodą Mohra za pomocą roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli końcowe stężenie wskaźnika K_2CrO_4 jest równe $0,02 \text{ mol/dm}^3$, a całkowita objętość roztworu wynosi 100 cm^3 .

- 4.4.18. Do 100 cm^3 roztworu zawierającego po 0,001 mola KCl i KBr dodawano kroplami AgNO_3 . Ile miligramów jonów bromkowych pozostaje w roztworze w momencie, gdy zaczyna wytrącać się osad AgCl . Oblicz błąd oznaczenia bromków.
- 4.4.19. Do roztworu zawierającego sole $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniach $0,01 \text{ mol/dm}^3$ dodawano kroplami roztwór KCl. Który z kationów Hg_2^{2+} czy Pb^{2+} wytrącił się jako pierwszy (w postaci odpowiedniego osadu) i jaki jego procent pozostaje w roztworze w momencie, gdy zaczyna się wydzielać drugi z nich.
- 4.4.20. Przy jakim stężeniu jonów chlorkowych zacznie strącać się osad chromianu srebra, jeżeli stężenie wskaźnika K_2CrO_4 wynosi: a) 10^{-4} b) 10^{-2} c) 10^{-1} mol/dm^3 .
- 4.4.21. Ile miligramów chlorku ołowiu rozpuści się w: a) 200 cm^3 wody dejonizowanej, b) 200 cm^3 roztworu zawierającego 500 mg chlorku sodu?
- 4.4.22. Ile miligramów jonów Ca^{2+} przejdzie do roztworu podczas rozpuszczania się osadu CaF_2 w 100 cm^3 : a) wody dejonizowanej b) roztworu NaF o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

5. Redoksometria

5.1. Wstęp

W metodach wolumetrycznych wykorzystuje się często zdolność pierwiastków chemicznych do zmiany ich stopnia utlenienia w odpowiednim środowisku reakcji. Wiele różnych reakcji utleniania-redukcji (tzw. reakcji redoks) stosowanych jest przez analityków do oznaczania zawartości: metali i ich jonów (np. Fe, Cr, Cu, As, Sn, Sb, Ca, Mn), fluorowców oraz różnych anionów (np. S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , BrO_3^- , IO_3^- , NO_2^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ itd.).

W reakcjach redoks można wyróżnić dwa układy (dwie pary) redoks, z których dla jednego zawsze zachodzi proces utlenienia, zaś dla drugiego redukcji. W wyniku tego podczas przebiegu reakcji dochodzi do zmiany elektrochemicznego potencjału redoks każdego z układów, co opisuje nam równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{utl}}{a_{red}} \quad (5.1)$$

gdzie:

E – potencjał redoks układu,

E^0 – potencjał normalny (wyznaczony względem potencjału tzw. elektrody wodorowej, której potencjał w określonych warunkach przyjęto za równy zeru),

R – stała gazowa (8,314 J/mol·K),

T – temperatura (w warunkach standardowych T = 298 K),

z – ilość elektronów biorących udział w połówkowej reakcji redoks,

F – stała Faradaya (96500 C/mol),

a_{utl} , a_{red} – odpowiednio aktywność formy utlenionej i zredukowanej.

Powyższe Równanie (5.1) dla warunków standardowych ulega znacznemu uproszczeniu, gdy uwzględnimy wartości stałe (R, T, F) i następujące założenie: $a_i \cong c_i = [i]$. Ponadto, przekształcając logarytm naturalny na dziesiętny otrzymujemy poniższą zależność:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[utl]}{[red]} \quad (5.2)$$

Należy zaznaczyć, że w chemii analitycznej częściej stosuje się tzw. potencjały formalne (E^0), czyli potencjały dla konkretnych warunków (środowiska) reakcji redoks. Zatem ostateczny wzór wykorzystywany w analityce ma postać:

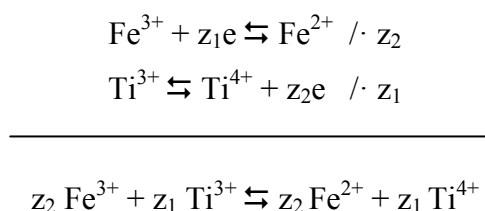
$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[utl]}{[red]} \quad (5.3)$$

5.2. Stała równowagi reakcji redoks

Znajomość potencjałów utleniania-redukcji reagujących ze sobą układów redoks pozwala na wyznaczenie wartości stałej równowagi tego typu reakcji. Z kolei wiedza na temat wielkości stałej równowagi umożliwia określenie kierunku przebiegu reakcji. W przypadku wysokiej wartości stałej równowagi, reakcja przebiega praktycznie całkowicie w prawą stronę (w kierunku tworzenia produktów), a w przypadku niskiej na odwrót. Zatem im większa wartość stałej równowagi tym stopień przereagowania substratów większy.

Na przykładzie reakcji redoks zachodzącej pomiędzy układami: Fe^{3+}/Fe^{2+} i Ti^{4+}/Ti^{3+} wyprowadzimy wzór na stałą równowagi w warunkach standardowych.

Między powyższymi parami redoks zachodzi reakcja:



dla której stała równowagi wyraża się wzorem:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^{z_2} \cdot [Ti^{4+}]^{z_1}}{[Fe^{3+}]^{z_2} \cdot [Ti^{3+}]^{z_1}} \quad (5.4)$$

W stanie równowagi potencjały obydwu układów redoks stają się równe, a zatem:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} \quad (5.5)$$

Do dalszych obliczeń układ Fe^{3+}/Fe^{2+} , pełniący rolę utleniacza, oznaczamy jako pierwszy ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_1$), zaś układ Ti^{4+}/Ti^{3+} , pełniący rolę reduktora, jako drugi ($E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = E_2$).

Za każdą ze stron równania (5.6), zgodnie ze wzorem Nernsta, wstawiamy odpowiednie wyrażenia na potencjały redoks:

$$E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \left[\frac{Ti^{4+}}{Ti^{3+}} \right] \quad (5.6)$$

Powyższe Równanie (5.6) przekształcamy tak, aby otrzymać wyrażenie na stałą równowagi (korzystamy tu z własności logarytmów):

$$E_1^{0'} - E_2^{0'} = \frac{0,059}{z_2} \log \left[\frac{Ti^{4+}}{Ti^{3+}} \right] - \frac{0,059}{z_1} \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad / \cdot z_1 \cdot z_2$$

$$(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2 = 0,059 \cdot z_1 \log \left[\frac{Ti^{4+}}{Ti^{3+}} \right] - 0,059 \cdot z_2 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad / : 0,059$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = z_1 \log \left[\frac{Ti^{4+}}{Ti^{3+}} \right] - z_2 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = \log \left(\left[\frac{Ti^{4+}}{Ti^{3+}} \right]^{z_1} \right) - \log \left(\left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]^{z_2} \right)$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = \log \frac{[Ti^{4+}]^{z_1}}{[Ti^{3+}]^{z_1}} - \log \frac{[Fe^{3+}]^{z_2}}{[Fe^{2+}]^{z_2}}$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = \log \left(\frac{[Ti^{4+}]^{z_1}}{[Ti^{3+}]^{z_1}} \cdot \frac{[Fe^{3+}]^{z_2}}{[Fe^{2+}]^{z_2}} \right)$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = \log \left(\frac{[Ti^{4+}]^{z_1} \cdot [Fe^{2+}]^{z_2}}{[Ti^{3+}]^{z_1} \cdot [Fe^{3+}]^{z_2}} \right) \quad (5.7)$$

W uzyskanym Równaniu (5.7) wyrażenie logarytmowane stanowi wzór na stałą równowagi rozpatrywanej reakcji zapisany powyżej jako Równanie (5.4). Zatem ogólny wzór pozwalający na obliczenie stałej równowagi reakcji redoks w warunkach standardowych przyjmuje postać:

$$\log K = \frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} \quad (5.8)$$

gdzie:

K – stała równowagi reakcji w warunkach standardowych (T = 298 K),

$E_1^{0'}$ – potencjał formalny utleniacza (układu redoks o wyższym potencjale),

$E_2^{0'}$ – potencjał formalny reduktora (układu redoks o niższym potencjale),

z_1 – liczba elektronów pobranych przez utleniacz,

z_2 – liczba elektronów oddanych przez reduktor.

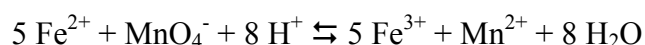
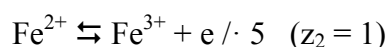
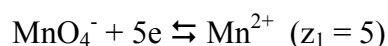
W oparciu o wyprowadzony wzór oraz znajomość potencjałów formalnych układów Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_1^{0'} = 0,770 V$) i Ti^{4+}/Ti^{3+} ($E_2^{0'} = 0,120 V$) można wyznaczyć stałą równowagi rozpatrywanej reakcji: $z_2 Fe^{3+} + z_1 Ti^{3+} \rightleftharpoons z_2 Fe^{2+} + z_1 Ti^{4+}$, dla której $z_1 = z_2 = 1$.

$$\log K = \frac{(0,770 - 120) \cdot 1 \cdot 1}{0,059} = 11,017$$

$$K = 10^{11,017} = 1,04 \cdot 10^{11}$$

Zatem równowaga powyższej reakcji jest silnie przesunięta w kierunku tworzenia produktów, a więc reakcja przebiega ilościowo i może być z powodzeniem zastosowana do ilościowej redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} .

Z kolei równowaga reakcji utleniania żelaza (II) nadmanganianem (VII):



jest jeszcze bardziej przesunięta w prawo. Stała równowagi tej reakcji wynosi:

$$\log K = \frac{\left(E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^{0'} - E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^{0'}\right) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059} = \frac{(1,510 - 0,770) \cdot 5 \cdot 1}{0,059} = 62,712$$

$$K = 10^{62,712} = 5,15 \cdot 10^{62}$$

Duża wartość stałej równowagi $K = 5,15 \cdot 10^{62}$ wskazuje, że reakcja utleniania jonów Fe^{2+} przez MnO_4^- przebiega z lewa na prawo praktycznie całkowicie (stopień przereagowania substratów bliski 100 %).

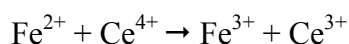
Z obliczonych stałych równowag wynika, że reakcje redoks przebiegają w kierunku tworzenia słabszych utleniaczy i reduktorów. Zatem jako produkty reakcji otrzymuje się słabszy utleniacz i słabszy reduktor, co powoduje, że reakcja w kierunku odwrotnym zachodzi w nieznacznym stopniu. Przykładowo jony tytanu (IV) są słabszym utleniaczem niż żelaza (III), a jony żelaza (II) są słabszym reduktorem niż tytanu (III).

5.3. Miareczkowanie redoksometryczne

W miareczkowaniu redoksometrycznym wykorzystuje się reakcję pomiędzy dwoma układami redoks. Jeżeli titrantem jest *utleniacz* (miareczkowanie reduktora utleniaczem) to mamy do czynienia z *oksydymetrią*, jeżeli zaś *reduktorem* (miareczkowanie utleniacza reduktorem) – z *reduktometrią*.

W oksydymetrii utlenianie oznaczanej substancji prowadzi się najczęściej przy użyciu nadmanganianu (manganometria), dichromianu (chromianometria), soli ceru (cerometria) lub bromianu (bromianometria). Z kolei w reduktometrii do redukcji analizowanej substancji wykorzystuje się mianowane roztwory soli tytanu (III) (tytanometria), soli żelaza (II) (ferrometria) oraz jodku potasu z jednoczesnym odmiareczkowaniem wydzielonego jodu tiosiarczanem sodowym (jodometria).

Podczas miareczkowania reduktora utleniaczem (lub odwrotnie) zmienia się potencjał układu, który opisuje nam wcześniej wspomniane równanie Nernsta. I tak na przykład, miareczkując roztwór soli żelaza (II) roztworem soli ceru (IV), w miarę utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , zgodnie z równaniem:



dochodzi do wzrostu stężenia jonów żelaza (III), a tym samym potencjału redoks układu. Zatem w tym przypadku krzywa miareczkowania jest rosnąca, w przeciwieństwie do reduktometrii, gdzie potencjał układu i krzywa miareczkowania maleje. Ze względu na logarytmiczną zależność między stężeniami formy utlenionej i zredukowanej krzywe miareczkowania w redoksometrii posiadają charakterystyczny kształt i tak jak to widać na Rysunku 5.1 (w Przykładzie 1) jest on zbliżony do wykreślanych w układzie $\text{pH} = F(f)$ lub $\text{pH} = F(V_t)$ krzywych miareczkowania alkacymetrycznego.

W poniższych przykładach rozpatrzemy zarówno przypadek miareczkowania oksydometrycznego jak i reduktometrycznego. Zostaną wyprowadzone wzory niezbędne do: obliczenia potencjału w dowolnym punkcie krzywej miareczkowania, wyznaczenia skoku krzywej miareczkowania oraz określenia błędu miareczkowania. Ponadto zostaną wykreślone przykładowe krzywe miareczkowania w układzie $E = F(f)$ lub $E = F(V_t)$.

5.4. Błąd miareczkowanie redoksometrycznego

W celu ustalenia, jaki błąd został popełniony podczas miareczkowania ukończonego przy danym potencjale (E_{PK}) należy:

- obliczyć wartość potencjału w PR i określić czy znajdujemy się w zakresie przemiareczkowania czy niedomiareczkowania,
- obliczyć wartość ułamka zmiareczkowania (f) korzystając z odpowiedniego wzoru $E = F(f)$ w Tabeli 5.2,
- obliczyć, analogicznie do miareczkowania alkacymetrycznego czy też strąceniowego, błąd miareczkowania (BM) zgodnie z poniższym wzorem:

$$BM = (f - 1) \cdot 100 \%$$

5.5. Przykładowe zadania

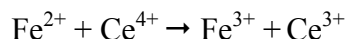
Przykład 1

Wyznacz i naszkicuj w układzie $E = F(f)$ krzywą miareczkowania roztworu jonów Fe^{2+} za pomocą roztworu jonów Ce^{4+} w środowisku HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 . Oblicz skok krzywej

miareczkowania. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = 1,280 \text{ V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,670 \text{ V}.$$

Podczas przebiegu miareczkowania zachodzi reakcja:

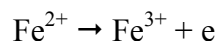


w której titrant (Ce^{4+}) pełni rolę utleniacza i powoduje utlenienie analitu (Fe^{2+}). Zatem rozpatrywany przypadek dotyczy miareczkowania oksydometrycznego (krzywa miareczkowania rosnąca).

Do obliczeń w tym przykładzie, jak i kolejnych, zostaje przyjęta zasada, wg której układ redoks jonów analitu będzie oznaczany jako pierwszy ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = E_1^{0'}$), a układ redoks jonów titrantu jako drugi ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = E_2^{0'}$).

$1^0 \quad 0 < f < 1$

Przed PR w roztworze obecne są jony Fe^{2+} , Fe^{3+} i Ce^{3+} (jony Ce^{4+} ulegają redukcji). Wobec tego układem redoks determinującym potencjał roztworu jest układ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \quad (5.9)$$

Podstawiając za stężenia jonów Fe^{3+} i Fe^{2+} następujące wyrażenia:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n_t}{V_0 + V_t} = \frac{c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t}, \quad (\text{liczba moli powstających jonów } \text{Fe}^{3+} \text{ jest równoważna ilości moli dodanego titrantu})$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n_0 - n_t}{V_0 + V_t} = \frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t}, \quad (\text{liczba moli jonów } Fe^{2+} \text{ odpowiada różnicy między ich początkową liczbą i ilością moli utlenionych do formy } Fe^{3+})$$

zgodnie z podaną powyżej zależnością (5.9) otrzymujemy wzór:

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{\left(\frac{c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} \right)}{\left(\frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} \right)} \quad (5.10)$$

Wykorzystując wzór na ułamek zmiareczkowania (f), wyprowadzamy wyrażenie na objętość titrantu i podstawiamy do Równania (5.10).

$$f = \frac{c_t \cdot V_t}{c_0 \cdot V_0} \Rightarrow V_t = \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t} \quad (5.11)$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_t \cdot V_t}{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t}}{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t}}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_0 \cdot V_0 - f \cdot c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_0 \cdot V_0 \cdot (1 - f)}$$

$$\boxed{E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f}{1 - f}} \quad (5.12)$$

Na podstawie wyprowadzonego Wzoru (5.12) obliczamy wartości potencjałów w wybranych punktach krzywej miareczkowania z przedziału $0 < f < 1$:

$f = 0 \Rightarrow [Fe^{3+}] = 0$ – niemożliwe jest obliczenie wartości potencjału ($\log(0)$ nie istnieje),

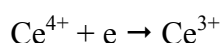
$$f = 0,1 \Rightarrow E = 0,670 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{1-0,1} = 0,614 \text{ V}$$

$$f = 0,5 \Rightarrow E = 0,670 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,5}{1-0,5} = 0,670 \text{ V}$$

$$f = 0,999 \Rightarrow E = 0,670 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,999}{1-0,999} = 0,847 \text{ V}$$

2^o $f > 1$

Po przekroczeniu PR w roztworze obecne są jony Fe^{3+} , Ce^{3+} i Ce^{4+} (jony Fe^{2+} uległy całkowitemu utlenieniu do Fe^{3+}). Wobec tego układem redoks decydującym o potencjale roztworu jest układ Ce^{4+}/Ce^{3+} . Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \left[\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right] \quad (5.13)$$

Podstawiając za stężenia jonów Ce^{4+} i Ce^{3+} następujące wyrażenia:

$$[Ce^{4+}] = \frac{n_t - n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t}, \quad (\text{liczba moli jonów } Ce^{4+} \text{ odpowiada nadmiarowi titrantu})$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t}, \quad (\text{ponieważ jony } Ce^{3+}, \text{ powstają tylko do momentu całkowitego utlenienia jonów } Fe^{2+} \text{ do } Fe^{3+}, \text{ to ich ilość jest równoważna początkowej liczbie moli } Fe^{2+})$$

zgodnie z podaną powyżej zależnością (5.13) otrzymujemy wzór:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{\left(\frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right)}{\left(\frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right)} \quad (5.14)$$

Postępując analogicznie do wcześniejszego wyprowadzenia podstawiamy do Równania (5.14) Wzór (5.11) na objętość titrantu.

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot V_0}{c_t}}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot V_0}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0 \cdot (f - 1)}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log(f - 1)$$

(5.15)

Na podstawie wyprowadzonego Wzoru (5.15) obliczamy wartości potencjałów w wybranych punktach krzywej miareczkowania dla $f > 1$:

$$f = 1,001 \Rightarrow E = 1,280 + \frac{0,059}{1} \log(1,001 - 1) = 1,103 \text{ V}$$

$$f = 1,5 \Rightarrow E = 1,280 + \frac{0,059}{1} \log(1,5 - 1) = 1,262 \text{ V}$$

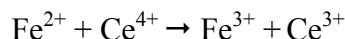
$$f = 2 \Rightarrow E = 1,280 + \frac{0,059}{1} \log(2 - 1) = 1,280 \text{ V}$$

Znając wartości potencjałów dla punktów krzywej miareczkowania bliskich PR, tzn. $f = 0,999$ i $f = 1,001$, obliczamy skok krzywej miareczkowania:

$$\Delta E = E_{f=1,001} - E_{f=0,999} = 1,103 \text{ V} - 0,847 \text{ V} = 0,256 \text{ V}$$

3⁰ f = 1

W PR potencjał redoks roztworu zależy od obu układów: Fe³⁺/Fe²⁺ i Ce⁴⁺/Ce³⁺. Zatem zgodnie z reakcją:



zapisujemy następujące równanie:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

które w celu dalszych przekształceń logarytmujemy obustronnie:

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (5.16)$$

Dla obydwu par redoks zapisujemy wyrażenia na potencjał każdego z tych układów, a następnie wyprowadzamy odpowiednie wzory niezbędne do przekształcenia Równania (5.16).

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow \underline{\underline{\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{(E - E_1^{0'}) \cdot z_1}{0,059}}}$$

$$\begin{aligned} E &= E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)^{-1} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \Rightarrow \\ &\Rightarrow -\log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \Rightarrow \underline{\underline{\log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = -\frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059}}} \end{aligned}$$

Podkreślone wyrażenia podstawiamy do Równania (5.16) i wyprowadzamy wzór na potencjał dla f = 1.

$$\begin{aligned} \frac{(E - E_1^{0'}) \cdot z_1}{0,059} &= -\frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \quad / \cdot 0,059 \\ (E - E_1^{0'}) \cdot z_1 &= -(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
z_1 \cdot E - z_1 \cdot E_1^{0'} &= -z_2 \cdot E + z_2 \cdot E_2^{0'} \\
z_1 \cdot E + z_2 \cdot E &= z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} \\
E \cdot (z_1 + z_2) &= z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} \quad /: (z_1 + z_2) \\
\boxed{E = \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'}}{z_1 + z_2}} & \qquad (5.17)
\end{aligned}$$

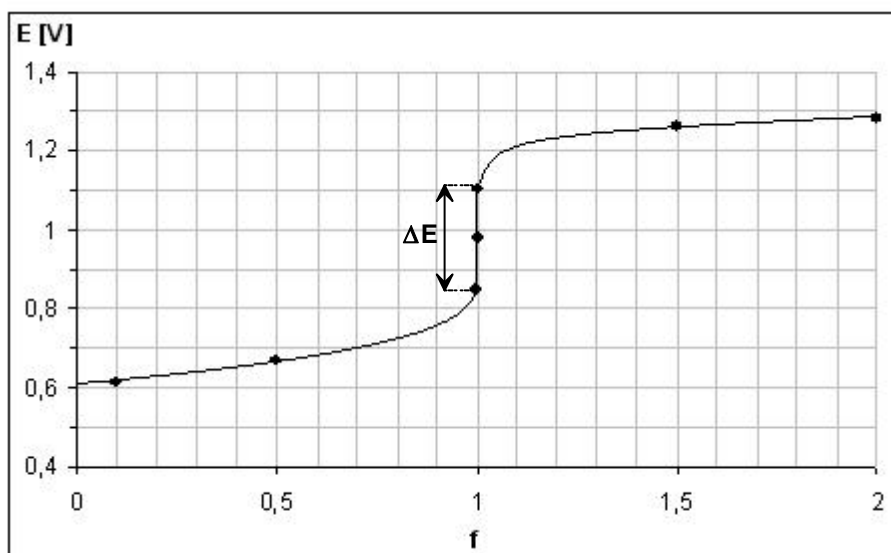
W oparciu o powyższy Wzór (5.17) obliczamy wartość potencjału redoks roztworu w PR.

$$f = 1 \Rightarrow E = \frac{0,670 \cdot 1 + 1,280 \cdot 1}{1 + 1} = 0,980 \text{ V}$$

Wyznaczone wartości potencjału w wybranych punktach miareczkowania zestawiamy w Tabeli 5.1 i sporządzamy krzywą miareczkowania (Rysunek 5.1).

Tabela 5.1. Zależność potencjału redoks układu od ułamka zmiareczkowania na przykładzie miareczkowania oksydometrycznego roztworu jonów Fe^{2+} za pomocą roztworu jonów Ce^{4+}

f	E [V]
0	–
0,1	0,614
0,5	0,670
0,999	0,847
1	0,980
1,001	1,103
1,5	1,262
2	1,280

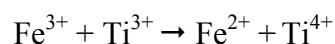


Rysunek 5.1. Krzywa miareczkowania soli żelaza (II) roztworem soli ceru (IV)

Przykład 2

Wyznacz potencjał w PR miareczkowania oraz skok krzywej, jeżeli w celu oznaczenia zawartości jonów Fe^{3+} zastosowano jako titrant mianowany roztwór soli tytanu (III). Potencjały formalne przyjmij za równe: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,680 \text{ V}$, $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = 0,120 \text{ V}$.

Podczas przebiegu miareczkowania zachodzi reakcja:

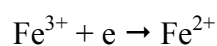


według której titrant (Ti^{3+}) pełni rolę reduktora i powoduje redukcję analitu (Fe^{3+}). Zatem rozpatrywany przypadek dotyczy miareczkowania reduktometrycznego (krzywa miareczkowania malejąca).

W celu obliczenia skoku krzywej wyprowadzamy wyrażenia na potencjał redoks roztworu przed i po PR, a następnie wyznaczamy wyrażenie na potencjał w PR.

1° $0 < f < 1$

Przed PR w roztworze obecne są jony Fe^{3+} , Fe^{2+} i Ti^{4+} (jony Ti^{3+} ulegają utlenieniu). Wobec tego układem redoks determinującym potencjał roztworu jest układ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad (5.9)$$

Podstawiając za stężenia jonów Fe^{3+} i Fe^{2+} następujące wyrażenia:

$$[Fe^{2+}] = \frac{n_t}{V_0 + V_t} = \frac{c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{n_0 - n_t}{V_0 + V_t} = \frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t}$$

zgodnie z podaną powyżej zależnością otrzymujemy wzór:

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{\left(\frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} \right)}{\left(\frac{c_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} \right)} \quad (5.18)$$

Postępując analogicznie jak w poprzednim przykładzie podstawiamy do Równania (5.18) Wzór (5.11) na objętość titrantu.

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot V_t}{c_t \cdot V_t}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_0 \cdot V_0 - c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t}}{c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t}}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_0 \cdot V_0 - f \cdot c_0 \cdot V_0}{f \cdot c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{c_0 \cdot V_0 \cdot (1-f)}{f \cdot c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{1-f}{f}$$

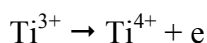
(5.19)

Na podstawie wyprowadzonego Wzoru (5.19) obliczamy wartość potencjału dla $f = 0,999$.

$$E_{f=0,999} = 0,680 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1-0,999}{0,999} = 0,503 \text{ V}$$

2^o $f > 1$

Po przekroczeniu PR w roztworze obecne są jony Fe^{2+} , Ti^{3+} i Ti^{4+} (jony Fe^{3+} uległy całkowitej redukcji do Fe^{2+}). Wobec tego układem redoks decydującym o potencjale roztworu jest układ $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \left[\frac{[\text{Ti}^{4+}]}{[\text{Ti}^{3+}]} \right] \quad (5.20)$$

Podstawiając za stężenia jonów Ti^{4+} i Ti^{3+} następujące wyrażenia:

$$[\text{Ti}^{4+}] = \frac{n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t}$$

$$[\text{Ti}^{3+}] = \frac{n_t - n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t}$$

zgodnie z podaną powyżej zależnością (5.20) otrzymujemy wzór:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{\left(\frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right)}{\left(\frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right)} \quad (5.21)$$

Do powyższego Równania (5.21) podstawiamy Wzór (5.11) na objętość titrantu.

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0}{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0}{c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t} - c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0}{f \cdot c_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0}{c_0 \cdot V_0 (f-1)}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{1}{f-1}$$

(5.22)

Na podstawie wyprowadzonego Wzoru (5.22) obliczamy wartość potencjału dla $f = 1,001$.

$$E_{f=1,001} = 0,120 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{1,001-1} = 0,297 \text{ V}$$

Znając wartości potencjałów dla $f = 0,999$ i $f = 1,001$, obliczamy skok krzywej miareczkowania:

$$\Delta E = E_{f=1,001} - E_{f=0,999} = 0,297 \text{ V} - 0,503 \text{ V} = -0,206 \text{ V}$$

3⁰ f = 1

Podobnie jak w oksydymetrii potencjał redoks roztworu w PR zależy od obu układów: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. W związku z tym wyprowadzenie wyrażenia na potencjał dla $f = 1$ jest identyczne jak w przypadku miareczkowania oksydymetrycznego (patrz Przykład 1). Zatem w celu wyznaczenia wartości potencjału w PR korzystamy ze Wzoru (5.17):

$$E = \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'}}{z_1 + z_2}$$

$$E_{f=1} = \frac{0,680 \cdot 1 + 0,120 \cdot 1}{1 + 1} = 0,400 \text{ V}$$

Na podstawie przytoczonych przykładów miareczkowania oksydometrycznego i reduktometrycznego poniżej zestawiono wyrażenia pozwalające na obliczenie wartości potencjału redoks w dowolnym punkcie miareczkowania (Tabela 5.2.). Wyjątkiem pozostaje jedynie punkt początkowy miareczkowania ($f = 0$), dla którego nie można metodą rachunkową (teoretyczną) wyznaczyć potencjału roztworu. Jest to jednak możliwe do osiągnięcia drogą doświadczalną (praktyczną) poprzez dokonanie pomiaru wartości potencjału przy użyciu odpowiedniego miernika (np. miliwoltomierza).

Tabela 5.2. Zależność potencjału redoks od rodzaju miareczkowania i stopnia zmiareczkowania

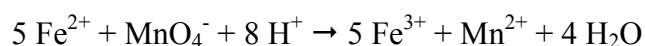
Zakres krzywej miareczkowania	Typ miareczkowania	
	Oksydometryczne	Reduktometryczne
$0 < f < 1$ (przed PR)	$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f}{1-f}$ <p style="text-align: center;">LUB</p> $E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{z_1} \log \frac{1-f}{f}$	$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{1-f}{f}$ <p style="text-align: center;">LUB</p> $E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f}{1-f}$
$f = 1$ (PR)	$E = \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'}}{z_1 + z_2}$	
$f > 1$ (po PR)	$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log(f-1)$ <p style="text-align: center;">LUB</p> $E = E_2^{0'} - \frac{0,059}{z_2} \log \frac{1}{f-1}$	$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{1}{f-1}$ <p style="text-align: center;">LUB</p> $E = E_2^{0'} - \frac{0,059}{z_2} \log(f-1)$

Przykład 3

Wyznacz i naszkicuj w układzie $E = F(f)$ i $E = F(V_t)$ krzywą miareczkowania 100 cm^3 roztworu jonów Fe^{2+} o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą nadmanganianu (VII) potasu o tym samym stężeniu. pH roztworu przyjąć za stałe i równe 1,0. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą odpowiednio: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,770 \text{ V}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = 1,491 \text{ V}$.

Przytoczony przykład ma pokazać w jaki sposób pH roztworu wpływa na wartość potencjału podczas miareczkowania redoksometrycznego. W tym celu prześledzimy przebieg krzywej miareczkowania dla $f = 0,5$; $f = 0,999$; $f = 1$; $f = 1,001$; $f = 2$.

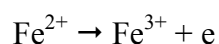
Podczas przebiegu miareczkowania zachodzi reakcja:



według której titrant (MnO_4^-) pełni rolę utleniacza i powoduje utlenienie analitu (Fe^{2+}). Zatem rozpatrywany przypadek dotyczy miareczkowania oksydometrycznego.

1° $0 < f < 1$

Przed PR w roztworze obecne są jony H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} (jony MnO_4^- ulegają redukcji). Wobec tego układem redoks determinującym potencjał roztworu jest układ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (5.9)$$

Zatem wyprowadzenie wyrażenia na potencjał redoks jest identyczne jak w Przykładzie 1 i przyjmuje ono ostatecznie postać:

$$\boxed{E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{f}{1-f}} \quad (5.12)$$

Na podstawie powyższego Wzoru (5.12) obliczamy wartości potencjałów w wybranych punktach krzywej miareczkowania z przedziału $0 < f < 1$ oraz odpowiadające im objętości zużytego titrantu ($V_t = \frac{f \cdot C_0 \cdot V_0}{C_t}$):

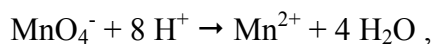
$$\left. \begin{array}{l} f = 0,1 \\ V_t = 10,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 0,770 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{1-0,1} = 0,714 \text{ V}$$

$$\left. \begin{array}{l} f = 0,5 \\ V_t = 50,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 0,770 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,5}{1-0,5} = 0,770 \text{ V}$$

$$\left. \begin{array}{l} f = 0,999 \\ V_t = 99,9 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 0,770 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,999}{1-0,999} = 0,947 \text{ V}$$

2^o $f > 1$

Po przekroczeniu PR w roztworze obecne są jony H^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} i MnO_4^- (jony Fe^{2+} uległy całkowitemu utlenieniu do Fe^{3+}). Wobec tego układem redoks decydującym o potencjale roztworu jest układ MnO_4^- / Mn^{2+} . Zatem zgodnie z reakcją:



wyrażenie na potencjał redoks przyjmuje postać:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} . \quad (5.23)$$

Podstawiając za stężenia jonów MnO_4^- i Mn^{2+} następujące wyrażenia:

$$[MnO_4^-] = \frac{n_t - n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} ,$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{n_0}{V_0 + V_t} = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} ,$$

zgodnie z podaną powyżej zależnością (5.23) otrzymujemy wzór:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{\left(\frac{c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right) \cdot [H^+]^8}{\left(\frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_t} \right)} \quad (5.24)$$

Powyższe Wyrażenie (5.24) przekształcamy stosując podstawowe zasady działań na logarytmach oraz podstawiając Wzór (5.11) na objętość titrantu.

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{(c_t \cdot V_t - c_0 \cdot V_0) \cdot [H^+]^8}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{\left(c_t \cdot \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t} - c_0 \cdot V_0 \right) \cdot [H^+]^8}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{(f \cdot c_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot V_0) \cdot [H^+]^8}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{c_0 \cdot V_0 \cdot (f - 1) \cdot [H^+]^8}{c_0 \cdot V_0}$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log [(f - 1) \cdot [H^+]^8]$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \cdot [\log(f - 1) + \log[H^+]^8]$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \cdot [\log(f - 1) + 8 \log[H^+]]$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \cdot \left[\log(f - 1) - 8 \cdot \underbrace{(-\log[H^+])}_{pH} \right]$$

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \cdot [\log(f - 1) - 8 \cdot pH]$$

Ostatecznie wzór ogólny dla $f > 1$, gdy pH ma znaczący wpływ na potencjał redoks roztworu przyjmuje postać:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \cdot [\log(f-1) - m \cdot pH], \quad (5.25)$$

gdzie: m – ilość jonów H^+ biorących udział w połówkowej reakcji redoks.

Na podstawie powyższego Wzoru (5.25) obliczamy wartości potencjałów w wybranych punktach krzywej miareczkowania dla $f > 1$ oraz odpowiadające im objętości zużytego

titrantu ($V_t = \frac{f \cdot c_0 \cdot V_0}{c_t}$):

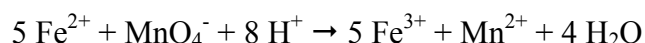
$$\left. \begin{array}{l} f = 1,001 \\ V_t = 100,1 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 1,491 + \frac{0,059}{5} \cdot [\log(1,001-1) - 8 \cdot 1] = 1,361 \text{ V}$$

$$\left. \begin{array}{l} f = 1,5 \\ V_t = 150,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 1,491 + \frac{0,059}{5} \cdot [\log(1,5-1) - 8 \cdot 1] = 1,393 \text{ V}$$

$$\left. \begin{array}{l} f = 2 \\ V_t = 200,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = 1,491 + \frac{0,059}{5} \cdot [\log(2-1) - 8 \cdot 1] = 1,397 \text{ V}$$

3⁰ $f = 1$

W PR potencjał redoks roztworu zależy od obu układów: Fe^{3+}/Fe^{2+} i MnO_4^-/Mn^{2+} . Zatem zgodnie z reakcją:



zapisujemy następujące równanie:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

które w celu dalszych przekształceń logarytmujemy obustronnie:

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad (5.26)$$

Dla obydwu par redoks zapisujemy wyrażenia na potencjał każdego z tych układów, a następnie wyprowadzamy odpowiednie wzory niezbędne do przekształcenia Równania (5.26).

$$E = E_1^{0'} + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{(E - E_1^{0'}) \cdot z_1}{0,059}$$

$$\begin{aligned} E &= E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \log [H^+]^8 = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} \Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} - \log [H^+]^8 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} - 8 \log [H^+] \Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} + 8 \cdot \underbrace{(-\log [H^+])}_{pH} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059} + 8 \cdot pH \Rightarrow \log \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \right)^{-1} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 + 0,059 \cdot 8pH}{0,059} \Rightarrow \\ &\Rightarrow -\log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 + 0,059 \cdot 8pH}{0,059} \Rightarrow \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = -\frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 + 0,059 \cdot 8pH}{0,059} \end{aligned}$$

Podkreślone wyrażenia podstawiamy do Równania (5.26) i wyprowadzamy wzór na potencjał dla $f = 1$.

$$\begin{aligned} \frac{(E - E_1^{0'}) \cdot z_1}{0,059} &= -\frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 + 0,059 \cdot 8pH}{0,059} \quad /: 0,059 \\ (E - E_1^{0'}) \cdot z_1 &= -(E - E_2^{0'}) \cdot z_2 - 0,059 \cdot 8pH \\ z_1 \cdot E - z_1 \cdot E_1^{0'} &= -z_2 \cdot E + z_2 \cdot E_2^{0'} - 0,059 \cdot 8pH \\ z_1 \cdot E + z_2 \cdot E &= z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} - 0,059 \cdot 8pH \\ E \cdot (z_1 + z_2) &= z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} - 0,059 \cdot 8pH \quad /: (z_1 + z_2) \\ E &= \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} - 0,059 \cdot 8pH}{z_1 + z_2} \end{aligned}$$

Ostatecznie wzór ogólny dla $f = 1$, gdy pH ma znaczący wpływ na potencjał redoks roztworu przyjmuje postać:

$$E = \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'} - 0,059 \cdot m \cdot pH}{z_1 + z_2} \quad (5.27)$$

gdzie: m – ilość moli jonów H^+ biorących udział w reakcji redoks.

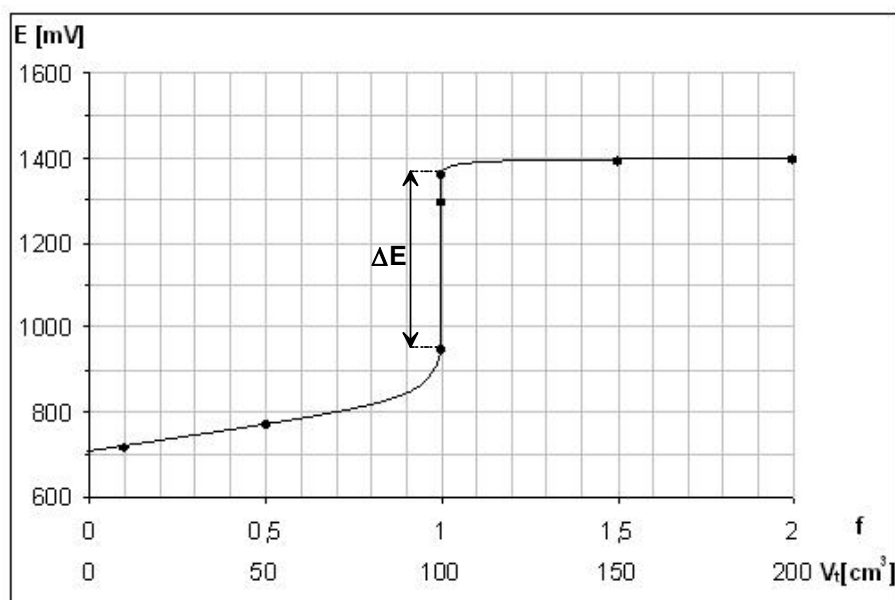
W oparciu o powyższy Wzór (5.27) obliczamy wartość potencjału redoks roztworu w PR.

$$\left. \begin{array}{l} f = 1 \\ V_t = 100,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \Rightarrow E = \frac{0,770 \cdot 1 + 1,491 \cdot 5 - 0,059 \cdot 8 \cdot 1}{1 + 5} = 1,292 \text{ V}$$

Wyznaczone wartości potencjału w wybranych punktach miareczkowania zestawiamy w Tabeli 5.3 i sporządzamy krzywą miareczkowania (Rysunek 5.2).

Tabela 5.3. Zależność potencjału redoks układu od ułamka zmiareczkowania i objętości titrantu na przykładzie miareczkowania oksydometrycznego soli żelaza (II) roztworem nadmanganianu (VII) potasu

f	V _t [cm ³]	E [mV]
0	0	–
0,1	10,0	714
0,5	50,0	770
0,999	99,9	947
1	100	1292
1,001	100,1	1361
1,5	150,0	1393
2	200,0	1397



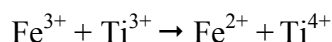
Rysunek 5.2. Krzywa miareczkowania soli żelaza (II) roztworem nadmanganianu (VII) potasu

Przykład 4

Miareczkowano roztwór zawierający jony Fe^{3+} używając jako titrantu mianowanego roztworu Ti^{3+} . Oblicz błąd jaki popełniono kończąc miareczkowanie przy $E = 0,297 \text{ V}$. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą odpowiednio:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,680 \text{ V}, E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^{0'} = 0,120 \text{ V}.$$

Podczas przebiegu miareczkowania zachodzi reakcja:



zgodnie z którą titrant (Ti^{3+}) pełni rolę reduktora i powoduje redukcję analitu (Fe^{3+}). Zatem rozpatrywany przypadek dotyczy miareczkowania reduktometrycznego (spadek potencjału podczas miareczkowania).

W celu określenia rodzaju błędu – niedomiareczkowanie lub przemiareczkowanie, obliczamy wartość potencjału w PR.

$$E = \frac{z_1 \cdot E_1^{0'} + z_2 \cdot E_2^{0'}}{z_1 + z_2}$$
$$E = \frac{0,680 \cdot 1 + 0,120 \cdot 1}{1 + 1} = 0,400 \text{ V}$$

Potencjał, przy którym ukończono miareczkowanie $0,297 \text{ V}$ jest mniejszy niż w PR. Wiedząc, że podczas miareczkowania potencjał ulega obniżeniu można jednoznacznie stwierdzić, że roztwór jest przemiareczkowany, czyli $f > 1$. Zatem w celu wyznaczenia BM, ze Wzoru (5.22) na potencjał redoks dla reduktometrii w przedziale $f > 1$ obliczamy wartość ułamka zmiareczkowania:

$$E = E_2^{0'} + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{1}{f-1}$$
$$\log \frac{1}{f-1} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059}$$
$$\log(f-1)^{-1} = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059}$$
$$-\log(f-1) = \frac{(E - E_2^{0'}) \cdot z_2}{0,059}$$

$$f - 1 = 10^{\frac{(E - E_2^0)z_2}{0,059}}$$

$$f = 1 + 10^{\frac{(E - E_2^0)z_2}{0,059}}$$

$$f = 1 + 10^{\frac{(0,297 - 0,120)1}{0,059}}$$

$$f = 1 + 10^{-3} = 1,001$$

Znając wartość $f = 1,001$ obliczamy błąd miareczkowania:

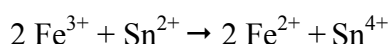
$$BM = (1,001 - 1) \cdot 100 \% = 0,1 \%$$

Przykład 5

W jakim zakresie potencjału należy ukończyć miareczkowanie roztworu jonów Fe^{3+} za pomocą mianowanego roztworu SnCl_2 , aby błąd miareczkowania nie przekroczył $\pm 0,5 \%$.

Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,670 \text{ V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,139 \text{ V}$.

Podczas przebiegu miareczkowania zachodzi reakcja:



zgodnie z którą titrant (Sn^{2+}) pełni rolę reduktora i powoduje redukcję analitu (Fe^{3+}). Zatem do wyznaczenia zakresu potencjału posłużą nam odpowiednie wzory dla miareczkowania reduktometrycznego.

Dla błędu ujemnego $BM = -0,5 \%$ obliczamy wartość parametru f , a następnie potencjał redoks, w tym punkcie miareczkowania.

$$1) \quad BM = (f - 1) \cdot 100 \%$$

$$-0,5 \% = (f - 1) \cdot 100 \%$$

$$-0,005 = f - 1$$

$$f = 1 - 0,005 = 0,995$$

$$f = 0,995 \Rightarrow 0 < f < 1 \Rightarrow E = E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \log \frac{1-f}{f}$$

$$E = 0,670 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1-0,995}{0,995} = 0,534 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad & 0,5 \% = (f - 1) \cdot 100 \% \\ & 0,005 = f - 1 \\ & f = 1 + 0,005 = 1,005 \end{aligned}$$

$$f = 1,005 \Rightarrow f > 1 \Rightarrow E = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{1}{f-1}$$

$$E = 0,139 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1,005 - 1} = 0,207 \text{ V}$$

Błąd miareczkowania nie przekroczy $\pm 0,5 \%$, jeżeli miareczkowanie zostanie ukończone w zakresie $0,534 \text{ V} - 0,207 \text{ V}$.

5.6. Zadania

5.6.1. Oblicz stałą równowagi reakcji: $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, jeżeli potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą:

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,380 \text{ V}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,700 \text{ V}.$$

5.6.2. Ustal czy reakcja: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, może być z powodzeniem zastosowana do ilościowej redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} . Odpowiedź uzasadnij.

$$\text{Potencjały formalne wynoszą: } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,670 \text{ V}, E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,540 \text{ V}.$$

5.6.3. Czy w procesie ilościowego utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} korzystniej jest zastosować jako utleniacz nadmanganian (VII) potasu czy dichromian (VI) potasu. Zapisz odpowiednie reakcje redoks i uzasadnij odpowiedź obliczeniami. Potencjały formalne wynoszą:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,680 \text{ V}, E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,510 \text{ V}, E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,360 \text{ V}.$$

5.6.4. Oblicz potencjał w najważniejszych punktach krzywej miareczkowania ($f = 0$; $f = 0,5$; $f = 0,999$; $f = 1$; $f = 1,001$; $f = 1,5$) jonów Fe^{3+} za pomocą mianowanego roztworu soli tytanu (III) i wykreśl tę krzywą w układzie $E = F(f)$. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,680 \text{ V}, E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = 0,120 \text{ V}$.

- 5.6.5. Wyznacz i naszkicuj w układzie $E = F(V_t)$ krzywą miareczkowania 100 cm^3 roztworu jonów Fe^{2+} o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą mianowanego roztworu $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ o 2-krotnie większym stężeniu. Potencjały formalne przyjmij za równe:
 $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = 1,440 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,680 \text{ V}$.
- 5.6.6. Oblicz potencjał w najważniejszych punktach krzywej miareczkowania ($f = 0$; $f = 0,5$; $f = 0,999$; $f = 1$; $f = 1,001$; $f = 2$) roztworu jonów Fe^{2+} za pomocą dichromianu (VI) potasu oraz wykreśl krzywą w układzie $F(f)$. pH roztworu przyjmij za stałe i równe 2. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą:
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,680 \text{ V}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{0'} = 1,360 \text{ V}$.
- 5.6.7. Miareczkowano roztwór jonów Sn^{4+} za pomocą roztworu TiCl_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz wartość potencjału w momencie zmiareczkowania 90 % jonów cyny (IV) wiedząc, że potencjały formalne wynoszą:
 $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{0'} = 0,150 \text{ V}$, $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^{0'} = 0,120 \text{ V}$.
- 5.6.8. Oblicz potencjał w punkcie końcowym miareczkowania 50 cm^3 roztworu zawierającego 2 milimole Sn^{2+} , jeżeli dodano 39 cm^3 roztworu soli Fe^{3+} o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a odpowiednie potencjały formalne wynoszą:
 $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{0'} = 0,150 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,770 \text{ V}$.
- 5.6.9. Do 20 cm^3 zakwaszonego roztworu Sb^{3+} o stężeniu $0,18 \text{ mol/dm}^3$ dodano identyczną objętość KBrO_3 o stężeniu $0,03 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz potencjał redoks tego układu znając $E_{\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}}^{0'} = 0,640 \text{ V}$.
- 5.6.10. Wyznacz skok krzywej miareczkowania roztworu jonów Fe^{3+} za pomocą mianowanego roztworu SnCl_2 , jeżeli potencjały formalne wynoszą:
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,770 \text{ V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{0'} = 0,150 \text{ V}$.
- 5.6.11. Ile miliwoltów wynosi skok krzywej miareczkowania roztworu jonów Fe^{2+} za pomocą nadmanganianu (VII) potasu w środowisku kwaśnym o $\text{pH} = 2$. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą odpowiednio:
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,770 \text{ V}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = 1,510 \text{ V}$.
- 5.6.12. Miareczkowano roztwór zawierający jony Fe^{2+} za pomocą mianowanego roztworu CeCl_4 . Oblicz jaki błąd popełniono kończąc miareczkowanie przy potencjale $E = 800 \text{ mV}$. Potencjały formalne przyjmij odpowiednio:
 $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = 1,280 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,670 \text{ V}$.

- 5.6.13. W jakim zakresie potencjału należy ukończyć miareczkowanie roztworu Sb (III) roztworem nadmanganianu (VII) potasu w środowisku kwaśnym o $\text{pH} = 1$, aby błąd miareczkowania nie przekroczył $\pm 2\%$. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą $E_{\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}}^{0'} = 0,640 \text{ V}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = 1,510 \text{ V}$.
- 5.6.14. Podczas miareczkowania chlorku zawierającego $0,5 \text{ mmol Fe}^{3+}$ zużyto $4,6 \text{ cm}^3$ roztworu SnCl_2 o stężeniu $0,046 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz potencjał redoks układu w tym punkcie miareczkowania oraz popełniony błąd. Do obliczeń przyjmij następujące potencjały formalne: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,670 \text{ V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{0'} = 0,140 \text{ V}$.
- 5.6.15. Miareczkowano roztwór zawierający jony Fe^{3+} używając jako titrantu mianowany roztwór TiCl_3 . Oblicz, czy większy błąd popełniono kończąc miareczkowanie przy: a) $E = 238 \text{ mV}$, b) $E = 580 \text{ mV}$. Potencjały formalne w środowisku reakcji wynoszą odpowiednio: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,680 \text{ V}$, $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^{0'} = 0,120 \text{ V}$.

6. Kompleksometria

6.1. Wstęp

Podstawą metod kompleksometrycznych są reakcje kompleksowania różnego typu, w wyniku których powstają rozpuszczalne i słabo zdysocjowane kompleksy. W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu, miareczkowanie kompleksometryczne można podzielać na takie, w których tworzą się kompleksy niechelatowe, utworzone przez ligandy jednofunkcyjne i kompleksy chelatowe, utworzone przez kompleksy wielofunkcyjne (wielokleszczowe).

W tym drugim przypadku stosuje się często określenie: miareczkowanie chelatometryczne.

Wiele metod analitycznych wykorzystuje tworzenie się kompleksów, przykładem mogą być:

- grawimetria (analiza wagowa) - np. kompleks Ni^{2+} z dimetyloglioksymem,
- metody objętościowe - głównie zastosowanie EDTA jako titrantu,
- spektrofotometria - np. kompleksy metali z ditiokarbaminianami.

Związki kompleksowe stosuje się także jako wskaźniki lub do maskowania substancji przeszkadzających w analizie.

6.2. Kompleksonometria

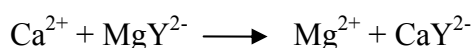
Istotny rozwój w miareczkowaniu kompleksometrycznym spowodowało odkrycie przez Gerolda Schwarzenbacha w latach 1945-1952 kompleksotwórczych właściwości kwasów aminopolikarboksylowych, których najczęściej stosowanym przedstawicielem jest kwas etylenodiaminotetraoctowy. Kwas ten oraz jego sól disodowa oznaczane są skrótem EDTA, pochodzącym od angielskiej nazwy **E**thylene**D**iamine**T**etraacetic **A**cid.

EDTA tworzy kompleksy z niemal wszystkimi metalami (z wyjątkiem grupy 1A), a stosunek $[\text{Me}]:[\text{EDTA}]$ w nich wynosi 1:1, niezależnie od wartościowości jonu metalu. Kompleksy te są trwałe (posiadają wysokie stałe trwałości) i dobrze rozpuszczalne w wodzie. Sześć atomów ligandowych jednej cząsteczki kwasu EDTA (4 atomy tlenu i 2 atomy azotu) wysyca koordynacyjnie atom metalu. Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne, w przypadku gdy metal wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe (np. żelazo, chrom, nikiel, miedź).

Miareczkowanie bezpośrednie – polega na dodawaniu mianowanego roztworu EDTA do roztworu zawierającego badany jon metalu oraz odpowiednie odczynniki maskujące i utrzymujące pożądaną wartość pH, przy czym do wyznaczenia punktu równoważności miareczkowania stosuje się metalowskażniki. W ten sposób można oznaczać, m.in. glin, żelazo (III), wapń, magnez, cer, cynk, kadm, miedź(II), nikiel i kobalt.

Miareczkowanie odwrotne - stosuje się w przypadku, gdy jony oznaczanego metalu zbyt wolno ulegają kompleksowaniu lub gdy w roztworach o pH koniecznym do miareczkowania wytrącają się one w postaci osadu. Do miareczkowanego roztworu, w takich przypadkach, wprowadza się nadmiar mianowanego roztworu EDTA oraz odpowiedni roztwór buforowy. Nadmiar EDTA odmiareczkuje się następnie mianowanym roztworem jonu oznaczanego metalu. Metodą tą oznacza się również metale, które tworzą trwałe kompleksy z EDTA, lecz nie reagują ze wskaźnikami (np. tal) lub takie kationy, które tworzą zbyt trwałe kompleksy ze wskaźnikami (takie jak kompleksy niklu, kobaltu i glinu z czernią eriochromową T).

Miareczkowanie podstawieniowe – stosuje się w przypadku oznaczania jonów metali, które tworzą z EDTA kompleksy bardziej trwałe od, np. kompleksu magnezu z EDTA. Przykładem tego miareczkowania jest oznaczanie wapnia wobec czerni eriochromowej T. Jeżeli do analizowanego roztworu doda się kompleksu Mg-EDTA, w wyniku reakcji wymiany uwalnia się ilość jonów magnezu równoważna ilości oznaczanego kationu. Uwolnione jony magnezu miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA, przy czym zachodzi następująca reakcja wymiany:



Pośrednie oznaczanie anionów – polega na tym, że oznaczany anion strąca się roztworem odpowiedniego kationu, o znanym stężeniu, dodanego w ściśle określonej objętości. Nadmiar użytego roztworu kationu w przesączu po oddzieleniu osadu odmiareczkuje się mianowanym roztworem EDTA. W ten sposób oznacza się na przykład siarczany, stosując do ich strącania roztwór chlorku baru.

Ważnym zastosowaniem EDTA jest maskowanie jonów metali, takich jak bizmut, chrom(III), cynk, cyrkon, glin, kadm, kobalt, magnez, miedź, nikiel, ołów, tor, wanad i żelazo(III), które jest możliwe na skutek tworzenia kompleksów chelatowych z jonami metali. Właściwości chelatujące EDTA są na tyle silne, że tworzy ona kompleksy nawet z berylowcami.

Jest to najpowszechniej stosowany komplekson. EDTA jest ponadto wykorzystywany jako substancja podstawowa.

6.2.1. EDTA - wpływ pH

Trwałość kompleksów z EDTA zależy od pH roztworu:



Skoro ligandem jest jon Y^{4-} , wszystko co nań wpływa ma także wpływ na proces miareczkowania. Najważniejsze jest pH.

Aby uwzględnić wpływ pH, zamiast "zwykłej" stałej trwałości kompleksu:

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{4-}]}{[\text{M}][\text{Y}^{4-}]}$$

często wprowadza się warunkową stałą trwałości:

$$K'_{\text{MY}} = K_{\text{MY}} \cdot \alpha_{\text{Y}}$$

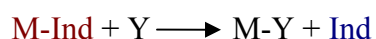
Tabela 6.1. Stałe tworzenia kompleksów EDTA z niektórymi metalami

jon	$\log K_{\text{MY}}$	jon	$\log K_{\text{MY}}$	jon	$\log K_{\text{MY}}$
Fe^{3+}	25,1	Pb^{2+}	18,0	La^{3+}	15,4
Th^{4+}	23,2	Cd^{2+}	16,5	Mn^{2+}	14,0
Cr^{3+}	23,0	Zn^{2+}	16,5	Ca^{2+}	10,7
Bi^{3+}	22,8	Co^{2+}	16,3	Mg^{2+}	8,7
Cu^{2+}	18,8	Al^{3+}	16,1	Sr^{2+}	8,6
Ni^{2+}	18,6	Ce^{3+}	16,0	Ba^{2+}	2,4

Wskaźniki kompleksometryczne

Powinny one:

- współzawodniczyć z EDTA o jon metalu, ale
- być słabszym ligandem od titrantu;
- wykazywać wyraźną różnicę między formą wolną i związaną w kompleks.



W obecności wskaźnika reakcja przebiega w ten sposób, że najpierw titrant kompleksuje metal niezwiązany, a gdy go zabraknie, wypiera wskaźnik z wcześniej przez ten utworzonych kompleksów.

6.3. Miareczkowanie kompleksometryczne – krzywa miareczkowania

Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego jest wykresem zależności wykładnika ze stężenia kompleksowanego metalu ($pMe = -\log(c_{Me})$) w funkcji ilości dodanego titrantu (V_L) lub ułamka zmiareczkowania (f).

Aby otrzymać ostry punkt końcowy, miareczkowany roztwór zwykle się buforuje. Zapewnia to właściwą ilość formy Y^{4-} oraz pozwala na występowanie EDTA w postaci rozpuszczalnej. Jak zwykle przy rozpatrywaniu krzywych miareczkowania dzielimy je na cztery obszary:

- próbka niezmiareczkowana ($f = 0$),
- obszar niedomiareczkowania ($0 < f < 1$),
- punkt równoważnikowy ($f = 1$),
- obszar przemiareczkowania ($f > 1$),

i dla każdego obszaru wyznaczamy wykładnik ze stężenia kompleksowanego metalu $p[Me]$.

6.3.1. Wyznaczenie przebiegu krzywej miareczkowania

dla $f = 0$,

$V_L = 0, f = 0, [MeL] = 0$ (kompleks nie istnieje)

$$[Me] = c_{Me}; \quad p[Me] = -\log c_{Me} \quad (6.1)$$

dla obszaru niedomiareczkowania $0 < f < 1$

W układzie znajdują się jony metalu $[Me]$ oraz kompleks $[MeL]$

$$\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} = [Me] + [MeL] \quad (6.2)$$

Stężenie powstałego kompleksu opisywane jest zależnością:

$$[MeL] = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} \quad (6.3)$$

W obszarze niedomiareczkowania stężenie jonów metalu $[Me]$ maleje i jest równe początkowej liczbie moli metalu ($c_{Me} \cdot V_0$) pomniejszonej o liczbę moli utworzonego kompleksu ($c_L \cdot V_L$), podzielone przez sumaryczną objętość roztworu ($V_0 + V_L$), zgodnie z równaniem:

$$[Me] = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} - [MeL] = \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L}; p[Me] = -\log\left(\frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L}\right); \quad (6.4)$$

Gdy stężenie kompleksowanego metalu oraz stężenie titrantu są równe $c_{Me} = c_L$ równanie przyjmuje postać:

$$[Me] = \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L}; \Rightarrow p[Me] = -\lg c_{Me} \frac{V_0 - V_L}{V_0 + V_L} \quad (6.5)$$

Na podstawie przeprowadzonych rozważań można stwierdzić, że przed punktem równoważności (PR) przebieg krzywej miareczkowania determinuje stężenie kompleksowanego metalu c_{Me}

dla $f = 1$, 100 % zmiareczkowania, punkt równoważności PR

W punkcie równoważności istnieje tylko kompleks $[MeL]$.

Z definicji punktu równoważności (PR) stężenia jonów metalu $[Me]_{PR}$ oraz ligandu $[L]_{PR}$ są sobie równe $[Me]_{PR} = [L]_{PR}$, a powstały kompleks definiowany jest poprzez stałą trwałości:

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} = \frac{[MeL]}{[Me]^2} \quad (6.6)$$

Stężenie kompleksu w punkcie równoważności obliczamy z równania:

$$[MeL] = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L}; \quad (6.7)$$

Po podstawieniu do wzoru na stałą trwałości kompleksu otrzymujemy:

$$K = \frac{[MeL]}{[Me]^2} = \frac{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L}}{[Me]^2} \quad (6.8)$$

a po przekształceniu wyznaczamy stężenie jonów metalu $[Me]_{PR}$ pochodzące z dysocjacji kompleksu:

$$[Me] = \sqrt{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + V_L)}}; \Rightarrow p[Me] = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{c_{Me} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + V_L)}\right) \quad (6.9)$$

Dla przypadku gdy $c_{Me} = c_L$; objętość $V_0 = V_L$

$$[MeL] = c_{Me} \cdot \frac{V_L}{V_0 + V_L} = \frac{c_{Me} \cdot V_L}{2 \cdot V_L} = \frac{c_{Me}}{2} \quad (6.10)$$

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} = \frac{c_{Me}}{2} \cdot \frac{1}{[Me]^2} \quad (6.11)$$

$$[Me] = \sqrt{\frac{c_{Me}}{2K}}; \Rightarrow p[Me] = -\log[Me] = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{Me}}{2K} = \frac{1}{2} \log \frac{2K}{c_{Me}} \quad (6.12)$$

Można stwierdzić, że w punkcie równoważności wykładnik ze stężenia jonów metalu zależy od stałej trwałości kompleksu K oraz od początkowego stężenia kompleksowanego metalu c_{Me} .

dla obszaru przemiareczkowania $f > 1$ (po punkcie równoważności PR)

Dla $f > 1$ w układzie znajduje się kompleks [MeL] oraz nadmiar jonów ligandu [L]

$$[L] + [MeL] = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} \quad (6.13)$$

Po przekroczeniu punktu równoważności PR jony metalu [Me] obecne w układzie pochodzą tylko z dysocjacji kompleksu.

$$[Me] = \frac{[MeL]}{K \cdot [L]} \quad (6.14)$$

Stężenie kompleksu [MeL] w układzie maleje (efekt rozcieńczenia).

$$[MeL] = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \quad (6.15)$$

Natomiast stężenie ligandu [L] możemy opisać zależnością:

$$[L] = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} - [MeL] = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} - \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} = \frac{(c_L \cdot V_L) - (c_{Me} \cdot V_0)}{V_0 + V_L} \quad (6.16)$$

po podstawieniu do wzoru na stałą trwałości kompleksu

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} \quad (6.17)$$

$$K = \frac{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L}}{[Me] \cdot \left(\frac{(c_L \cdot V_L) - (c_{Me} \cdot V_0)}{V_0 + V_L} \right)} = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{[Me] \cdot [(c_L \cdot V_L) - (c_{Me} \cdot V_0)]} \quad (6.18)$$

$$[Me] = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{K \cdot [(c_L \cdot V_L) - (c_{Me} \cdot V_0)]} \quad (6.19)$$

a w konsekwencji otrzymujemy równanie pozwalające obliczyć wartość wykładnika ze stężenia jonów metalu pMe po przekroczeniu punktu równoważności:

$$p[Me] = -\log \left(\frac{c_{Me} \cdot V_0}{K \cdot [(c_L \cdot V_L) - (c_{Me} \cdot V_0)]} \right) = -\log \frac{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{c_{Me} \cdot V_0}}{K \cdot \left(\frac{c_L \cdot V_L}{c_{Me} V_0} - \frac{c_{Me} V_0}{c_{Me} V_0} \right)} = -\log \frac{1}{K \cdot (f-1)} \quad (6.20)$$

Dla przypadku gdy stężenie analitu c_{Me} oraz stężenie titrantu c_L są równe $c_{Me} = c_L$

otrzymujemy uproszczone zależności:

$$[L] = c_L \cdot \frac{V_L - V_0}{V_0 + V_L} \quad (6.21)$$

$$[MeL] = c_{Me} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_L} \quad (6.22)$$

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} = c_{Me} \cdot \frac{\frac{V_0}{V_0 + V_L}}{[Me] \cdot c_{Me} \cdot \frac{V_L - V_0}{V_0 + V_L}} = \frac{V_0}{[Me] \cdot (V_L - V_0)} \quad (6.23)$$

$$[Me] = \frac{V_0}{K \cdot (V_L - V_0)} \quad (6.24)$$

Podsumowując, przebieg krzywej miareczkowania kompleksonometrycznego możemy wyznaczyć korzystając z podanych poniżej zależności.

1. dla $f = 0$

$$p[Me] = -\log c_{Me} \quad (6.25)$$

2. dla $0 < f < 1$

$$p[Me] = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = -\log \left[\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} (1-f) \right] \quad (6.26)$$

$$p[Me] = -\lg[Me] = -\lg \frac{V_0}{K' \cdot (V_L - V_0)} = \lg(K' \frac{V_L - V_0}{V_0}) \quad (6.27)$$

3. dla f = 1

$$p[Me] = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{Me}}{K \cdot (V_0 + V_L)} \quad (6.28)$$

4. dla f > 1

$$p[Me] = -\log \frac{1}{K \cdot (f - 1)} \quad (6.29)$$

6.4. Przykładowe zadania

Przykład 1

Wyznaczyć krzywą miareczkowania 100 cm³ roztworu soli (Zn²⁺) o stężeniu 0,05 mol/dm³ roztworem EDTA o stężeniu 0,1 mol/dm³ dla: f = 0, f = 0,5, f = 0,99, f = 0,999, f = 1,001, f = 1,01, f = 2. Stała trwałości kompleksu ZnEDTA wynosi K' = 3 · 10¹⁶.

1. Dla f = 0

$$V_L = 0, [MeL] = 0$$

$$[Me] = c_0; p[Me] = -\log 0,05 = 1,3$$

2. Dla 0 < f < 1 ważne do f = 0,99

$$[Me] = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} - \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \left(1 - \frac{c_L \cdot V_L}{c_{Me} \cdot V_0}\right) = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} (1 - f)$$

Dla: f = 0,5

$$f = \frac{c_L \cdot V_L}{c_{Me} \cdot V_0};$$

$$V_L = \frac{f \cdot c_{Me} \cdot V_0}{c_L} = \frac{0,5 \cdot 0,05 \cdot 100}{0,1} = 25 \text{ cm}^3$$

$$[Me] = \frac{0,05 \cdot 100}{100 + 25} (1 - 0,5) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

$$p[Me] = 1,70$$

Dla $f = 0,99$

$$f = \frac{c_L V_L}{c_{Me} V_0};$$

$$V_L = \frac{f \cdot c_{Me} V_0}{c_L} = \frac{0,99 \cdot 0,05 \cdot 100}{0,1} = 49,5 \text{ cm}^3$$

$$[Me] = \frac{0,05 \cdot 100}{100 + 49,5} (1 - 0,99) = \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$p[Me] \approx 3,5$$

Dla $f = 1$

$[Me] = [L] \ll [MeL]$ bo kompleks prawie nie dysocjuje

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]}$$
$$K = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \cdot \frac{1}{[Me]^2}$$

$$[Me] = \sqrt{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{(V_0 + V_L)} \cdot \frac{1}{K}}$$

$$[Me] = \sqrt{\frac{0,05 \cdot 100}{150 \cdot 3 \cdot 10^{16}}} \approx 10^{-9}$$

$$p[Me] = 9$$

Dla $f > 1$;

$f = 1,01$; po przekroczeniu PR jony $[Me]$ pochodzą tylko z dysocjacji kompleksu $[MeL]$ $[Me] \ll [MeL]$. Ich stężenie w roztworze wyznaczamy korzystając ze stałej trwałości kompleksu:

$$[Me] = \frac{[MeL]}{K \cdot [L]}$$

Po przekroczeniu PR stężenie kompleksu maleje (efekt rozcieńczenia). Stężenie kompleksu wyznaczamy z zależności:

$$[MeL] = \frac{c_M \cdot V_0}{V_0 + V_L}$$

Natomiast stężenie ligandu [L] wyznaczamy z równania:

$$[L] = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} - \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} = \frac{c_L \cdot V_L - c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L}$$

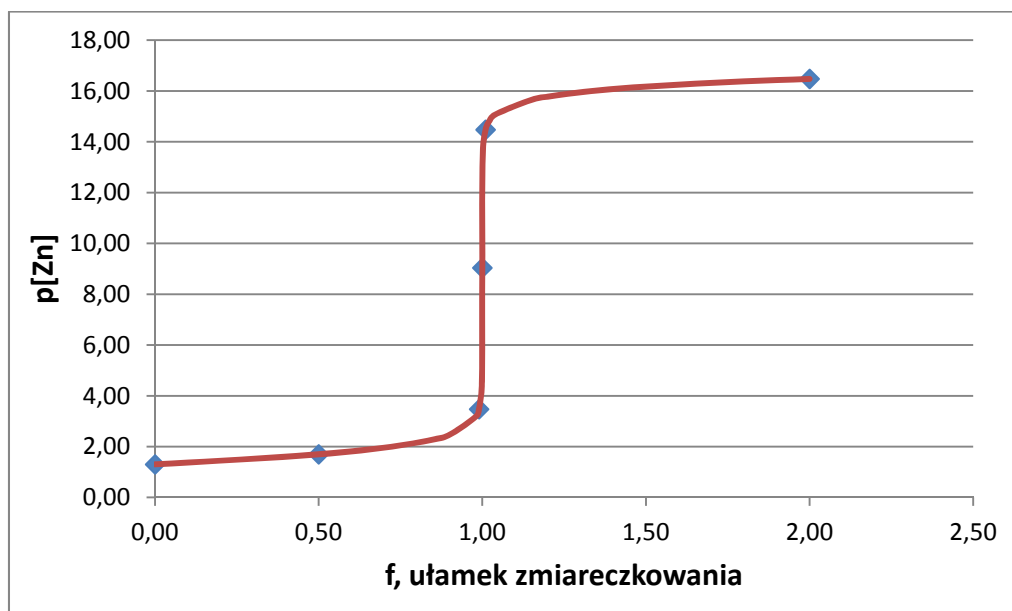
$$[Me] = \frac{[MeL]}{K \cdot [L]} = \frac{\frac{c_M \cdot V_0}{V_0 + V_L}}{K \cdot \frac{c_L \cdot V_L - c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L}} = \frac{1}{K \cdot (f - 1)}$$

$$[Me] = \frac{1}{3 \cdot 10^{16} \cdot 10^{-2}} = 3,3 \cdot 10^{-15}$$

$$p[Me] \approx 14,5$$

Dla $f = 2$ wykładnik ze stężenia jonów metalu wynosi $p[Me] \approx 16,5$.

Wyznaczona krzywa miareczkowania jonów Zn^{2+} ($0,05 \text{ mol/dm}^3$) mianowanym roztworem EDTA ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) ma przebieg przedstawiony na Rysunku 6.3.



Rysunek 6.3. Krzywa miareczkowania kompleksonometrycznego jonów Zn^{2+} (dane z Przykładu 1)

Przykład 2

Do 50 ml roztworu soli magnezu Mg^{2+} o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ dodano 25 ml EDTA o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz wykładnik stężenia jonów magnezu. Stała trwałości kompleksu wynosi $5 \cdot 10^8$.

Określamy w jakim miejscu miareczkowania się znajdujemy, wyznaczając ułamek zmiareczkowania (f):

$$f = \frac{c_L \cdot V_L}{c_0 \cdot V_0} = \frac{0,1 \cdot 25}{0,05 \cdot 50} = 1$$

Znajdujemy się w punkcie równoważności. W PR istnieje tylko kompleks MgEDTA

$$K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} = \frac{c_{Me} \cdot V_0}{[Me]^2 (V_0 + V_L)}$$

Stężenie jonów $[Mg^{2+}]$ wyznaczamy ze stałej trwałości kompleksu MgEDTA

$$[Me] = \sqrt{\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \cdot \frac{1}{K}}$$

$$[Me] = \sqrt{\frac{0,05 \cdot 50}{(50 + 25) \cdot 5 \cdot 10^8}} \approx \sqrt{\frac{0,0333}{5 \cdot 10^8}}$$

$$pMe = 5,09$$

Przykład 3

Miareczkowano roztwór soli Ba (II) o stężeniu 10^{-3} mol/dm^3 w roztworze alkalicznym za pomocą roztworu EDTA o stężeniu $0,015 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz $p[Ba]$ po związaniu w kompleks 30 % jonów Ba (II), $K'_{BaEDTA} = 1,25 \cdot 10^7$.

Z treści zadania wynika że w kompleks związano 30 % jonów Ba (II) to znaczy, że procent zmiareczkowania $f = 0,3$, czyli, że znajdujemy się przed punktem równoważności PR.

$$p[Ba] = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot (f \cdot \frac{c_{Me} \cdot V_0}{c_L})}{V_0 + (f \cdot \frac{c_{Me} \cdot V_0}{c_L})} = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0 \cdot (1 - f)}{V_0 \cdot (1 + f \cdot \frac{c_{Me}}{c_L})} = -\log c_{Me} \cdot \left(\frac{1 - f}{1 + f \cdot \frac{c_{Me}}{c_L}} \right)$$

Wyznaczamy $p[Ba]$ korzystając z zależności:

$$p[Ba] = -\log c_{Me} \frac{1 - f}{1 + f \cdot \frac{c_{Me}}{c_L}} = -\log 0,001 \frac{1 - 0,3}{1 + 0,3 \cdot \frac{0,001}{0,015}} = 3,2$$

Po związaniu w kompleks 30 % jonów Ba^{2+} wykładnik ze stężenia jonów wynosi $p[Ba] = 3,2$.

Przykład 4

Miareczkowano roztwór soli wapnia o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ w środowisku alkalicznym, wobec mureksydu jako wskaźnika. Obliczyć $p\text{Ca}$ po miareczkowaniu: a) 50, b) 90, c) 100 % wapnia oraz d) po dodaniu 15 % nadmiaru EDTA. $K_{\text{CaEDTA}} = 2,0 \cdot 10^9$.

Musimy wyznaczyć wykładnik ze stężenia jonów $[\text{Ca}]$ dla $f = 0,5$, $f = 0,9$, $f = 1$ oraz dla $f = 1,15$.

Dla $f = 0,5$ oraz $f = 0,9$ korzystamy z zależności:

$$p[\text{Ca}] = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_L \cdot (f \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{c_L})}{V_0 + (f \cdot \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{c_L})} = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 \cdot (1-f)}{V_0 \cdot (1 + f \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})} = -\log c_{\text{Me}} \cdot \left(\frac{1-f}{1 + f \frac{c_{\text{Me}}}{c_L}} \right)$$

$f = 0,5$

$$p[\text{Ca}] = -\log 0,02 \frac{(1-0,5)}{(1+0,5 \frac{0,02}{0,05})} = 2,1$$

$f = 0,9$

$$p[\text{Ca}] = -\log 0,02 \frac{(1-0,9)}{(1+0,9 \frac{0,02}{0,05})} = 2,8$$

dla $f = 1$

$$p[\text{Ca}] = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + V_L)} = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + f \cdot V_0 \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})} = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{\text{Me}}}{K \cdot (1 + \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})}$$

$$p[\text{Ca}] = -\frac{1}{2} \log \frac{0,02}{2,0 \cdot 10^9 (1 + \frac{0,02}{0,05})} = 5,6$$

dla $f = 1,15$

$$p[\text{Ca}] = -\log \frac{1}{K \cdot (f-1)}$$

$$p[\text{Ca}] = -\log \frac{1}{2,0 \cdot 10^9 (1,15-1)} = 8,5$$

Przykład 5

Miareczkowano roztwór soli Bi(III) o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu. Oblicz skok ($\Delta p[\text{Bi}]$) krzywej miareczkowania w granicach $\pm 2 \%$, stała trwałości kompleksu $K_{\text{BiEDTA}}=10^{28}$.

Wyznaczamy wykładnik ze stężenia jonów Bi^{3+} $p[\text{Bi}]$ dla $f=0,98$ oraz $f=1,02$

Dla $f = 0,98$, $c_{\text{Me}} = c_{\text{L}}$

$$p[\text{Bi}] = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_{\text{L}} \cdot V_{\text{L}}}{V_0 + V_{\text{L}}} = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_{\text{Me}} \cdot f \cdot V_0}{V_0 + f \cdot V_0} = -\log \left(c_{\text{Me}} \frac{V_0 \cdot (1-f)}{V_0 \cdot (1+f)} \right) = -\log \left(c_{\text{Me}} \cdot \frac{1-f}{1+f} \right)$$

$$p[\text{Bi}] = -\log \left(c_{\text{Me}} \frac{(1-f)}{(1+f)} \right) = -\log \left(0,2 \cdot \frac{(1-0,98)}{(1+0,98)} \right) = 2,7$$

Dla $f = 1,02$

$$p[\text{Bi}] = -\log \frac{1}{K \cdot (f-1)} = -\log \frac{1}{10^{28} \cdot (1,02-1)} = 26,3$$

Obliczamy skok krzywej miareczkowania:

$$(\Delta p[\text{Bi}]) = p[\text{Bi}] (f = 1,02) - p[\text{Bi}] (f = 0,98) = 26,3 - 2,7 = 23,6$$

Przykład 6

Do 100 cm^3 roztworu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dodano a) 50 cm^3 EDTA o stężeniu $0,08 \text{ mol/dm}^3$; b) 150 cm^3 EDTA o stężeniu $0,08 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz jakie jest stężenie jonów $[\text{Mg}]$ wyrażone, jako wykładnik $p[\text{Mg}]$ w każdym punkcie miareczkowania. Stała trwałości kompleksu Mg EDTA $K = 5 \cdot 10^8$.

$$c_{\text{Me}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3, V_0 = 50 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{EDTA}} = 0,08 \text{ mol/dm}^3$$

a) $V_{\text{L}} = 50 \text{ cm}^3$

b) $V_{\text{L}} = 150 \text{ cm}^3$

Wyznaczamy wartości f dla dwóch przypadków:

a)

$$f = \frac{c_{\text{L}} \cdot V_{\text{L}}}{c_{\text{Me}} \cdot V_0} = \frac{50 \cdot 0,08}{100 \cdot 0,1} = 0,4$$

Wyznaczamy $p[\text{Mg}^{2+}]$ dla $f = 0,4$ z zależności:

$$p[\text{Mg}] = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 - c_L \cdot (f \cdot \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{c_L})}{V_0 + (f \cdot \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{c_L})} = -\log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0 \cdot (1-f)}{V_0 \cdot (1 + f \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})} = -\log \left(c_{\text{Me}} \frac{1-f}{1 + f \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L}} \right)$$

$$p[\text{Mg}] = -\log \left(c_{\text{Me}} \cdot \frac{1-f}{1 + f \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L}} \right) = -\log \left(0,1 \cdot \frac{1-0,4}{1 + 0,4 \cdot (\frac{0,1}{0,08})} \right) = 1,4$$

b)

$$f = \frac{c_L \cdot V_L}{c_{\text{Me}} \cdot V_0} = \frac{150 \cdot 0,08}{100 \cdot 0,1} = 1,2$$

Wyznaczamy $p[\text{Mg}^{2+}]$ dla $f = 1,2$ z zależności:

$$p[\text{Mg}] = -\log \frac{1}{K \cdot (f-1)} = -\log \frac{1}{5^{8,7} \cdot (1,2-1)} = 8,0$$

Przykład 7

Miareczkowano roztwór soli Sr(III) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu $0,25 \text{ mol/dm}^3$. Miareczkowanie zakończono przy $p[\text{Sr}] = 7,2$. Jaki popełniono błąd? $K_{\text{SrEDTA}} = 3,98 \cdot 10^8$.

Musimy określić w jakim punkcie miareczkowania się znajdujemy wyznaczając wykładnik ze stężenia jonów $p[\text{Sr}]$ w PR.

W PR $f = 1$

$$c_{\text{Me}} \cdot V_0 = c_L \cdot V_L$$

$$V_L = V_0 \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L}$$

Korzystamy z zależności:

$$p[\text{Sr}] = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + V_L)} \right) = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{\text{Me}} \cdot V_0}{K \cdot (V_0 + V_0 \cdot \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})} = -\frac{1}{2} \log \frac{c_{\text{Me}}}{K \cdot (1 + \frac{c_{\text{Me}}}{c_L})}$$

$$p[\text{Sr}] = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{c_{\text{Me}}}{K(1 + \frac{c_{\text{Me}}}{c_{\text{L}}})}\right) = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{0,1}{3,98 \cdot 10^8 (1 + \frac{0,1}{0,25})}\right) = 4,95$$

$$p[\text{Sr}]_{\text{PR}} = 4,95 < p[\text{Sr}] = 7,2$$

co znaczy że znajdujemy się za punktem równoważności PR.

Wyznaczamy wartość f dla $p[\text{Sr}] = 7,2$ korzystając z zależności:

$$p[\text{Sr}] = -\log \frac{1}{K \cdot (f-1)} = 4,7 = -\log \frac{1}{3,98 \cdot 10^{86} \cdot (f-1)} = 7,2$$

$$[\text{Sr}] = \frac{1}{3,98 \cdot 10^8 (f-1)} = 10^{-7,2}$$

$$[\text{Sr}] = 3,98 \cdot 10^8 \cdot (f-1) = 10^{7,2} \text{ mol/dm}^3$$

$$F = 1,04$$

Wyznaczamy błąd miareczkowania:

$$BM = (f-1) \cdot 100 \% = (1,04-1) \cdot 100 \% = 4 \%$$

Przykład 8

Miareczkowano roztwór jonów Bi^{3+} o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu. Oblicz w jakim zakresie stężeń bizmutu $[\text{Bi}]$ należy zakończyć miareczkowanie, aby błąd miareczkowania nie przekroczył 1 %. Stała trwałości kompleksu $K_{\text{BiEDTA}} = 1 \cdot 10^{28}$.

Błąd miareczkowania ma być mniejszy niż 1 %

$$BM = |f - 1| \cdot 100\%$$

tzn., że musimy wyznaczyć stężenie jonów metalu dla $f = 0,99$ oraz $f = 1,01$.

Wyznaczamy $p[\text{Bi}]$ dla $f = 0,99$ korzystając z zależności:

$$pMe = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0 - c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L} = -\log \frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \cdot (1 - f)$$

Ponieważ $c_{Me} = c_{\text{EDTA}}$ ułamek zmiareczkowania (f) możemy zapisać w uproszczony sposób:

$$f = \frac{V_L}{V_0}$$

$V_L = f \cdot V_0$ i po podstawieniu do wzoru otrzymujemy:

$$p[\text{Bi}] = -\log \left(\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + V_L} \cdot (1 - f) \right) = -\log \left(\frac{c_{Me} \cdot V_0}{V_0 + f \cdot V_0} \cdot (1 - f) \right) = -\log \left(c_{Me} \cdot \frac{1 - f}{1 + f} \right) = -\log 0,01 \cdot \frac{(1 - 0,99)}{(1 + 0,99)} = 4,00$$

$$[\text{Bi}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Dla $f = 1,01$ korzystamy z zależności:

$$p[\text{Bi}] = -\log \frac{1}{K \cdot (f - 1)} = -\log \frac{1}{1 \cdot 10^{28} \cdot (1,01 - 1)} = 27,95$$

$$[\text{Bi}] = 1,1 \cdot 10^{-28} \text{ mol/dm}^3$$

Aby błąd miareczkowania nie przekroczył 1% stężenie $[\text{Bi}]$ powinno być zawarte w przedziale:

$$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 > [\text{Bi}] > 1,1 \cdot 10^{-28} \text{ mol/dm}^3$$

6.5. Zadania

- 6.5.1. Miareczkowano roztwór soli strontu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$ wobec mureksydu w roztworze o pH 12. Oblicz wykładnik ze stężenia jonów strontu $p[\text{Sr}]$ po zmiareczkowaniu 95 % jonów strontu.
- 6.5.2. Miareczkowano roztwór soli baru o stężeniu $0,001 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu w roztworze alkalicznym. Oblicz wykładnik ze stężenia $p[\text{Ba}]$ po związaniu w kompleks a) 30 %, b) 70 %, c) 90 %, d) 100 % jonów baru Stała trwałości kompleksu wynosi $K = 1,25 \cdot 10^7$.
- 6.5.3. Oblicz błąd jaki popełniono kończąc miareczkowanie roztworu jonów Cu (II) o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu przy $p[\text{Cu}] = 6,0$. stała trwałości kompleksu $K'_{\text{CuEDTA}} = 6,3 \cdot 10^{18}$.

- 6.5.4. W trakcie miareczkowania 250 cm³ roztworu jonów Zn (II) o stężeniu 0,02 mol/dm³ dodano taką ilość 0,03 mol/dm³ EDTA, że wykładnik ze stężenia jonów metalu w roztworze p[Zn] miało wartość 2,7. Jaki błąd popełniono w trakcie tego miareczkowania ? $K_{ZnEDTA} = 3 \cdot 10^{16}$
- 6.5.5. Miareczkowano 100 cm³ roztworu jonów Ca²⁺ o stężeniu 0,05 mol/dm³ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu 0,1 mol/dm³. Miareczkowanie zakończono przy p[Ca] = 4,5. Jaki popełniono błąd? $K_{CaEDTA} = 5 \cdot 10^{10}$.
- 6.5.6. W jakim zakresie stężenia jonów Mg²⁺ wyrażonych jako wykładnik ze stężenia p[Mg] należy zakończyć miareczkowanie 100 cm³ roztworu tych jonów o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/dm³ aby popełnić błąd nie większy niż 0,1 % ? $K_{MgEDTA} = 3 \cdot 10^{11}$
- 6.5.7. Obliczyć skok krzywej miareczkowania kompleksometrycznego 100 cm³ roztworu soli Ba²⁺ o stężeniu 0,02 mol/dm³. za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu w granicach $\pm 0,5$ %. $K_{BaEDTA} = 6,31 \cdot 10^7$
- 6.5.8. Miareczkowano roztwór soli Sr(II) o stężeniu 0,01 mol/dm³ za pomocą roztworu EDTA o tym samym stężeniu. Oblicz skok krzywej miareczkowania (Δp_{Sr} dla $f=0,99 \div 1,01$). $K_{SrEDTA} = 4 \cdot 10^8$
- 6.5.9. Obliczyć punkty krzywej miareczkowania roztworu jonów Ni²⁺ o stężeniu 0,1 mol/dm³ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu 0,2 mol/dm³ dla: $f = 0$; $0,5$; $f = 0,99$; $f = 1$; $f = 1,01$; $f = 2$. $K_{NiEDTA} = 4 \cdot 10^{18}$
- 6.5.10. Obliczyć błąd jaki popełniono kończąc miareczkowanie roztworu jonów Mg²⁺ o stężeniu 0,01 mol/dm³ za pomocą roztworu EDTA o stężeniu 0,015 mol/dm³ przy p[Me]=2,5. $K_{MgEDTA}=5 \cdot 10^8$

7. Analiza wagowa

7.1. Wstęp

Analiza wagowa (grawimetria) jest jedną z metod analizy ilościowej w chemii analitycznej. Polega ona na dokładnym określeniu masy oznaczanej substancji, którą przeprowadza się w trudno rozpuszczalny związek za pomocą odpowiedniego odczynnika strącającego. Następnie osad oddziela się od roztworu, przemywa w celu usunięcia zanieczyszczeń i suszy lub praży do momentu osiągnięcia stałej masy. Na podstawie pomiaru masy wytrąconego osadu oblicza się zawartość analitu w analizowanej próbce. Innym sposobem jest wydzielenie pierwiastka z analizowanej próbki w wyniku reakcji elektrodowej, co zalicza się do metod elektroanalitycznych, które zostaną omówione w innym rozdziale.

Osady wykorzystywane w analizie wagowej muszą spełniać określone wymogi.

- Osad musi posiadać stały, ściśle określony skład chemiczny, o znanej zawartości procentowej oznaczanego składnika, a ewentualne zmiany składu procentowego wynikające z procesów suszenia lub prażenia powinny przebiegać ilościowo.
- Osad powinien być praktycznie nierozpuszczalny, czyli musi mieć niewielki iloczyn rozpuszczalności. Rozpuszczalność takiego osadu powinna być nie większa niż $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Ilość substancji pozostającej w roztworze po oddzieleniu osadu nie może przekraczać 0,1-0,2 mg. Obniżenie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych substancji można osiągnąć poprzez dodanie nadmiaru odczynnika strącającego (zasada stałości iloczynu rozpuszczalności).
- Wytrącony osad (krystaliczny lub koloidalny) powinien mieć postać odpowiednią do sączenia i przemywania.
- Strącony osad powinien charakteryzować się dużą masą cząsteczkową w stosunku do masy oznaczanego składnika (mały mnożnik analityczny). Dzięki temu możliwe jest zmniejszenie błędów podczas ważenia, a ewentualne straty osadu w mniejszym stopniu wpływają na wynik.

Metodami analizy wagowej można oznaczać praktycznie wszystkie metale i niemetale (kationy i aniony). Oznaczają się one dużą dokładnością, błąd względny zazwyczaj jest nie większy niż 0,1 % i w dużej mierze zależy od dokładności ważenia. Ujemną stroną analizy wagowej jest długi czas wykonywania wszystkich etapów.

Podstawowe czynności w analizie wagowej można podzielić na siedem głównych etapów.

- Ogrzewanie cieczy

Jeśli objętość badanego roztworu jest zbyt duża, to przed przystąpieniem do strącania osadu przeprowadza się proces odparowywania cieczy. Odparowanie stosowane jest również wtedy, gdy konieczne jest wyparcie kwasów lotnych przez mniej lotne kwasy oraz amoniaku przez wodorotlenki metali alkalicznych.

W analizie wagowej odparowywanie cieczy przeprowadza się w zlewkach, tyglach oraz w porcelanowych lub platynowych parownicach. Natomiast do ogrzewania roztworów wykorzystuje się płyty grzejne oraz łaźnie wodne, powietrzne lub piaskowe. Proces odparowywania przebiega znacznie szybciej wtedy, gdy wydzielające się pary cieczy są możliwie jak najszybciej usuwane z powierzchni parującej cieczy. Dlatego też odparowywanie powinno być przeprowadzane pod wyciągiem.

Podczas prowadzonego procesu odparowania, który ma na celu zatężenie roztworu, należy zabezpieczyć ogrzewane ciecze przez przegrzaniem i „wyrzuceniem” roztworu w razie nagłego wrzenia. Zapobiec temu można poprzez umieszczenie w zlewce z ogrzewanym roztworem szklanego pręcika oraz nakrywanie naczynia szkiełkiem zegarkowym.

- Wytrącanie osadu oraz sprawdzanie całkowitości strącenia

Strącanie osadu przeprowadza się zadając przygotowany wg przepisu roztwór (rozcieńczony, ogrzany, zakwaszony itp.) odczynnikiem strącającym. Odczynnik wlewa się tak, aby spływał po szklanym pręciku, co zapewnia wyjątkową ostrożność w dodawaniu substancji strącającej. Odczynnik strącający powinien dodawany być dotąd aż osad przestanie się wytrącać. W przypadku wystąpienia trudności w zaobserwowaniu zakończenia wytrącania się osadu, należy poczekać aż osad opadnie na dno naczynia i wtedy ponownie dodać odczynnik (po ścianie zlewki).

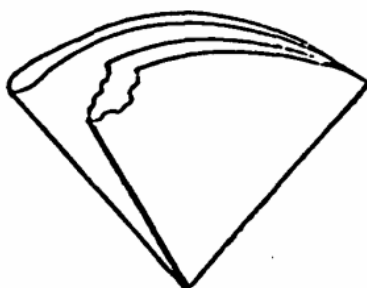
Po rozpoczęciu sączenia zawsze należy sprawdzić całkowitość strącenia. W tym celu po otrzymaniu pierwszej części przesączu, dodaje się do niego odczynników strącających. Jeśli w roztworze nadal strąca się osad, wówczas po otrzymaniu całego przesączu, kontynuuje się wytrącanie. Sprawdzanie całkowitości strącenia przeprowadza się aż do momentu kiedy w każdej kolejnej, pierwszej porcji przesączu, po dodaniu odczynników strącających, przestanie wytrącać się osad.

Strącony osad należy następnie odsączyć i przemyć.

- Wybór i umieszczenie sączka w lejku

Odpowiedni dobór i przygotowanie sączka jest warunkiem dobrego sączenia. Jakość użytego sączka zależy od postaci osadu oraz od cieczy macierzystej. Rozróżniamy bibuły twarde, używane do sączenia osadów krystalicznych oraz bibuły średnie i miękkie, wykorzystywane podczas sączenia osadów koloidalnych. Należy również pamiętać, że rozmiar sączka dobierany jest nie ze względu na wielkość lejka ale zależy on od ilości otrzymanego osadu. Jeśli zatem sączek wystaje powyżej brzegu lejka, niezbędne jest odpowiednie przycięcie jego brzegów.

Przygotowanie sączka polega na złożeniu krążka bibuły na pół a następnie ponownie na pół, tak aby sączek rozłożony w lejku przylegał do jego ścianek swą górną częścią. Aby uzyskać jeszcze lepszy kontakt sączka ze ścianami lejka odrywa się kawałek rogu sączka jak przedstawiono na Rysunku 7.1 i zachowuje się go do wykorzystania w kolejnym etapie oznaczania.



Rysunek 7.1. Sposób prawidłowego przygotowania sączka

Kiedy sączek zostanie już umieszczony w lejku nalewa się do niego wody. Po delikatnym uniesieniu bibuły, woda powinna spłynąć tak aby w rurce pozostał słupek cieczy, co w konsekwencji znacznie ułatwi sączenie.

Zarówno dobór sączka jak i stosowanie odpowiedniego lejka jest niezwykle ważne podczas sączenia osadów. W analizie wagowej najczęściej wykorzystywane są lejki szybkoschnące z długą i wąską nóżką. Przygotowany lejek, z uformowanym sączkiem wewnątrz umieszcza się na podstawce, podstawiając pod spód zlewkę.

- Przemywanie osadów oraz przenoszenie ich na sączek

Bardzo często podczas oznaczeń w analizie wagowej osady ciężkie i łatwo opadające na dno naczynia wstępnie przemywa się przez dekantację. W tym przypadku zlewa się

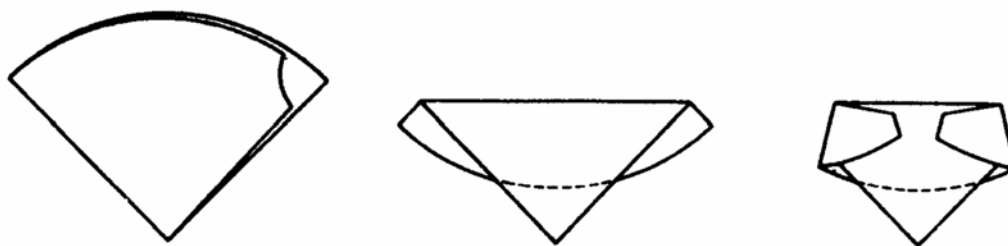
roztwór znajd osadu na sączek, po czym kilkakrotnie przemywa się osad w zlewce niewielkimi porcjami cieczy przemywającej, zlewając każdorazowo ciecz przemywająca na sączek po opadnięciu osadu na dno. Roztwór należy wlewać na sączek około 1 cm poniżej jego brzegów, po bagietce szklanej, która umieszczona jest tak aby ciecz spływała na boczną ściankę sączka. Kiedy po raz ostatni dodaje się wody lub innego roztworu przemywającego, należy zmieszać osad wraz z cieczą przemywającą a następnie przenieść ilościowo zawiesinę z osadem na sączek. Zachowany kawałek bibuły wykorzystuje się po to aby po zakończeniu sączenia zebrać nim resztki osadu ze ścianek zlewki i dołączyć do całości na sączku.

Równie często co dekantacja stosowane jest przemywanie osadu bezpośrednio na sączku. W tym wypadku do osadu na sączku kilka razy dodaje się roztworu przemywającego pamiętając, że nową porcją roztworu przemywającego wlewa się na sączek dopiero aż poprzednia porcja całkowicie spłynie z bibuły.

Po zakończeniu przemywania konieczne jest sprawdzenie przemycia osadu. Aby to wykonać, zbiera się kilka kropel przesączu na szkiełko zegarkowe i zadaje odpowiednim odczynnikiem. W ten sposób stwierdza się brak lub obecność jonów, które mogłyby przeszkadzać w oznaczeniu.

- Umieszczanie sączka w tyglu

Sączek z przemytym osadem bardzo ostrożnie wyjmuje się z lejka, chwytając się za jego zewnętrzną stronę i składa tak jak przedstawiono na Rysunku 7.2. Złożony sączek umieszcza się we wcześniej przygotowanym, porcelanowym tyglu. Przygotowanie tygla polega na wyprażeniu naczynia do stałej masy w tej samej temperaturze, w której będzie następnie prażony osad.



Rysunek 7.2. Prawidłowe składanie sączka z osadem

- Suszenie, spalanie i prażenie osadu

Prażenie osadów poprzedza etap suszenia sączka z osadem. W tym celu umieszcza się porcelanowy tygiel na szalce Petriego i wstawia się go do suszarki. Po ukończeniu suszenia, tygiel ustawia się ukośnie na trójkącie porcelanowym i częściowo nakrywa się go pokrywką a następnie ogrzewa się go bardzo delikatnym, nieświecącym płomieniem palnika, zważając na to, aby bibuła nie zapaliła się płomieniem. Na tym etapie sączek ulega zwęgleniu.

Po zwęgleniu sączka, zwiększa się płomień palnika i obserwuje się spalanie sączka aż do momentu, w którym w tyglu zostanie jedynie osad. Wówczas tygiel umieszcza się w trójkącie pionowo, jeśli wymaga tego opis danego oznaczenia – całkowicie przykrywa się pokrywką i praży przez około 30 minut w zwiększonym płomieniu palnika.

Po zakończeniu prażenia, tygiel chwyta się czystymi szczypcami i umieszcza się go w eksykatorze.

- Ważenie osadu

Eksykator jest szerokim, szklanym naczyniem z pokrywą ze szlifem, na dnie którego znajduje się substancja pochłaniająca wilgoć. Eksykatory wykorzystuje się do przechowywania wyprażonych tygli oraz tygli z wyprażonym osadem. W naczyniu tym stygną tygle z osadem nie pochłaniając przy tym wody ani dwutlenku węgla z powietrza.

Po umieszczeniu wyprażonych tygli z osadem w eksykatorze, odstawia się naczynie na ok. godzinę do pokoju wagowego aby tygle osiągnęły temperaturę pomieszczenia wagowego. Po ostygnięciu porcelanowych tygli z osadem, waży się je na wadze analitycznej zachowując wszystkie zasady prawidłowego ważenia. Następnie osad praży się ok. 30 minut i powtarza się powyższe czynności do momentu uzyskania w dwóch kolejnych ważeniach różnicy masy mniejszej niż 0,0004 g. Jeśli zamierzony cel zostanie osiągnięty, można uznać, że uzyskano stałą masę osadu.

Zawartość oznaczanego składnika w próbce można wyliczyć znając wzór chemiczny strąconego osadu. Przeprowadzenie tych obliczeń ułatwia tzw. mnożnik analityczny (stechiometryczny) F . Jest to stosunek masy molowej oznaczanego składnika (M_1) do masy molowej związku, który waży się po wyprażeniu lub wysuszeniu (M_2):

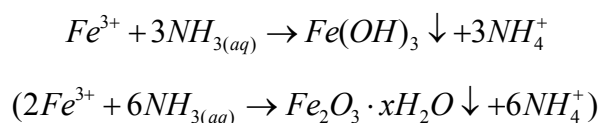
$$F = \frac{M_1}{M_2} \quad (7.1)$$

Ilość składnika oznaczanego oblicza się z iloczynu mnożnika analitycznego i masy osadu. Przykład obliczania mnożnika analitycznego dla wagowego oznaczania żelaza przedstawiono poniżej.

7.2. Przykładowe zadania

Przykład 1

Wagowe oznaczanie żelaza polega najczęściej na wytrącaniu $Fe(OH)_3$ za pomocą amoniaku z kwaśnego roztworu:



Osad wodorotlenku po odsączeniu oraz przemyciu praży się, w wyniku czego przechodzi on ilościowo w trwały chemicznie osad tlenku żelaza(III), który po zważeniu umożliwia wyliczenie zawartości żelaza w uzyskanym osadzie. Przyjmujemy, że masa otrzymanego osadu wynosi 0,1382 g. Wyliczenie zawartości żelaza (x) polega na rozwiązaniu proporcji:

$$160 \text{ g } Fe_2O_3 \text{ zawiera } 2 \cdot 56 \text{ g Fe}$$

$$\text{to } 138,2 \text{ g } Fe_2O_3 \text{ zawiera } x \text{ g Fe}$$

czyli:

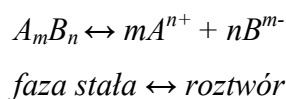
$$x = \frac{2 \cdot M_{Fe} \cdot m}{M_{Fe_2O_3}}$$

gdzie: m – masa zważonego osadu,
 x – poszukiwana masa żelaza,
 M_{Fe} – masa molowa żelaza 56 g/mol,
 $M_{Fe_2O_3}$ - masa molowa tlenku żelaza(III) 160 g/mol.

Wartość ilorazu $\frac{2 \cdot M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$ nosi nazwę mnożnika analitycznego; dla tego sposobu wyliczenia ilości żelaza wynosi przykładowo 0,6994.

W trakcie wykonywania oznaczenia można korzystać z mnożników analitycznych zebranych w tablicach analitycznych, lub też wyliczać je na podstawie odpowiednich równań reakcji czy też znajomości wzorów chemicznych związków tworzących osad. Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych substancji można wyrazić liczbowo za pomocą iloczynu rozpuszczalności

stężeniowego K_{so} lub rozpuszczalności S . Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością stałą w danej temperaturze i opisuje stan równowagi jaki ustala się w roztworze nasyconym substancji trudno rozpuszczalnej pomiędzy jonami i osadem:



W równowadze tej w jednostce czasu tyle samo jonów przechodzi z fazy stałej do roztworu, ile osadza się ich na powierzchni kryształu. Wielkością opisującą ten, jak i każdy inny, stan równowagi jest stała równowagi:

$$K = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} \quad (7.2)$$

Ze względu na małą rozpuszczalność związku $A_m B_n$ można przyjąć, że stężenie fazy stałej nie zmienia się, wobec czego powyższe równanie przyjmuje postać:

$$K = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n, \quad (7.3)$$

gdzie $[A^{n+}]$ i $[B^{m-}]$ – stężenia molowe jonów w roztworze.

Wyrażenie to nazywa się *iloczynem rozpuszczalności stężeniowym*. Podobnie jak w przypadku iloczynu jonowego wody czy stałych dysocjacji, zamiast podawać wartość K_{so} , można się posługiwać wartością $pK_{so} = -\log K_{so}$.

W rzeczywistości podczas obliczania iloczynu rozpuszczalności należałoby uwzględnić współczynniki aktywności jonów, na które dysocjuje trudno rozpuszczalny związek otrzymując w ten sposób *termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności*:

$$K_{so} = (a_{A^{n+}})^m \cdot (a_{B^{m-}})^n = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \cdot (f_{A^{n+}})^m \cdot (f_{B^{m-}})^n \quad (7.4)$$

gdzie: $a_{A^{n+}}$ i $a_{B^{m-}}$ - aktywności jonów A^{n+} i B^{m-} ,

$f_{A^{n+}}$ i $f_{B^{m-}}$ - współczynniki aktywności jonów A^{n+} i B^{m-} .

Jednak w rozważaniach dotyczących iloczynu rozpuszczalności zazwyczaj ma się do czynienia z roztworami substancji trudno rozpuszczalnych o małej sile jonowej. Ze względu na małą ilość jonów obecnych w roztworze aktywności są w przybliżeniu równe stężeniom, bowiem współczynniki aktywności są wtedy bliskie jedności i można je pominąć.

Liczbowe wartości K_{so} wyznacza się doświadczalnie dla różnych związków i zestawia w tablicach. Pojęcie iloczynu rozpuszczalności stosuje się do substancji, których rozpuszczalność nie przekracza 0,01 mola w litrze.

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnej substancji jest to stężenie danego związku chemicznego w roztworze nasyconym w danej temperaturze. Najczęściej rozpuszczalność

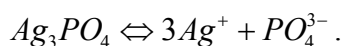
wyraża się w molach lub gramach w litrze roztworu i oznacza się ją jako S . Pomiedzy iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością istnieje ścisła zależność, a mianowicie taka, że stężenie każdego z jonów soli A_mB_n równe jest rozpuszczalności molowej S pomnożonej przez współczynnik stechiometryczny danego jonu, czyli:

$$K = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)} \quad (7.5)$$

Przykład 2

Jaka jest rozpuszczalność Ag_3PO_4 w wodzie w temperaturze pokojowej? Iloczyn rozpuszczalności $K_{so} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^4/\text{dm}^{12}$.

Pomiedzy osadem Ag_3PO_4 i jonami Ag^+ i PO_4^{3-} znajdującymi się w roztworze nasyconym nad tym osadem ustala się stan równowagi:



W danej temperaturze w 1 dm^3 roztworu nasyconego rozpuszcza się S moli Ag_3PO_4 . W wyniku całkowitej dysocjacji z S moli cząsteczek Ag_3PO_4 powstaje $3S$ moli jonów Ag^+ i S moli jonów PO_4^{3-} . Zatem można zapisać, że w stanie równowagi:

$$[Ag^{3+}] = 3 \cdot S \text{ i } [PO_4^{3-}] = S.$$

Podstawiając powyższe stężenia jonów do wzoru na iloczyn rozpuszczalności

$$K_{so} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}],$$

otrzymujemy:

$$K_{so} = (3 \cdot S)^3 \cdot (S) = 27 \cdot S^4.$$

Stąd rozpuszczalność Ag_3PO_4 wynosi:

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{so}}{27}} = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3.$$

Odp.: Rozpuszczalność ortofosforanu srebra w wodzie wynosi $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

Obliczenia mogą być również przeprowadzone w drugą stronę. Znając rozpuszczalność soli można znaleźć wartość iloczynu rozpuszczalności.

Przykład 3

Rozpuszczalność jodku ołowiu wynosi $55,8 \text{ mg}$ w 100 cm^3 roztworu. Jaka jest wartość K_{so} związku?

W celu obliczenia iloczynu rozpuszczalności PbI_2 należy znać stężenia jonów ołowiowych i jonów jodkowych będących w równowadze z osadem PbI_2 wyrażone w mol/dm^3 .

Rozpuszczalność PbI_2 w 1 dm^3 roztworu wynosi:

$$S = \frac{0,0558 \text{ g} \cdot 1 \text{ dm}^3}{0,1 \text{ dm}^3} = 0,558 \text{ g}.$$

Następnie obliczamy rozpuszczalność PbI_2 wyrażoną w mol/dm^3 :

$$S = \frac{m_{PbI_2}}{M_{PbI_2}} = \frac{0,558}{461} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Z równania reakcji opisującej stan równowagi pomiędzy jonami obecnymi w roztworze nasyconym a osadem wynika, że jeżeli rozpuści się 1 mol PbI_2 to w roztworze powstanie 1 mol jonów Pb^{2+} i 2 mole jonów I^- . Analogicznie jeśli dysocjacji ulegnie $1,21 \cdot 10^{-3}$ mola PbI_2 to stężenia jonów obecnych w roztworze będą następujące:

$$[Pb^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-3},$$

$$[I^-] = 2 \cdot 1,21 \cdot 10^{-3}.$$

Znając stężenia jonów Pb^{2+} i I^- w roztworze będącym w równowadze z osadem PbI_2 można obliczyć iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{so} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-9}.$$

Odp.: Wartość iloczynu rozpuszczalności jodku ołowiu wynosi $7,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$.

Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością stałą, co oznacza, że w dowolnym roztworze zawierającym jony A^{n+} i B^{m-} będące w równowadze ze stałą A_mB_n iloczyn stężeń tych jonów musi być równy wartości K_{so} . Jeżeli stężenie jednego z jonów zwiększy się, to odpowiednio musi się zmniejszyć stężenie drugiego. Z tego względu poprzez dodanie do roztworu soli, która dysocjując dostarcza jon wspólny z solą badaną (A^{n+} lub B^{m-}) można zmniejszyć rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego związku A_mB_n . Dzieje się tak dlatego, że po wprowadzeniu do roztworu wspólnego jonu z solą badaną, następuje przesunięcie stanu równowagi z prawa na lewo. Oznacza to, że pewna część jonów A^{n+} (jeżeli dodamy B^{m-}) lub jonów B^{m-} (jeżeli dodamy A^{n+}) zostanie usunięta z roztworu i przejdzie do fazy stałej w postaci A_mB_n . Zjawisko to nazywa się *efektem wspólnego jonu*.

Przykład 4

Ile gramów $BaSO_4$ rozpuści się w:

- 250 cm^3 wody,
- 250 cm^3 roztworu Na_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$?

Iloczyn rozpuszczalności $BaSO_4$ wynosi $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.

- a) Rozpuszczalność BaSO_4 , wyrażona przez stężenie tej soli w jej roztworze nasyconym, równa jest stężeniu każdego z jonów:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}],$$

zatem mając podaną wartość K_{so} można obliczyć rozpuszczalność BaSO_4 :

$$K_{so} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S$$

$$S = \sqrt{K_{so}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{dm}^3.$$

Znając wartość rozpuszczalności BaSO_4 w 1 dm^3 wody można obliczyć ile gramów tej soli rozpuści się w 250 cm^3 (V_r) wody:

$$S_{w250} = S \cdot M_{\text{BaSO}_4} \cdot V_r$$

$$S_{w250} = 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ g}.$$

Odp.: W 250 cm^3 wody rozpuści się $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ BaSO_4 .

- b) S moli BaSO_4 rozpuszczono w roztworze Na_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. W wyniku dysocjacji BaSO_4 powstaje S moli jonów Ba^{2+} i S moli jonów SO_4^{2-} . Dodatkowo w roztworze nasyconym znajduje się $0,1$ mola jonów SO_4^{2-} pochodzących z dysocjacji Na_2SO_4 . Z tego względu stężenia poszczególnych jonów w roztworze będą następujące:

$$[\text{Ba}^{2+}] = S \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (S + 0,1) \text{ mol} / \text{dm}^3,$$

zatem:

$$K_{so} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot (S + 0,1).$$

Ponieważ iloczyn rozpuszczalności BaSO_4 ma bardzo małą wartość, rozpuszczalność tej soli jest nieznaczną w porównaniu z $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i można ją pominąć, dlatego też:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S + 0,1 \approx 0,1 \text{ mol} / \text{dm}^3.$$

Zatem:

$$K_{so} = S \cdot 0,1$$

$$S = \frac{K_{so}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} / \text{dm}^3.$$

Tak samo jak w podpunkcie a), znając rozpuszczalność BaSO_4 w 1 dm^3 roztworu, można obliczyć ile gramów tej soli rozpuści się w 250 cm^3 roztworu Na_2SO_4 :

$$S_{w250} = S \cdot M_{\text{BaSO}_4} \cdot V_r$$

$$S_{w250} = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ g}.$$

Odp.: W 250 cm^3 roztworu Na_2SO_4 rozpuści się $6,4 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ BaSO_4 .

Zastosowanie iloczynu rozpuszczalności w analizie wagowej pozwala na ustalenie minimalnych stężeń jonów, przy których zacznie wytrącać się osad związku trudno rozpuszczalnego. Dzięki znajomości K_{so} można przewidywać czy osad strąci się czy nie oraz który osad strąci się z roztworu jako pierwszy (jako pierwszy będzie wytrącał się osad trudno rozpuszczalnego związku, którego iloczyn rozpuszczalności ma mniejszą wartość). Warunkiem niezbędnym do wytrącenia trudno rozpuszczalnego związku jest, aby iloczyn ze stężeń jonów tego związku (podniesionych do odpowiednich potęg odpowiadających współczynnikom stechiometrycznym poszczególnych jonów), wyrażonych w mol/dm^3 , przekroczył wartość jego iloczynu rozpuszczalności, czyli:

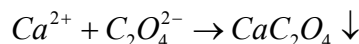
$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n > K_{so} .$$

(7.6)

Przykład 5

Strącano wapń w postaci CaC_2O_4 z 250 cm^3 roztworu o stężeniu jonów Ca^{2+} wynoszącym $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Masa zważonego osadu wyniosła 1520 mg. Jaka część (%) masy jonów Ca^{2+} pozostała w roztworze?

$$K_{so(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 2,51 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$



Masa jonów Ca^{2+} w roztworze przed rozpoczęciem strącania:

$$m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{przed}}} = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot V_r \cdot M_{\text{Ca}}$$

$$m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{przed}}} = 501,25 \text{ mg} .$$

Wiadomo, że strącono 1520 mg CaC_2O_4 , czyli masa jonów wapnia w osadzie wynosi:

$$m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{osad}}} = \frac{m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot M_{(\text{Ca})}}{M_{(\text{Ca})} + 2 \cdot M_{(\text{C})} + 4 \cdot M_{(\text{O})}}$$

$$m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{osad}}} = 475,85 \text{ mg} .$$

Zatem w roztworze pozostało:

$$m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{przed}}} - m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{osad}}} = 25,43 \text{ mg} ,$$

co stanowi to:

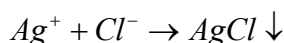
$$\%m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{po}}} = \frac{m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{przed}}} - m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{osad}}}}{m_{(\text{Ca}^{2+})_{\text{przed}}}} \cdot 100\% = 5,07\%$$

Odp.: W roztworze pozostało 5,07 % jonów Ca^{2+} .

Przykład 6

Do 50 cm³ roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,05 mol/dm³ dodano 30 ml roztworu KCl o stężeniu 0,05 mol/dm³ oraz 500 cm³ wody. Czy w tych warunkach strąci się AgCl?

$$K_{SO(AgCl)} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6$$



Po zmieszaniu dwóch roztworów, stężenia jonów Ag⁺ i Cl⁻ są następujące:

$$[Ag^+] = \frac{c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}{V_r} \quad [Cl^-] = \frac{c_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{V_r}$$

$$[Ag^+] = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \text{dm}^3 \quad [Cl^-] = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Aby w nowo powstałym roztworze strącił się osad AgCl, musi zostać spełniony warunek:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > K_{SO(AgCl)}$$

Czyli, znając stężenia jonów Ag⁺ i Cl⁻ możemy obliczyć iloczyn tych stężeń i porównać go z wartością iloczynu rozpuszczalności AgCl:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6$$

Wartość iloczynu stężeń jonów Ag⁺ i Cl⁻ jest większa od wartości iloczynu rozpuszczalności AgCl, zatem osad strąci się.

Jaka masa AgCl pozostanie w roztworze?

Ponieważ w roztworze znajduje się nadmiar jonów Ag⁺, to w oparciu o ich stężenie można obliczyć masę AgCl pozostałą w roztworze:

$$[Ag^+]_{\text{nadmiar}} = [Ag^+] - [Cl^-] = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$m_{AgCl} = \frac{K_{SO(AgCl)}}{[Ag^+]_{\text{nadmiar}}} \cdot V_r \cdot M_{AgCl}$$

$$m_{AgCl} = 7,73 \mu\text{g}$$

Odp.: Osad AgCl strąci się, a w roztworze pozostanie 7,73 μg AgCl.

7.3. Zadania

7.3.1. Obliczyć ile miligramów Ca₃(PO₄)₂ rozpuści się w 400 cm³ roztworu.

7.3.2. 250 cm³ nasyconego roztworu Mg(OH)₂ zawiera 1,33 · 10⁻⁴ mol tego związku.
Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tej soli.

7.3.3. Ile miligramów BaSO₄ rozpuści się w 10 dm³ wody?

- 7.3.4. Po odparowaniu 350 cm^3 nasyconego roztworu PbSO_4 pozostało $13,5 \text{ mg}$ soli. Obliczyć $K_{\text{so}} \text{ PbSO}_4$.
- 7.3.5. Ile miligramów jonów Ag^+ zawiera 650 cm^3 nasyconego roztworu Ag_3PO_4 ?
- 7.3.6. Ile wody potrzeba do rozpuszczenia $0,06 \text{ g}$ MgF_2 ?
- 7.3.7. Ile gramów $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rozpuści się przy przemywaniu osadu 600 cm^3 wody?
- 7.3.8. Obliczyć ile gramów AgCl i Ag_2CrO_4 rozpuści się w 200 cm^3 roztworu. Który ze związków jest lepiej rozpuszczalny?
- 7.3.9. Jaką objętość nasyconego roztworu CuSCN należałoby odparować, aby otrzymać $0,75 \text{ mg}$ soli?
- 7.3.10. Do 850 cm^3 wody dodano 10 g bromku ołowiu (II). Obliczyć ile gramów PbBr_2 nie rozpuściło się.
- 7.3.11. Obliczyć stężenie (wyrażone w mol/dm^3) nasyconego roztworu PbI_2 .
- 7.3.12. Po odparowaniu $4,5 \text{ dm}^3$ nasyconego roztworu Ag_3PO_4 pozostało $8,82 \text{ mg}$ soli. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności ortofosforanu srebra.
- 7.3.13. Która sól i ile razy lepiej jest rozpuszczalna w wodzie, SrSO_4 czy SrF_2 ?
- 7.3.14. Chromian strontu rozpuszcza się w wodzie w stosunku masowym $1:1100$. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tego związku.
- 7.3.15. W nasyconym roztworze BaF_2 stężenia jonów F^- zostało 10-krotnie zwiększone. Jakie będzie stężenie jonów Ba^{2+} ?
- 7.3.16. Ile razy rozpuszczalność Ag_2CrO_4 jest mniejsza w roztworze K_2CrO_4 o stężeniu $0,08 \text{ mol/dm}^3$ w porównaniu z rozpuszczalnością w czystej wodzie?
- 7.3.17. Ile miligramów jonów Ag^+ pozostanie w 100 cm^3 roztworu, jeżeli osad AgI znajduje się w równowadze z:
- nasyconym roztworem AgI ,
 - roztworem KI o stężeniu $0,005 \text{ mol/dm}^3$?
- 7.3.18. Osad SrSO_4 przemyto na sączku 250 cm^3 roztworu H_2SO_4 , który przygotowano przez rozcieńczenie wodą 1 cm^3 kwasu o stężeniu 1 mol/dm^3 do objętości 100 cm^3 . Ile gramów SrSO_4 rozpuściło się w trakcie przemywania?
- 7.3.19. Ile miligramów CaCO_3 rozpuści się w 400 cm^3 nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
- 7.3.20. Ile cm^3 roztworu Na_2CO_3 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ należy dodać do 200 cm^3 nasyconego roztworu PbCO_3 , aby rozpuszczalność zmalała do mg/dm^3 ?
- 7.3.21. Obliczyć $K_{\text{so}} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4$ jeżeli w 1 dm^3 roztworu K_2CrO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rozpuszcza się $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ chromianu (VI) srebra?

- 7.3.22. Ile razy rozpuszczalność $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest mniejsza w 250 cm^3 roztworu o $\text{pH}=12,3$ w porównaniu z rozpuszczalnością w 250 cm^3 wody?
- 7.3.23. Przy jakim pH zacznie się strącać osad $\text{Al}(\text{OH})_3$ z roztworu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$?
- 7.3.24. Jakie pH roztworu należy zachować w roztworze NiCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, aby nie strącił się w nim osad $\text{Ni}(\text{OH})_2$?
- 7.3.25. Obliczyć stężenie roztworu AgNO_3 , w którym rozpuszczalność Ag_2CrO_4 wynosi $0,2 \text{ mg/dm}^3$.
- 7.3.26. Jakie powinno być pH roztworu FeCl_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, aby nie strącił się osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
- 7.3.27. Do 50 cm^3 roztworu BaCl_2 dodano 2 cm^3 roztworu H_2SO_4 . Czy strąci się osad BaSO_4 jeżeli stężenie obydwu roztworów wynosiło $0,01 \text{ mol/dm}^3$?
- 7.3.28. Przy jakim pH rozpuszczalność $\text{Al}(\text{OH})_3$ będzie wynosić $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$?
- 7.3.29. O ile jednostek zmieni się pH nasyconego roztworu $\text{Bi}(\text{OH})_3$, jeżeli po dodaniu jonów OH^- jego rozpuszczalność zmaleje do $3,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$?
- 7.3.30. O ile jednostek musi wzrosnąć pH roztworu, aby rozpuszczalność $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zmalowała z $0,005 \text{ g/dm}^3$ do $0,0005 \text{ g/dm}^3$?
- 7.3.31. Jakie musi być minimalne stężenie jonów Cl^- niezbędne do wytrącenia osadu CuCl z roztworu zawierającego $0,05 \text{ mol/dm}^3$ jonów Cu^+ ?
- 7.3.32. Do 10 cm^3 roztworu wapnia o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ dodano 2 cm^3 nasyconego CuCl . Czy strąci się osad chlorku miedzi (I)?
- 7.3.33. Czy po zmieszaniu 20 cm^3 nasyconego roztworu PbCl_2 z 30 cm^3 roztworu chromianu potasu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ strąci się osad chromianu ołowiu?
- 7.3.34. Do 90 cm^3 roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ dodano 10 cm^3 HCl o stężeniu 2% (m/m) i gęstości $1,0082 \text{ g/cm}^3$. Czy strąci się osad AgCl ?
- 7.3.35. Do 120 cm^3 roztworu zawierającego $82 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$ jonów I^- dodano 30 cm^3 nasyconego roztworu AgCl . Obliczyć czy strąci się osad AgI .
- 7.3.36. Do 250 cm^3 roztworu o stężeniu $0,025 \text{ mol/dm}^3$ względem Ca^{2+} i Sr^{2+} dodawano kroplami roztwór $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ile miligramów wolnych jonów Ca^{2+} pozostanie w roztworze w momencie, gdy zacznie się strącać szczawian strontu?
- 7.3.37. Zmieszano 10 cm^3 roztworu SrCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ z 10 cm^3 roztworu Na_2SO_4 o stężeniu 1 mol/dm^3 . Po odwirowaniu osadu, do 15 cm^3 klarownego roztworu dodano 5 cm^3 roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Czy strąci się szczawian strontu?

- 7.3.38. W litrze roztworu znajduje się 0,5 g jonów Ag^+ i 5 mg jonów Pb^{2+} . Który z chromianów będzie strącał się jako pierwszy, jeżeli do roztworu będzie się dodawać kroplami roztwór K_2CrO_4 ?
- 7.3.39. 1 dm^3 roztworu zawiera po 10 mg jonów Ag^+ , Pb^{2+} i Bi^{3+} . Obliczyć minimalne stężenia jonów I^- potrzebne do wytrącenia: a) AgI , b) PbI_2 , c) BiI_3 .
- 7.3.40. Do 100 cm^3 roztworu jonów Ca^{2+} o stężeniu 0,2 mol/dm^3 dodano 110 cm^3 roztworu jonów SO_4^{2-} o takim samym stężeniu. Obliczyć błąd niecałkowitości strącenia jonów wapniowych (% jonów wapnia pozostałych w roztworze w stosunku do zawartości przed rozpoczęciem strącania).
- 7.3.41. Do 100 cm^3 roztworu zawierającego 55 mg jonów Ba^{2+} dodano 100 cm^3 roztworu SO_4^{2-} o stężeniu 0,005 mol/dm^3 . Ile % jonów baru pozostało w roztworze w stosunku do zawartości przed rozpoczęciem strącania?

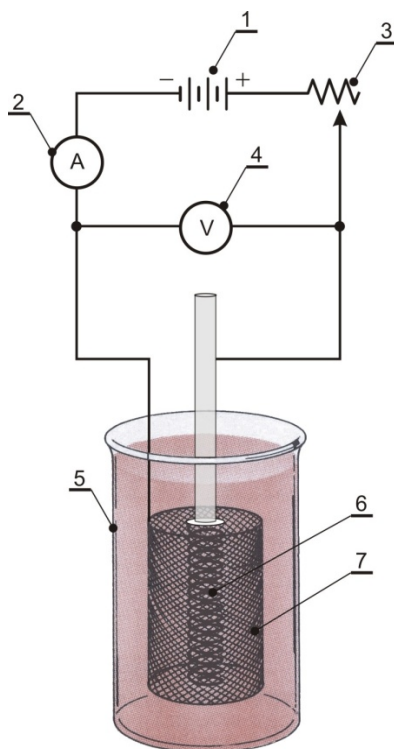
8. Elektrogravimetria

8.1. Wstęp

Elektrogravimetria to technika analizy chemicznej polegająca na elektrolitycznym wydzieleniu analitu w postaci czystej lub w postaci związku chemicznego i wagowym określeniu masy wydzielonego osadu. Technika ta już od ponad stu lat jest wykorzystywana do oznaczania metali. W większości zastosowań metal wydziela się na katodzie platynowej i określa jego masę metodą ważenia elektrody przed i po elektrolizie. Stosuje się również wydzielenie ołowiu w postaci ditlenku ołowiu na platynowej anodzie oraz chlorków w postaci chlorku srebra na wykonanej ze srebra anodzie.

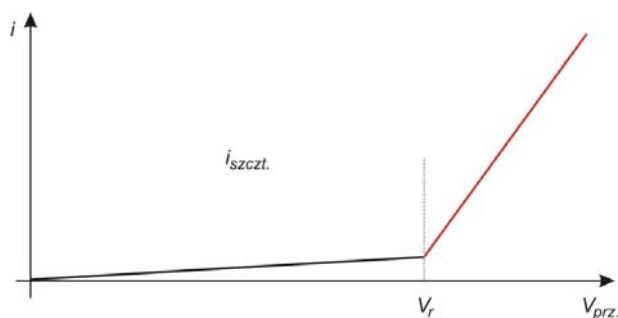
Przeprowadzenie procesu wydzielenia analitu metodą elektrolizy wymaga przyłożenia pomiędzy dwiema elektrodami, takiego napięcia, które zapewni ilościowy przebieg reakcji wydzielenia analitu w możliwie krótkim czasie.

Prosty zestaw do elektrolizy przedstawiono na Rysunku 8.1.



Rysunek 8.1. Zestaw do elektrolitycznego wydzielenia metali z roztworu w warunkach bez kontroli potencjału podczas elektrolizy: 1 – źródło prądu stałego; 2 – amperomierz; 3 – regulator napięcia; 4 – woltomierz; 5 – zlewka z próbką; 6 – spiralna anoda; 7 – katoda w postaci siatki

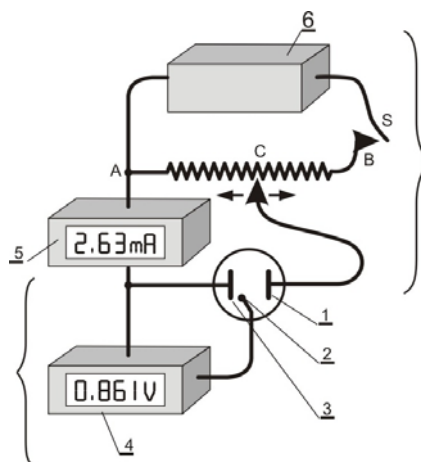
Są to dwie elektrody platynowe zanurzone w roztworze soli metalu, np. w roztworze siarczanu (VI) miedzi (II) z dodatkiem kwasu siarkowego (VI), połączone ze źródłem prądu stałego. Układ wyposażony jest w mierniki napięcia i natężenia prądu (prąd szczytkowy). Dopiero po przekroczeniu pewnej wartości napięcia określanego terminem napięcie rozkładowe, V_r obserwuje się wzrost natężenia prądu i ze wzrostem napięcia V zgodnie z prawem Ohma ($V = i \cdot R$). Jest to przedstawione na Rysunku 8.2.



Rysunek 8.2. Zależność natężenia prądu w procesie elektrolizy w funkcji przyłożonego napięcia

Analizę chemiczną metodą elektrogravimetrii przeprowadza się w dwóch wariantach. Są to:

- 1) elektrogravimetria bez dokładnej kontroli potencjału elektrody roboczej – napięcie między elektrodami jest utrzymywane na mniej więcej stałym poziomie, dzięki czemu można stosować duże natężenie prądu i wydzielać analit w stosunkowo krótkim czasie;
- 2) elektrogravimetria prowadzona przy kontrolowanym potencjale katody lub anody czyli wariant potencjostatyczny. Zestaw do prowadzenia elektrolitycznego wydzielania metali w warunkach kontrolowanego potencjału pokazano na Rysunku 8.3.



Rysunek 8.3. Zestaw do prowadzenia elektrolitycznego wydzielania metali w warunkach kontrolowanego potencjału: 1. przeciwelektroda; 2 – elektroda odniesienia; 3 – elektroda

robocza; 4 – układ odniesienia; 5 – cyfrowy amperomierz; 6 – źródło prądu stałego; ACB – dzielnik napięcia; S - włącznik źródła prądu

8.2. Napięcie rozkładowe

Rozpatrzmy zagadnienie procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Przy wystarczająco wysokim napięciu między elektrodami na katodzie będzie zachodził proces redukcji jonów miedzi Cu^{2+} do miedzi metalicznej a na anodzie utlenianie (tym przypadku jonów OH^- do gazowego tlenu O_2).

Reakcje można wyrazić równaniami



Obecność pierwiastka na dwóch różnych stopniach utlenienia powoduje wytworzenie potencjału elektrycznego na elektrodzie, który opisany jest równaniem Nernsta

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (8.3)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) \quad (8.4)$$

A ogólnie dla różnych metali:

$$E_{\text{kat}} = E_{\text{kat}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log[\text{Me}^{n+}] \quad (8.5)$$

$$E_{\text{and}} = E_{\text{and}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) \quad (8.6)$$

Jeżeli zbudujemy ogniwo galwaniczne:



To charakteryzująca je siła elektromotoryczna przeciwna do przyłożonego napięcia. hamuje zachodzenie elektrolizy. W przypadku elektrolizy wodnego roztworu siarczanu miedzi efekt ten opisuje równanie:

$$E_{\text{ogn}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \left(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) \right) - \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] \right) = \quad (8.8)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) - \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}]$$

A ogólnie

$$E_{ogn} = E_{and} - E_{kat} = \left(E_{and}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) \right) - \left(E_{kat}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log[Me^{n+}] \right) = \quad (8.9)$$

$$E_{and}^0 - E_{kat}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n} \cdot \log[Me^{n+}]$$

A zatem, aby przez układ płynął prąd trzeba przyłożyć napięcie $V > E_{ogn}$.

Trzeba pamiętać, że obwód elektryczny stawia opór i aby popłynął w obwodzie prąd o natężeniu i trzeba przyłożyć dodatkowe napięcie opisane prawem Ohma, $V_{Oh} = i \cdot R$.

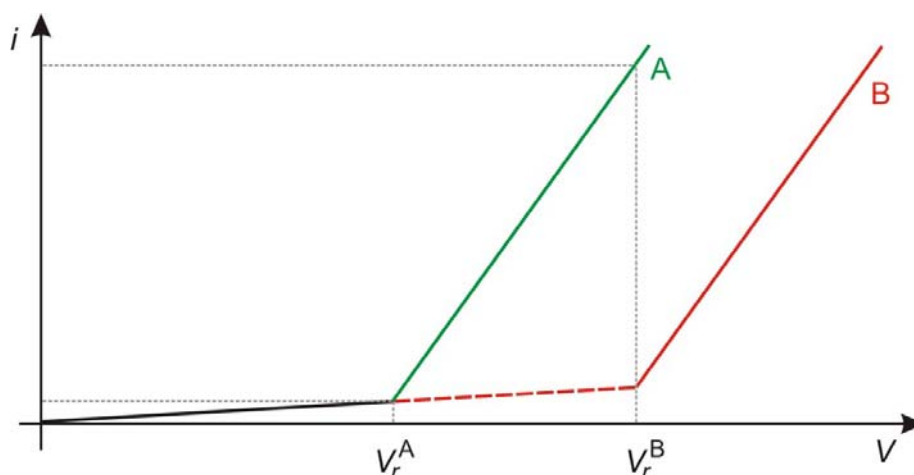
Aby procesy elektrodowe zachodziły z wystarczającą prędkością transport reagentów do elektrod musi być odpowiednio szybki. Ograniczona szybkość transportu wiąże się z występowaniem tzw. nadnapięcia stężeniowego (V_s).

Innym czynnikiem prowadzącym do podwyższenia napięcia elektrolizy jest nadnapięcie (nadpotencjał) procesów elektrodowych (η), tzn. procesu katodowego (η_{kat}) i anodowego (η_{and}).

Przy założeniu dobrego mieszania nadnapięcie stężeniowe można pominąć i wówczas napięcie rozkładowe można opisać wzorem:

$$V_r = E_{and} - E_{kat} + \omega + i \cdot R = E_{and} - E_{kat} + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R \quad (8.10)$$

W przypadku występowania w roztworze dwóch metali A i B o napięciach rozkładowych V_r^A i V_r^B zależność prądu w funkcji przyłożonego napięcia można przedstawić jak na Rysunku 8.4.



Rysunek 8.4. Zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia dla dwóch metali: V_r^A – początkowe napięcie rozkładowe składnika A; V_r^B – początkowe napięcie rozkładowe składnika B

Po przekroczeniu napięcia rozkładowego metalu A (V_r^A) zacznie się on wydzielać na elektrodzie, a gdy przyłożone napięcie osiągnie wartość napięcia rozkładowego metalu B (V_r^B) zacznie się wydzielać metal B. Jeżeli będziemy utrzymywać napięcie poniżej V_r^B będzie się wydzielał tylko metal A. Powstaje jednak pytanie czy można w ten sposób wydzielić ilościowo metal A zanim zacznie się wydzielać metal B. Należy bowiem pamiętać, że napięcie niezbędne do wydzielenia metalu wzrasta w miarę jak spada stężenie metalu. W analizie ilościowej termin „ilościowo” określa wydzielenie, wyizolowanie, ekstrakcję itp. analitu z wydajnością nie różniącą się statystycznie istotnie od 100 %, co często przyjmuje się jako wydajność 99,9 %. Oznacza to błąd nie większy niż 0,1 %. Zatem wydzielić metal ilościowo jest równoznaczne z obniżeniem jego stężenia do poniżej 0,1 % stężenia początkowego. Zatem po zakończeniu pierwszego etapu analizy, czyli w momencie ilościowego wydzielenia metalu A jego stężenie w roztworze, czyli stężenie końcowe c_k^A powinno być nie większe niż 0,001 stężenia początkowego, czyli $c_k^A = 10^{-3} \cdot c_p^A$. Takiemu stężeniu będzie odpowiadało napięcie rozkładowe V_{rk}^A :

$$V_{rp}^A = E_{ogn} + i \cdot R + \omega = E_{and} - E_{kat} + i \cdot R + \omega = \left(E_{and}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) \right) - \left(E_{kat}^0 + \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_p^A] \right) + \quad (8.11)$$

$$+ i \cdot R + \omega = E_{and}^0 - E_{kat}^0 + i \cdot R + \omega + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_p^A]$$

$$V_{rk}^A = E_{ogn} + i \cdot R + \omega = E_{and} - E_{kat} + i \cdot R + \omega = \left(E_{and}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) \right) - \left(E_{kat}^0 + \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_k^A] \right) + \quad (8.12)$$

$$+ i \cdot R + \omega = E_{and}^0 - E_{kat}^0 + i \cdot R + \omega + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_k^A] = V_{rp}^A + 3 \cdot \frac{0,059}{n_A}$$

$$\begin{aligned} \Delta V = V_{rk}^A - V_{rp}^A &= \left\{ E_{and}^0 - E_{kat}^0 + i \cdot R + \omega + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_k^A] \right\} - \\ &- \left\{ E_{and}^0 - E_{kat}^0 + i \cdot R + \omega + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_p^A] \right\} = - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_k^A] + \\ &+ - \frac{0,059}{n_A} \cdot \log[c_p^A] = \frac{0,059}{n_A} \cdot (\log[c_p^A] - \log[c_k^A]) = \frac{0,059}{n_A} \cdot \log \left(\frac{[c_p^A]}{[c_k^A]} \right) = \frac{0,059}{n_A} \cdot \log \left(\frac{[c_p^A]}{10^{-3} \cdot [c_p^A]} \right) = \\ &= \frac{0,059}{n_A} \cdot \log(10^3) = \frac{3 \cdot 0,059}{n_A} = \frac{0,177}{n_A} [V] \end{aligned} \quad (8.13)$$

Początkowe napięcie rozkładowe składnika B musi być co najmniej o $0,177/n_A$ V większe niż początkowe napięcie rozkładowe składnika A aby można było wydzielić ilościowo składnik A zanim rozpocznie się wydzielanie składnika B. Proces kolejnego wydzielania metali z tego samego roztworu wymaga zatem kontroli potencjału podczas elektrolizy. Służy do tego zestaw pokazany na Rysunku 8.4.

8.3. Zastosowania elektrogravimetrii

Zastosowania elektrogravimetrii w analizie chemicznej można podzielić na oznaczanie:

- pojedynczego składnika, konkretnie metalu, na przykład Au, Ag, Cu, Pb, Cd itp.;
- jednoczesne dwóch metali, jednego poprzez wydzielenie na katodzie w postaci wolnej a drugiego w postaci tlenku na anodzie, na przykład Cu na katodzie; Pb jako PbO₂ na anodzie;
- dwóch lub więcej metali obok siebie (wydzielanie kolejno jednego a po określeniu jego masy drugiego, następnie trzeciego itd.) – wystarczy aby różnica napięć rozkładowych wydzielenia kolejnych metali wynosiła nie mniej niż kilka dziesiątych części wolta.

W Tabeli 8.1 zestawiono typowe mieszaniny, w których mogą być selektywnie oznaczone wybrane metale. Selektywność można polepszyć przeprowadzając metale przeszkadzające w np. odpowiednie kompleksy.

Tabela 8.1. Typowe mieszaniny, w których mogą być selektywnie oznaczone wybrane metale

Pierwiastek oznaczany	Pierwiastki, które nie przeszkadzają w oznaczeniu
Ag	Cu i inne metale ciężkie
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Cd	Zn
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Ni	Zn, Al., Fe
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe

Aby korzystając z techniki elektrogravimetrii można było otrzymać poprawne wyniki oznaczenia muszą być spełnione odpowiednie wymagania i warunki przeprowadzenia analizy:

- oznaczany składnik czyli analit wydzielić ilościowo, czyli umownie w 99,9 %;
- wydzielenie jest specyficzne, czyli można dobrać warunki zapewniające wydzielenie tylko wybranego składnika,
- osad posiada zdefiniowany skład chemiczny (zazwyczaj czysty metal, rzadko tlenek metalu, chlorek srebra w oznaczaniu chlorków),

- wydzielany osad dobrze przylega do elektrody, aby nie było strat w procesie przygotowania elektrody z osadem do ważenia.

Ten warunek może być spełniony jedynie wtedy, gdy gęstość prądu jest stosunkowo mała i na katodzie nie wydziela się wodór jednocześnie z oznaczanym metalem. Gęstość prądu obniża się dzięki zastosowaniu elektrody w formie siatki (duża powierzchnia) a wydzielanie wodoru na elektrodzie poprzez dodanie jonów azotanowych, które łatwiej ulegają redukcji niż wodór



Aby napięcie rozkładowe oznaczanego metalu było możliwie niskie stosuje się dodatek elektrolitu, co zmniejsza rezystancję roztworu i spadek napięcia w roztworze. Z kolei podwyższając temperaturę oraz mieszając roztwór obniża się nadnapięcia stężeniowe. Na podstawie tej wiedzy można przewidzieć, czy w danych warunkach można dany pierwiastek lub pierwiastki oznaczyć oraz dobrać warunki selektywnego wydzielenia poszczególnych metali.

8.4. Przykładowe zadania

Przykład 1

Przeprowadzono elektrolizę siarczanu (VI) miedzi (II), o stężeniu $0,004 \text{ mol/dm}^3$ w wodnym roztworze o $\text{pH} = 4$ przykładając napięcie między elektrodami platynowymi $V_{\text{prz}} = 1,28 \text{ V}$. Suma nadnapięć (ω) dla tego układu wynosiła $0,5 \text{ V}$. Potencjały normalne układu wynosiły odpowiednio: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$; $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23 \text{ V}$, rezystancja roztworu $R = 10 \Omega$

- Ile miedzi (% ilości początkowej) zostało w roztworze po zakończeniu elektrolizy (natężenie prądu spadło do poziomu tła)?
- Jakie było natężenie prądu w momencie zamknięcia obwodu elektrycznego?

- Miedź przestaje się wydzielać gdy jej stężenie spadnie do wartości dla której napięcie rozkładowe osiągnie wartość przyłożonego napięcia ($V_r = V_{\text{prz}}$)

$$\begin{aligned} V_{\text{prz}} = V_r &= E_{\text{and}} - E_{\text{kat}} + \omega + i \cdot R = E_{\text{and}} - E_{\text{kat}} + \eta_{\text{and}} + \eta_{\text{kat}} + i \cdot R = \\ &= \left(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) \right) - \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] \right) + \omega + i \cdot R = \\ &= \left(1,23 \text{ V} + \frac{0,059}{4} \cdot \log(1 \cdot (10^{-4})^4) \right) - \left(0,34 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] \right) + 0,5 \text{ V} = \\ &= 1,23 \text{ V} + 0,059 \cdot \log(10^{-4}) - 0,34 \text{ V} - 0,0295 \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] + 0,5 \text{ V} = 1,28 \text{ V} \end{aligned}$$

ponieważ: $i \cdot R = 0$, bo prąd przestał płynąć a $p_{O_2} = 1$, bo ciśnienie wydzielanego tlenu osiągnęło wartość ciśnienia atmosferycznego 1 atm., czyli zgodnie z jednostkami SI 1013,25 hPa (do równania Nernsta podstawiamy wartość w atm.).

a zatem

$$0,0295 \cdot \log[Cu^{2+}] = 1,23 - 1,28 - 0,34 - 0,059 \cdot 4 + 0,5 [V]$$

$$i \log[Cu^{2+}] = \frac{1,23 - 1,28 - 0,34 - 0,059 \cdot 4 + 0,5}{0,0295} = -4,33$$

$$c_{k(Cu^{2+})} = [Cu^{2+}] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

co stanowi $\frac{c_{k(Cu^{2+})}}{c_{p(Cu^{2+})}} \cdot 100 \% = 1,15 \%$ początkowej ilości miedzi w roztworze.

b)

$$\begin{aligned} V_{prz} = V_r = E_{and} - E_{kat} + \omega + i \cdot R &= \left(E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) \right) - \\ &- \left(E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[Cu^{2+}] \right) + \omega + i \cdot R = \\ &= \left(1,23 V + \frac{0,059}{4} \cdot \log(1 \cdot (10^{-4})^4) \right) - \left(0,34 V + \frac{0,059}{2} \cdot \log(0,004) \right) + 0,5 V + i \cdot R = 1,28 V \end{aligned}$$

a zatem:

$$i \cdot R = 1,28 - 1,23 + 0,236 + 0,34 - 0,071 - 0,5 = 0,055 V$$

$$i = 0,055/10 = 0,0055 A = 5,5 \text{ mA}$$

W momencie zamknięcia obwodu popłynął prąd o natężeniu 2,5 mA.

Przykład 2

Przeprowadzono elektrolizę siarczanu (VI) niklu (II) $NiSO_4$ w roztworze o stężeniu 0,005 mol/dm³ i pH = 3 (na elektrodach platynowych). Nadnapięcie anodowe $\eta_{and} = 0,3 V$ i katodowe $\eta_{kat} = 0,5 V$. Przyłożono napięcie $V = 3 V$. Czy zajdzie proces elektrolizy, a jeśli tak to jaka część niklu zostanie w roztworze?

Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 V$; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23 V$; a rezystancja roztworu $R = 8 \Omega$.

Aby zaszedł proces elektrolizy przyłożone napięcie $V_{prz} = 3,00 V > V_r$

Obliczamy więc zgodnie z równaniem (8.9)

$$V_r = E_{and}^0 - E_{kat}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(p_{O_2} \cdot [H^+]^4) - \frac{0,059}{n} \cdot \log[Me^{n+}] + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R =$$

$$E_{O_2/H_2O}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + 0,059 \cdot \log[H^+] - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ni^{2+}] + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R =$$

$$= 1,23 - (-0,25) + 0,059 \cdot \log(10^{-3}) - \frac{0,059}{2} \cdot \log(0,005) + 0,3 + 0,5 = 2,28 - 0,177 + 0,058 = 2,16 V$$

W obliczeniach pominięto wyraz $i \cdot R$ gdyż V_r dotyczy momentu rozpoczęcia elektrolizy czyli natężenie, i jest praktycznie równe zero.

Nikiel zacznie się wydzielać, gdyż $V_{prz} = 3,00 V > V_r = 2,16 V$.

Stężenie niklu w roztworze po zakończeniu elektrolizy, czyli gdy prąd przestanie płynąć a więc gdy napięcie rozkładowe osiągnie wartość napięcia przyłożonego $V_r = 3,00$ wyniesie:

$$V_r = E_{O_2/H_2O}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + 0,059 \cdot \log[H^+] - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ni^{2+}] + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R =$$

$$= 1,23 - (-0,25) + 0,059 \cdot \log(10^{-3}) - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ni^{2+}] + 0,3 + 0,5 = 2,28 - 0,177 - 0,0295 \cdot \log[Ni^{2+}] =$$

$$= 2,10 V - 0,0295 \cdot \log[Ni^{2+}]$$

czyli w roztworze stężenie niklu wyniesie $\log[Ni^{2+}] = \frac{2,10}{0,0295} = -71$

a $[Ni^{2+}] = 10^{-71}$ ($7,8 \cdot 10^{-27} \%$).

Oznacza to, że nikiel zostanie ilościowo wydzielony z roztworu.

Przykład 3

Oznaczano elektrogravimetrycznie cynk w obecności niklu wydzielając go na elektrodach platynowych z roztworu wodnego zawierającego jony cynku Zn^{2+} o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$ i niklu Ni^{2+} o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$. W trakcie elektrolizy pH roztworu było stałe i wynosiło 4,0. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,28 V$;

$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,70 V$, $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23 V$; rezystancja roztworu $R = 10 \Omega$, a nadnapięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,5 V$. Jakie należało przyłożyć napięcie do elektrod aby wydzielić cynk w 99,9 %. Czy przy tej wartości napięcia zacznie wydzielać się nikiel?

Wydzielenie cynku w 99,99 % oznacza, że w roztworze pozostało 0,1 % ilości początkowej czyli stężenie powinno spaść do wartości $[(0,1 \%/100 \%) \cdot 0,002 \text{ mol/dm}^3]$ to jest $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Dla takiego stężenia napięcie rozkładowe wyniesie:

$$V_r = E_{O_2/H_2O}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + 0,059 \cdot \log[H^+] - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Zn^{2+}] + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R =$$

$$= 1,23 - (-0,70) + 0,059 \cdot \log(10^{-4}) - \frac{0,059}{2} \cdot \log(2 \cdot 10^{-6}) + 0,5 + 0,5 = 1,23 + 0,70 - 0,236 + 0,17 + 1,0 = 2,86 V$$

Aby wydzielić cynk w 99,9 % trzeba między elektrodami platynowymi przyłożyć napięcie 2,86 V

W roztworze znajduje się nikiel, którego wydzielanie rozpocznie się gdy napięcie przyłożone osiągnie wartość napięcia rozkładowego. Stężenie niklu wynosi 0,02 mol/dm³, czyli napięcie rozkładowe:

$$V_r = E_{O_2/H_2O}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + 0,059 \cdot \log[H^+] - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ni^{2+}] + \eta_{and} + \eta_{kat} + i \cdot R =$$

$$= 1,23 - (-0,28) + 0,059 \cdot \log(10^{-4}) - \frac{0,059}{2} \cdot \log(0,02) + 0,5 + 0,5 = 1,51 - 0,24 + 0,07 + 0,5 + 0,5 = 2,34 V$$

Ponieważ $V_{rk(Zn)} = 2,86 V > V_{rp(Ni)} = 2,34 V$ zatem nikiel zacznie się wydzielać zanim 99,9 % cynku obecnego w próbce wodnej zostanie osadzone na katodzie platynowej.

8.5. Zadania

- 8.5.1. Poddano elektrolizie wodny roztwór chlorku kadmu (CdCl₂) o stężeniu 0,04 mol/dm³ i pH = 5. Do elektrod platynowych przyłożono napięcie zewnętrzne równe 2,0 V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40 V$; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23 V$; rezystancja roztworu $R = 6 \Omega$, a nadnapięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,3 V$. Jaka część jonów kadmu pozostanie w roztworze po zakończeniu elektrolizy?
- 8.5.2. Poddano elektrolizie wodny roztwór siarczanu (VI) miedzi (II) (CuSO₄) o stężeniu 0,002 mol/dm³ i pH = 4,0. Do elektrod platynowych przyłożono napięcie zewnętrzne równe 1,8 V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 V$; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23 V$; rezystancja roztworu $R = 10 \Omega$, a nadnapięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,5 V$. Czy zajdzie proces elektrolizy. Jaka część jonów miedzi pozostanie w roztworze po zakończeniu elektrolizy?
- 8.5.3. Jakie napięcie przyłożono pomiędzy elektrodami platynowymi na początku i na końcu elektrolizy stałoprądowej, aby wydzielić 99,99 % srebra z wodnego roztworu o stężeniu Ag⁺ 0,020 mol/dm³ i o stałym pH = 4,0, $i = 0,20 A$, $R = 8 \Omega$, a suma

nad napięcie 0,30 V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V.

- 8.5.4. Poddano elektrolizie wodny roztwór siarczanu (VI) miedzi (II) ($CuSO_4$) o stężeniu $0,02$ mol/dm³ w środowisku H_2SO_4 o stężeniu $0,1$ mol/dm³. Do elektrod platynowych przyłożono napięcie zewnętrzne równe $1,8$ V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V; a nad napięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,25$ V. Jakie było napięcie przyłożone do elektrod skoro stwierdzono w roztworze pozostałość 10% jonów miedzi?
- 8.5.5. Poddano elektrolizie wodny roztwór azotanu (V) ołowiu (II) ($Pb(NO_3)_2$) o stężeniu $0,05$ mol/dm³ w środowisku o $pH = 2$. Jakie napięcie przyłożono do elektrod platynowych skoro po zakończeniu elektrolizy w roztworze pozostało 5% jonów ołowiu. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V; a nad napięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,50$ V.
- 8.5.6. Jaki ułamek jonów indu (In^{3+}) pozostanie po elektrolizie wodnego roztworu soli indu (III) o stężeniu $0,05$ mol/dm³ w środowisku o $pH = 2$, jeżeli do elektrod platynowych przyłożono napięcie równe 2 V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{In^{3+}/In}^0 = -0,34$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V; a nad napięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,25$ V.
- 8.5.7. Poddano elektrolizie wodny roztwór azotanu (V) ołowiu (II) ($Pb(NO_3)_2$) o stężeniu $0,05$ mol/dm³ w środowisku o $pH = 2$. Jakie napięcie przyłożono do elektrod platynowych skoro po zakończeniu elektrolizy w roztworze pozostało 5% jonów ołowiu. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V; a nad napięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,50$ V.
- 8.5.8. Jaki ułamek jonów Ag^+ pozostanie po elektrolizie wodnego roztworu $AgNO_3$ o stężeniu $0,20$ mol/dm³ w środowisku HNO_3 o stężeniu $0,50$ mol/dm³, jeżeli do elektrod platynowych przyłożono napięcie równe 1 V. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80$ V; $E_{O_2/H_2O}^0 = +1,23$ V; a nad napięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,25$ V.
- 8.5.9. Oznaczano elektrogravimetrycznie nikiel w obecności miedzi wydzielając go na elektrodzie platynowej z roztworu wodnego zawierającego jony niklu Ni^{2+} o stężeniu $0,05$ mol/dm³ i miedzi Cu^{2+} o stężeniu $0,002$ mol/dm³. W trakcie elektrolizy pH roztworu było stałe i wynosiło $5,0$. Potencjały normalne układu wynoszą

odpowiednio: $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = - 0,28 \text{ V}$; $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = + 0,34 \text{ V}$; $E_{O_2/H_2O}^0 = + 1,23 \text{ V}$; rezystancja roztworu $R = 10 \text{ }\Omega$, a nadnapięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,5 \text{ V}$. Jakie należało przyłożyć napięcie do elektrod aby wydzielić nikiel w 99,99 %. Czy przy tej wartości napięcia zacznie wydzielać się miedź?

- 8.5.10. Wydzielano elektrowymetrycznie miedź na elektrodach platynowych z roztworu $CuSO_4$ o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$. W trakcie elektrolizy pH roztworu było stałe i wynosiło 5,0. Potencjały normalne układu wynoszą odpowiednio: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = + 0,34 \text{ V}$; $E_{O_2/H_2O}^0 = + 1,23 \text{ V}$; rezystancja roztworu $R = 10 \text{ }\Omega$, a nadnapięcia $\eta_{and} = \eta_{kat} = 0,5 \text{ V}$. Jakie należało przyłożyć napięcie do elektrod aby wydzielić miedź w 99,9 %.

9. Statystyczne opracowanie wyników pomiarów

9.1. Wstęp

Wynikiem pomiaru nazywamy wartość liczbową (reprezentowana najczęściej przez wartość średnią z serii pomiarów) wraz z podaną wartością niepewności. O tym czy otrzymany wynik jest miarodajnym odzwierciedleniem wartości „rzeczywistej” decyduje jego poprawność będąca wypadkową błędów oznaczenia. Z kolei, na wartość niepewności wpływa precyzja serii pojedynczych wyników pomiarów, będących podstawą do obliczenia średniej.

Poprawność (ang. *trueness/correctness*) jest definiowana jako stopień zgodności pomiędzy wartością średnią z dużej liczby pojedynczych wyników badania a wartością rzeczywistą lub też przyjętą wartością odniesienia.

Z kolei, **dokładność** (ang. *accuracy*) definiowana jest jako stopień zgodności pomiędzy uzyskanym wynikiem pomiaru (pojedynczego!) a wartością rzeczywistą (oczekiwaną).

Pod pojęciem **precyzja** (ang. *precision*) należy rozumieć parametr, który charakteryzuje jedynie rozrzut uzyskanych wyników oznaczeń wokół wartości średniej. Jest on określany na podstawie wartości obliczonego odchylenia standardowego dla próbek na danym, stałym poziomie stężeń, czyli dla danej serii pomiarowej.

Z pojęciem dokładności ściśle związane są pojęcia błędów. W zależności od rodzaju błędu różny jest ich wpływ na wartość wyniku pomiaru. Wartość wyniku pojedynczego pomiaru może różnić się (a właściwie zawsze się różni) od wartości oczekiwanej (rzeczywistej). Różnica ta spowodowana jest występowaniem różnych błędów. Wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje błędów:

- błędy grube;
- błędy systematyczne;
- błędy przypadkowe.

Błąd gruby (ang. *gross /spurious/ error*) to błąd będący wynikiem jednorazowego wpływu przyczyny działającej przejściowo, powodujący, że wynik pomiaru znacznie odbiega od wartości średniej (wynik odbiegający).

Błąd systematyczny (ang. *systematic error*) to wartość, do jakiej dąży różnica między wartością rzeczywistą (oczekiwaną) a wartością średnią wyników pomiarów, gdy liczba wyników pomiarów dąży do nieskończoności. Ten rodzaj błędu nie może być obliczony bez znajomości wartości rzeczywistej lub wartości umownie przyjętej za rzeczywistą. Ten rodzaj

błędu może być cechą pojedynczego pomiaru lub procesu analitycznego, wówczas mowa jest o obciążeniu (ang. *bias*).

Błąd przypadkowy (ang. *random error*) jest błędem, który wynika z typowych wahań eksperymentalnych, a jego wartość maleje w przypadku wielokrotnego analizowania tego samego analitu w podpróbkach tej samej próbki lub, gdy ten sam pomiar wykonywany jest określoną ilość razy. Niemożliwe jest obliczenie tego błędu dla pojedynczego wyniku, ani też przewidzenie jego znaku.

Z kolei, biorąc pod uwagę sposób podawania wartości błędu wyniku oznaczenia można wyróżnić:

- błąd bezwzględny – d_x , który opisać można następującą zależnością:

$$d_{x_i} = x_i - \mu_x \quad (9.1)$$

- błąd względny - ε_x , opisywany za pomocą równania:

$$\varepsilon_{x_i} = \frac{d_{x_i}}{\mu_x} \quad (9.2)$$

gdzie:

x_i – wartość wyniku oznaczenia;

μ_x – wartość odniesienia.

Jeżeli za podstawę podziału przyjąć możliwe źródła błędów, wyróżnić można:

- błędy metodyczne;
- błędy instrumentalne;
- błędy osobowe.

Statystyka matematyczna to część matematyki oparta na wykorzystaniu rachunku prawdopodobieństwa oraz ukierunkowana na badanie prawidłowości pojawiania się określonych cech w obiektach materialnych lub zjawiskach występujących masowo, tzn. mogących pojawiać się dowolną ilość razy. Statystyka przedstawia te prawidłowości za pomocą liczb. Statystyka nie jest tylko sztuką dla sztuki. Statystyka to bardzo użyteczne narzędzie, dzięki któremu można znaleźć odpowiedź na wiele pytań. Statystyka jest szczególnie pomocna dla analityków. Pozwala bowiem rozstrzygnąć wiele wątpliwości i pytań związanych z naturą procesu analitycznego, np.:

- Jak dokładny jest wynik oznaczenia?
- Jak wiele oznaczeń powinno być przeprowadzonych, aby zwiększyć precyzję pomiaru?

- Czy badany produkt spełnia stawiane mu wymogi, normy?

Warto jednak pamiętać, że statystyka to narzędzie, którego używanie musi być prowadzone w sposób rozsądny i zrozumiały.

9.2. Test Q-Dixona

Ponieważ wynik oznaczenia jest podawany najczęściej jako wartość średnia, a ta nie jest wartością odporna na wyniki odbiegające, niezbędne jest wyeliminowanie wyników odbiegających z serii pomiarów.

Jednym ze sposobów wyeliminowania tego rodzaju wyników jest zastosowanie odpowiedniego testu statystycznego – zastosowanie statystyki matematycznej. Jednym z najczęściej stosowanych testów jest test Q-Dixona, który może być zastosowany:

- w celu sprawdzenia czy w danym zbiorze wyników nie ma wyniku obarczonego błędem grubym;
- gdy licznosc zbioru danych jest w przedziale $3 \div 10$;
- do odrzucenia z danego zbioru tylko jednego wyniku wątpliwego.

Sposób postępowania przy stosowaniu testu Q-Dixona jest następujący:

- uszeregować wyniki w ciąg niemalejący od x_1 do x_n ;
- obliczyć wartość rozstępu R zgodnie ze wzorem:

$$R = x_n - x_1 \quad (9.3)$$

- obliczyć wartość parametrów Q_1 i Q_n wg wzorów:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (9.4)$$

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (9.5)$$

- porównać otrzymane wartości z wartością krytyczną Q_{kr} :
jeśli, któryś z obliczonych parametrów przekracza wartość krytyczną Q_{kr} to wynik na podstawie, którego został obliczony (x_n lub x_1) należy odrzucić jako obarczony błędem

grubym; wartości \bar{x}_{sr} (średnia) i s (odchylenie standardowe) należy policzyć dopiero po zastosowaniu testu Q-Dixona.

9.3. Test F- Snedecora

Miarą precyzji jest odchylenie standardowe, względne odchylenie standardowe lub współczynnik zmienności. W celu porównania precyzji dwóch zbiorów wyników stosuje się najczęściej test F-Snedecora. Warunkiem stosowania testu jest aby rozkłady w porównywanych zbiorach wyników były rozkładami normalnymi.

Sposób postępowania w przypadku stosowania testu F-Snedecora jest następujący:

- obliczyć wartości odchylenia standardowego dla dwóch serii wyników;
- obliczyć wartość parametru testu *F-Snedecora* wg wzoru:

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1 - 1} \cdot s_1^2}{\frac{n_2}{n_2 - 1} \cdot s_2^2} \quad (9.6)$$

gdzie:

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników;

n_1, n_2 – liczba wyników dla dwóch zbiorów;

Wartość wyrażenia należy tak skonstruować, aby licznik był większy od mianownika – wartość F powinna być zawsze większa od 1.

w przypadku gdy zbiory wyników są równoliczne wzór upraszcza się do postaci:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9.7)$$

- w tabeli rozkładu testu *F-Snedecora* znaleźć wartość krytyczną parametru F (F_{kr}) dla przyjętego poziomu istotności - α (najczęściej $\alpha = 0,05$) oraz obliczonych liczb stopni swobody f_1 i f_2 (gdzie $f_1 = n_1 - 1$ i $f_2 = n_2 - 1$);
- porównać wartość F z wartością F_{kr} :
 - jeżeli obliczona wartość F nie przewyższa wartości krytycznej: ($F \leq F_{kr}$) wówczas wnioskować można, że obliczone wartości odchylenia standardowego nie różnią się w sposób statystycznie istotny;

- jeśli natomiast obliczona wartość F jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna: ($F > F_{kr}$) należy wówczas wnioskować, że porównywane wartości odchylenia standardowego różnią się statystycznie istotnie; oczywistym jest fakt, iż mniej precyzyjna jest ta metodyka, dla której wartość wyznaczonego odchylenia standardowego jest wyższa.

Warto tu dodać, że jeżeli porównywane serie wyników dotyczą tej samej próbki przy stosowaniu testu wykorzystuje się wartość odchylenia standardowego, gdy jednak są do wyników dla różnych próbek posługiwać się należy wartościami względnych odchyleń standardowych lub współczynników zmienności.

9.4. Test t- Studenta

Często istnieje konieczność porównywania dwóch wartości – wyników analizy. W przypadku gdy chcemy porównać otrzymaną wartość średnią z założoną wartością odniesienia zastosować należy test t-Studenta.

Sposób postępowania jest następujący:

- obliczyć wartość parametru t , korzystając z zależności opisywanej za pomocą wzoru:

$$t = \frac{|x_{sr} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (9.8)$$

gdzie x_{sr} – wartość średnia,

μ – wartość odniesienia (np. certyfikowana),

s – odchylenie standardowe zbioru wyników, na podstawie których obliczano wartość średnią,

n – liczba wyników.

- odpowiednią wartość krytyczną testu odczytać z tablic rozkładu t-Studenta dla przyjętego poziomu istotności α oraz liczby stopni swobody $f = n - 1$;
- porównać wartość t z wartością t_{kr} :
 - jeżeli wartość t nie przewyższa wartości krytycznej – t_{kr} , ($t \leq t_{kr}$) to można wysnuć wniosek, że uzyskane wyniki nie różnią się w sposób statystycznie istotny;
 - jeśli natomiast obliczona wartość t jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna: ($t > t_{kr}$) należy wówczas wnioskować, że porównywane wartości różnią się statystycznie istotnie.

W przypadku, gdy wartość odniesienia μ jest podawana z wartością niepewności, należy przy obliczeniu parametru t uwzględnić standardową niepewność wartości odniesienia i obliczenia wykonać w oparciu o równanie:

$$t = \frac{|x_{\dot{s}r} - \mu|}{\sqrt{u(x_{\dot{s}r})^2 + u(\mu)^2}} \quad (9.9)$$

gdzie: $u(x_{\dot{s}r})$ – standardowa niepewność wyniku oznaczenia (jako średniej);

$u(\mu)$ – standardowa niepewność wartości odniesienia.

Test t -Studenta ma także zastosowanie, gdy porównać należy dwie wartości średnie. Jednak wtedy postępowanie statystyczne musi być poprzedzone zastosowaniem testu F-Snedecora, gdyż warunkiem stosowania testu (w przypadku porównania dwóch wartości średnich) jest brak występowania statystycznie istotnej różnicy w wariancjach dla porównywanych zbiorów wyników.

Sposób postępowania w przypadku porównania istotności różnic dwóch wartości średnich jest następujący:

- obliczyć wartości średnie i wartości odchylenia standardowego dla serii wyników;
- obliczyć wartość parametru testu t -Studenta zgodnie z zależnością:

$$t = \frac{(x_{1\dot{s}r} - x_{2\dot{s}r})}{\sqrt{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad (9.10)$$

gdzie:

$x_{1\dot{s}r}$, $x_{2\dot{s}r}$ - wartości średnie obliczone dla dwóch porównywanych zbiorów wyników;

w przypadku, gdy licznosci serii są jednakowe, powyższy wzór upraszcza się do postaci:

$$t = \frac{|x_{1\dot{s}r} - x_{2\dot{s}r}|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \cdot \sqrt{n} \quad (9.11)$$

- z tablic rozkładu t -Studenta odczytać, dla odpowiedniego poziomu istotności - α , oraz liczby stopni swobody $f = n_1 + n_2 - 2$, wartość parametru krytycznego t_{kr} .
- porównać wartość t z wartością t_{kr} :
 - jeżeli wartość t nie przewyższa wartości krytycznej - t_{kr} , ($t \leq t_{kr}$) to można wysnuć wniosek, że uzyskane wyniki nie różnią się w sposób statystycznie istotny.

- jeśli natomiast obliczona wartość t jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna: ($t > t_{kr}$) należy wówczas wnioskować, że porównywane wartości różnią się statystycznie istotnie.

9.5. Test C-Cochrana i Coxa

Jeżeli porównać należy dwie wartości średnie, a precyzje porównywanych serii są różne, możliwe jest zastosowanie uproszczonego testu C-Cochrana-Coxa lub testu Aspina-Welsha.

Sposób postępowania w przypadku stosowania testu C-Cochrana-Coxa jest następujący:

- obliczyć wartości średnie (x_{1sr} i x_{2sr}) i wartości odchyłeń standardowych (s_1 i s_2) dla porównywanych serii wyników;
- obliczyć wartość parametru C wg wzoru:

$$C = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{z_1 + z_2}} \quad (9.12)$$

gdzie:

$$z_1 = \frac{s_1^2}{n_1 - 1} \quad (9.13)$$

$$z_2 = \frac{s_2^2}{n_2 - 1} \quad (9.14)$$

- obliczyć wartość krytyczną parametru C (C_{kr}) wg wzoru:

$$C_{kr} = \frac{z_1 \cdot t_1 + z_2 \cdot t_2}{z_1 + z_2} \quad (9.15)$$

gdzie:

t_1 i t_2 - wartości krytyczne odczytane z tabeli rozkładu *t-Studenta* odpowiednio dla $f_1 = n_1 - 1$ i $f_2 = n_2 - 1$ liczb stopni swobody oraz poziomu istotności α ;

- porównać wartość krytyczną parametru C_{kr} z wartością obliczoną C :

- jeżeli obliczona wartość C nie przekracza wartości krytycznej C_{kr} : ($C \leq C_{kr}$) to można wysnuć wniosek o nieistotnej statystycznie różnicy pomiędzy porównywanymi wartościami;
- jeśli natomiast obliczona wartość C przekracza wartość krytyczną C_{kr} : ($C > C_{kr}$) oznacza to, że na danym poziomie istotności porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny.

9.6. Test Aspina-Welcha

Sposób postępowania:

- obliczyć wartości średnie ($x_{1\bar{s}r}$ i $x_{2\bar{s}r}$) i wartości odchyłeń standardowych (s_1 i s_2) dla porównywanych serii wyników;
- obliczyć wartość wyrażen opisujących za pomocą następujących równań:

$$v = \frac{|x_{1\bar{s}r} - x_{2\bar{s}r}|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (9.16)$$

$$c = \frac{\frac{s_1^2}{n_1}}{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad (9.17)$$

gdzie:

$$\frac{s_1^2}{n_1} < \frac{s_2^2}{n_2}$$

- z tablic rozkładu wartości v_o należy odczytać wartość krytyczną dla odpowiedniego poziomu istotności – α , liczby stopni swobody $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 1$ oraz obliczonej wartości c : $v_o(\alpha, f_1, f_2, c)$.
- porównać wartość obliczoną v z wartością krytyczną v_o :
 - jeżeli obliczona wartość v nie przekracza wartości krytycznej v_o : ($v \leq v_o$) to można wysnuć wniosek o nieistotnej statystycznie różnicy pomiędzy porównywanymi wartościami;
 - jeśli natomiast obliczona wartość v przekracza wartość krytyczną v_o : ($v > v_o$) oznacza to, że na danym poziomie istotności porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny.

9.7. Przykładowe zadania

Przykład 1

Sprawdzić, czy w podanej serii wyników pomiarów nie występują błędy grube. Policzyc wartość średnią i odchylenie standardowe: 6,24; 6,27; 6,32; 6,39; 6,77; 6,44 [mg/dm³].

Obliczone parametry:

$$R = 6,77 - 6,24 = 0,53 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$$

$$Q_1 = (6,27 - 6,24) / R = 0,057$$

$$Q_6 = (6,77 - 6,44) / R = 0,623$$

Wartość krytyczna parametru $Q_{kr}(f = 6, \alpha = 0,05) = 0,560$

Ponieważ $Q_6 > Q_{kr}$, wynik największy (6,77) należy odrzucić z serii jako obarczony błędem grubym.

Obliczone dla nowej serii (5 pomiarów) wartości wynoszą:

$$x_{\text{sr}} = 6,332 \text{ mg/dm}^3$$

$$s = 0,083 \text{ mg/dm}^3$$

Przykład 2

Sprawdzić, czy podane serie pomiarów różnią się w sposób statystycznie istotny pod względem precyzji.

Seria 1: 34,2; 35,0; 33,8; 34,9; 33,7; 35,2; 33,7 [mmol]

Seria 2: 34,8; 34,6; 34,7; 34,9; 34,5; 35,2; 33,9 [mmol]

Stosujemy test Q- Dixona

Obliczone parametry:

Seria 1:

$$R = 1,5 \text{ [mmol]}$$

$$Q_1 = 0,000$$

$$Q_7 = 0,133$$

Seria 2:

$$R = 1,8 \text{ [mmol]}$$

$$Q_1 = 0,611$$

$$Q_7 = 0,167$$

$$\text{Wartość krytyczna parametru } Q_{kr}(f = 7, \alpha = 0,05) = 0,507$$

Zatem wynik najmniejszy w Serii 2 odrzucamy jako obarczony błędem grubym.

Obliczone wartości odchyłeń standardowych wynoszą:

Seria 1: 0,660 mmol

Seria 2: 0,248 mmol

Obliczona wartość parametru F (wzór 9.6): 6,88

$$\text{Parametr krytyczny testu } F_{kr}(f_1 = 6, f_2 = 5, \alpha = 0,05) = 4,95$$

Ponieważ $F > F_{kr}$ porównywane wartości odchyłeń standardowych różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny – różnica w precyzji porównywanych serii.

Przykład 3

Przeprowadzono serię oznaczeń dla próbki wzorcowej, dla której wartość odniesienia wynosiła 0,335 mg/kg. Uzyskano następujące wyniki pomiarów: 0,336; 0,352; 0,349; 0,338 [mg/kg]. Sprawdzić zgodność wyniku oznaczenia z wartością odniesienia.

Stosujemy test Q- Dixona

Obliczone parametry:

$$R = 0,016 \text{ [mmol]}$$

$$Q_1 = 0,125$$

$$Q_4 = 0,188$$

$$\text{Wartość krytyczna parametru } Q_{kr}(f = 4, \alpha = 0,05) = 0,765$$

Ponieważ zarówno Q_1 jak i Q_2 są mniejsze od wartości krytycznej, w serii brak wyników obarczonych błędem grubym.

Obliczone wartości wynoszą:

$$\bar{x}_{sr} = 0,3438 \text{ mg/kg}$$

$$s = 0,00793 \text{ mg/kg}$$

Obliczona wartość parametru t (równanie 9.8) wynosi: 2,206

$$\text{Wartość krytyczna parametru } t_{kr}(f = 3, \alpha = 0,05) = 3,182$$

Ponieważ $t < t_{kr}$ obliczona wartość średnia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia.

Przykład 4

Porównaj pod względem precyzji i poprawności dwie serie wyników pomiarów:

Seria 1: 1,984; 1,947; 1,895; 1,967; 1,954; 1,888 [mg];

Seria 2: 1,912; 1,851; 1,862; 1,877; 1,965; 1,905 [mg].

Stosujemy test Q- Dixona

Obliczone parametry:

Seria 1:

$$R = 0,096 \text{ [mg]}$$

$$Q_1 = 0,068$$

$$Q_6 = 0,177$$

Seria 2:

$$R = 0,114 \text{ [mg]}$$

$$Q_1 = 0,096$$

$$Q_6 = 0,465$$

Wartość krytyczna parametru $Q_{kr}(f = 6, \alpha = 0,05) = 0,560$

Zatem w żadnej z serii nie ma wyników obarczonych błędami grubymi.

Obliczone wartości wynoszą:

Seria 1:

$$x_{\text{śr}} = 1,939 \text{ mg}$$

$$s = 0,039 \text{ mg}$$

Seria 2:

$$x_{\text{śr}} = 1,895 \text{ mg}$$

$$s = 0,042 \text{ mg}$$

Obliczona wartość parametru F (wzór 9.7): 1,12

Parametr krytyczny testu $F_{kr}(f_1 = 6, f_2 = 5, \alpha = 0,05) = 5,05$

Ponieważ $F < F_{kr}$ porównywane wartości odchyłeń standardowych nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny.

Do porównania wartości średnich można zatem zastosować test t-Studenta.

Obliczona wartość parametru t (wzór 9.11) wynosi: 1,88.

Wartość krytyczna parametru $t_{kr}(f = 10, \alpha = 0,05) = 2,23$

Ponieważ $t < t_{kr}$ wartości średnie nie różnią się w sposób statystycznie istotny.

9.8. Zadania

- 9.8.1. Sprawdzić, czy w podanej serii wyników pomiarów nie występują błędy grube. Policzyc wartość średnią i odchylenie standardowe: 3,24; 3,27; 3,32; 3,39; 3,77; 3,44; 3,28 [mg/dm³].
- 9.8.2. Sprawdzić, czy podane serie pomiarów różnią się w sposób statystycznie istotny pod względem precyzji.
Seria 1: 14,2; 15,0; 13,8; 14,9; 13,7; 15,2; 13,7; 14,8 [g];
Seria 2: 14,8; 14,6; 14,7; 15,9; 15,5; 14,2; 15,9 [g].
- 9.8.3. Przeprowadzono serię oznaczeń dla próbki wzorcowej, dla której wartość odniesienia wynosiła 1,147 mg/kg. Uzyskano następujące wyniki pomiarów: 1,158; 1,132; 1,149; 1,155; 1,144 [mg/kg]. Sprawdzić zgodność wyniku oznaczenia z wartością odniesienia.
- 9.8.4. Porównaj pod względem precyzji i poprawności dwie serie wyników pomiarów:
Seria 1: 2,96; 2,95; 2,89; 2,67; 2,54; 2,88; 2,74 [g];
Seria 2: 2,91; 2,85; 2,77; 2,59; 2,64; 2,71; 2,49 [g].
- 9.8.5. Porównaj pod względem precyzji i poprawności dwie serie wyników pomiarów:
Seria 1: 0,912; 0,925; 0,989; 0,967 [%];
Seria 2: 0,885; 0,975; 0,955; 0,984 [%].
- 9.8.6. Porównaj pod względem precyzji i poprawności dwie serie wyników pomiarów:
Seria 1: 2,32; 2,95; 2,89; 2,49; 3,12; 2,88; 2,74 [mg];
Seria 2: 2,78; 2,85; 2,77; 2,59; 2,64; 2,71; 2,52 [mg].
- 9.8.7. Porównaj pod względem precyzji i poprawności dwie serie wyników pomiarów:
Seria 1: 0,196; 0,195; 0,189; 0,165; 0,175 [mol/dm³];
Seria 2: 0,191; 0,185; 0,177; 0,189; 0,184; 0,171 [mol/dm³].

Literatura uzupełniająca

1. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa., T.1., PWN, Warszawa 2011.
2. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Chemiczne metody analizy ilościowej., T.2., PWN, Warszawa 2011.
3. Praca zbiorowa pod red. Galusa Z.: Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej., PWN, Warszawa 2010.
4. Kowalczyk-Dembińska H.: Ćwiczenia rachunkowe z podstaw chemii. Wyd. I., Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2001.
5. Szefer K., Wesołowski M., Zimna D.: Zbiór zadań z analizy chemicznej., WNT, Warszawa 2002.
6. Konieczka P., Namieśnik J. (red): Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarów analitycznych, WNT, Warszawa 2007.
7. Cygański A., Ptaszyński B., Krystek J.: Obliczenia w chemii analitycznej., WNT, Warszawa 2000.
8. Hulanicki A.: Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 2012

Odpowiedzi do zadań

- 1.4.1. $0,041 \text{ cm}^3$
- 1.4.2. $0,00041 \text{ cm}^3$
- 1.4.3. $0,082 \text{ cm}^3$
- 1.4.4. $0,57 \text{ cm}^3$
- 1.4.5. $0,0016 \text{ g}; 0,0033 \text{ g}; 0,3514 \pm 0,0033 \text{ [g]}$
- 1.4.6. $0,29 \%$
- 1.4.7. $0,041 \text{ mg}$
- 1.4.8. $0,0014 \text{ mol/dm}^3; 0,0028 \text{ mol/dm}^3; 0,0541 \pm 0,0028 \text{ [mol/dm}^3]$
- 1.4.9. $0,043 \text{ mol/dm}^3; 4,7 \%$
- 1.4.10. $0,0062 \text{ mol/dm}^3; 0,0100 \pm 0,0062 \text{ [mol/dm}^3]$
- 1.4.11. $1,9 \text{ mg}$
- 3.4.1. $f = 0 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 3; f = 0,5 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 3,48; f = 0,99 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 5,025 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 5,3; f = 1 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 7; f = 1,01 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 2,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 8,7; f = 2 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 10,5;$
- 3.4.2. $f = 0,99 \text{ pH} = 3,3; f = 1,01 \text{ pH} = 10,7; \Delta \text{pH} = 10,7 - 3,3 = 7,4$
- 3.4.3. $7,18 \leq \text{pH} \leq 9,4, \text{ pH}_{\text{PR}} = 8,30$
- 3.4.4. $-1,04 \%$
- 3.4.5. $\text{pH} = 4,4 \text{ BM} = -16,6 \%; \text{ pH} = 9 \text{ BM} = 0,02 \%; \text{ fenoloftaleina};$
- 3.4.6. $\text{pH} = 9,52$
- 3.4.7. $\text{BM} = 0,032 \%$
- 3.4.8. $f = 0 \text{ pH} = 0,3; f = 0,5 \text{ pH} = 0,78; f = 0,99 \text{ pH} = 2,6; f = 1 \text{ pH} = 7; f = 1,01 \text{ pH} = 11,4; f = 2 \text{ pH} = 13,22$
- 3.4.9. $f = 1,02 \text{ pH} = 9,995; f = 0,98 \text{ pH} = 4,005$
- 3.4.10. $f = 0 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 3; f = 0,5, \text{ [H}_3\text{O}^+] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 3,48; f = 0,99 \text{ [H}_3\text{O}^+] = 5,025 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 5,3; f = 1, \text{ [H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 7; f = 1,01, \text{ [H}_3\text{O}^+] = 2,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 8,7; f = 2, \text{ [H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 10,5; \text{ pH} = 3,8, \text{ BM} = 1,26 \cdot 10^{-5} \%, \text{ pH} = 8,3, \text{ BM} = 0,4 \%;$
- 3.4.11. $\text{BM} = -0,13 \%$
- 3.4.12. $f = 0, \text{ pH} = 1; f = 0,5, \text{ pH} = 1,48; \text{ pH} = 0,99, f = 3,3; f = 1, \text{ pH} = 7; f = 1,01, \text{ pH} = 10,7; f = 2, \text{ pH} = 12,52; \text{ BM} = -44,3\% \text{ dla } \text{pH} = 11,4$
- 3.4.13. $0,05 \text{ mol/dm}^3$
- 3.4.14. $\text{pH} = 5 \text{ BM} = 2 \cdot 10^{-6} \%; \text{ pH} = 10 \text{ BM} = 0,2 \%$

- 3.4.15. $\text{pH} = 4$ BM = -0,2 %; $\text{pH} = 10$ BM = 0,02 %;
- 3.4.16. $\Delta\text{pH} = 1,5$
- 3.4.17. $f = 0$, $\text{pH} = 1$; $f = 0,5$, $\text{pH} = 1,5$; $f = 1$, $\text{pH} = 7$; $f = 1,5$, $\text{pH} = 12,3$;
- 4.4.1. $f = 0$, $\text{pCl} = 0,30$; $f = 0,5$, $\text{pCl} = 0,78$; $f = 0,999$, $\text{pCl} = 3,30$; $f = 1$, $\text{pCl} = 4,90$; $f = 1,001$, $\text{pCl} = 6,20$; $f = 1,5$, $\text{pCl} = 8,8$
- 4.4.2. $f = 0$, $\text{pCl} = 1$; $f = 0,5$, $\text{pCl} = 1,40$; $f = 0,999$, $\text{pCl} = 4,18$; $f = 1$, $\text{pCl} = 4,90$; $f = 1,001$, $\text{pCl} = 5,62$; $f = 1,5$, $\text{pCl} = 8,26$
- 4.4.3. $\text{pCl} = 2,20$
- 4.4.4. $\text{pI} = 3,30$, $\text{pAg} = 12,8$
- 4.4.5. a) $\text{pCl} = 2,28$, $\text{pCl} = 4,90$, c) $\text{pCl} = 7,20$
- 4.4.6. $\text{pBr} = 6,15$
- 4.4.7. $\Delta\text{pCl} = 1,20$
- 4.4.8. $\Delta\text{pCl} = 1,45$
- 4.4.9. $3,00 \leq \text{pCl} \leq 6,80$
- 4.4.10. $\text{pBr} = 9,00$
- 4.4.11. $\text{pBr} = 9,30$
- 4.4.12. a) BM = $-9,9502 \cdot 10^{-1}$ %, b) BM = $-9,9995 \cdot 10^{-3}$ %, c) BM = $5,01313 \cdot 10^{-2}$ %,
- 4.4.13. a) BM = -0,047 %, b) BM = 0,024 %. Większy błąd popełniono w przypadku miareczkowania do $\text{pCl} = 4,5$.
- 4.4.14. 0,012 %
- 4.4.15. Nie. Błąd miareczkowania wyniesie 0,12 %.
- 4.4.16. $1,6 \text{ cm}^3$
- 4.4.17. $4 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$
- 4.4.18. $\Delta m \approx 0,25 \text{ mg}$, $\Delta m/m = 0,32$ %
- 4.4.19. Pierwszy wytrąci się Hg_2^{2+} (w postaci osadu Hg_2Cl_2). $\Delta m/m = 2 \cdot 10^{-10}$ %
- 4.4.20. a) $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ a) $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ a) $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
- 4.4.21. a) 880 mg, b) 483 mg
- 4.4.22. a) 0,8 mg, b) $1,246 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$
- 5.6.1. $K = 10^{18,305} = 2,02 \cdot 10^{18}$
- 5.6.2. Nie
- 5.6.3. KMnO_4
- 5.6.4. $E_{f=0,5} = 0,680 \text{ V}$, $E_{f=0,999} = 0,503 \text{ V}$, $E_{f=1} = 0,400 \text{ V}$, $E_{f=1,001} = 0,297 \text{ V}$, $E_{f=1,5} = 0,138 \text{ V}$

- 5.6.5. $E_{f=0,5} = 0,680 \text{ V}$, $E_{f=0,999} = 0,857 \text{ V}$, $E_{f=1} = 1,060 \text{ V}$, $E_{f=1,001} = 1,263 \text{ V}$, $E_{f=2} = 1,440 \text{ V}$
- 5.6.6. $E_{f=0,5} = 0,680 \text{ V}$, $E_{f=0,999} = 0,857 \text{ V}$, $E_{f=1} = 1,027 \text{ V}$, $E_{f=1,001} = 1,055 \text{ V}$, $E_{f=2} = 1,085 \text{ V}$
- 5.6.7. $E = 0,122 \text{ V}$
- 5.6.8. $E = 0,197 \text{ V}$
- 5.6.9. $E = 0,640 \text{ V}$
- 5.6.10. $\Delta E = -0,354 \text{ V}$
- 5.6.11. $\Delta E = 339 \text{ mV}$
- 5.6.12. $\text{BM} = -0,62 \%$
- 5.6.13. Zakres potencjału: $0,690 \text{ V} - 1,380 \text{ V}$
- 5.6.14. $E = 0,626 \text{ V}$, $\text{BM} = -15,36 \%$
- 5.6.15. a) $\text{BM} = -2 \%$, b) $\text{BM} = 1 \%$, większy błąd popełniono w przypadku a)
- 6.5.1. $p[\text{Sr}] = 3,47$
- 6.5.2. a) 3,27, b) 3,75, c) 4,28, d) 5,2
- 6.5.3. Błąd ujemny - 0,004%
- 6.5.4. Błąd ujemny - 15,59%
- 6.5.5. Błąd ujemny - 0,095%
- 6.5.6. 10^{-5} , $4,48 < p\text{Me} < 8,47$
- 6.5.7. $\Delta[\text{Ba}] = 1,20$
- 6.5.8. $\Delta[\text{Sr}] = 2,3$
- 6.5.9. a) 1, b) 1,4 c) 3,17 d) 9,89 e) 16,6 f) 18,6
- 6.5.10. Błąd ujemny - 43,5%
- 7.3.1. $S = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
- 7.3.2. $K_{SO} = 6,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$
- 7.3.3. 23,3 mg
- 7.3.4. $K_{SO} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$
- 7.3.5. 10,4 mg
- 7.3.6. 833 cm^3
- 7.3.7. $6,3 \cdot 10^{-9} \text{ g}$
- 7.3.8. $S_{\text{AgCl}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$, $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $S_{\text{AgCl}} < S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$
- 7.3.9. $13,8 \text{ dm}^3$
- 7.3.10. 3,45 g

- 7.3.11. mol/ dm³
- 7.3.12. mol⁴/dm¹²
- 7.3.13. SrF₂ jest 1,71 razy lepiej rozpuszczalny niż SrSO₄
- 7.3.14. $K_{SO} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$
- 7.3.15. $[\text{Ba}^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$
- 7.3.16. 32,8 razy
- 7.3.17. a) $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$; b) $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mg}$
- 7.3.18. 0,46 mg
- 7.3.19. 0,015 mg
- 7.3.20. 0,21 cm³
- 7.3.21. $K_{SO} = 2,83 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{dm}^9$
- 7.3.22. 3416 razy
- 7.3.23. pH=3,7
- 7.3.24. pH=7,3
- 7.3.25. $[\text{Ag}^+] = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$
- 7.3.26. pH=1,5
- 7.3.27. $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-6} > K_{SO(\text{BaSO}_4)}$, osad strąci się
- 7.3.28. pH=2,8
- 7.3.29. ΔpH=1,8
- 7.3.30. ΔpH=2
- 7.3.31. $[\text{Cl}^-]_{\text{min.}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{dm}^3$
- 7.3.32. $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 3,13 \cdot 10^{-5} > K_{SO(\text{AgCl})}$, osad strąci się
- 7.3.33. $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,84 \cdot 10^{-5} > K_{SO(\text{PbCrO}_4)}$, osad strąci się
- 7.3.34. $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 4,97 \cdot 10^{-4} > K_{SO(\text{AgCl})}$, osad strąci się
- 7.3.35. $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 1,32 \cdot 10^{-13} > K_{SO(\text{AgI})}$, osad strąci się
- 7.3.36. 12,5 mg
- 7.3.37. $[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,96 \cdot 10^{-9} < K_{SO(\text{SrC}_2\text{O}_4)}$, osad nie strąci się
- 7.3.38. Pierwszy zacznie się strącać osad PbCrO₄.
- 7.3.39. a) $[\text{I}^-]_{\text{min.}} = 8,53 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/\text{dm}^3$; b) $[\text{I}^-]_{\text{min.}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$; c) $[\text{I}^-]_{\text{min.}} = 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ mol}/\text{dm}^3$
- 7.3.40. 2,63 %
- 7.3.41. 0,011 %

- 8.5.1. 19,9 %
- 8.5.2. Tak, 0,5 %
- 8.5.3. $V_{rp} = 2,19 \text{ V}$; $V_{rk} = 2,43 \text{ V}$
- 8.5.4. 1,41 V
- 8.5.5. 2,32 V
- 8.5.6. 9,1 %
- 8.5.7. 2,31 V
- 8.5.8. 16,27 %
- 8.5.9. Tak; $V_{rk(Ni^{2+} / Ni)} = 2,37 \text{ V}$; $V_{rp(Cu^{2+} / Cu)} = 1,67 \text{ V}$
- 8.5.10. 1,76 V
- 9.8.1. $Q_1 = 0,057$; $Q_7 = 0,623$; $Q_{kr} = 0,507$; $x_{\text{sr}} = 3,323 \text{ mg/dm}^3$; $s = 0,077 \text{ mg/dm}^3$
- 9.8.2. Nie różnią się; $s_1 = 0,631 \text{ g}$, $s_2 = 0,677 \text{ g}$, $F = 1,17$
- 9.8.3. Wynik zgodny; $t = 0,131$
- 9.8.4. Serie nie różnią się statystycznie istotnie pod względem precyzji $F = 1,15$ i pod względem poprawności $t = 1,17$
- 9.8.5. Serie nie różnią się statystycznie istotnie pod względem precyzji $F = 1,56$ i pod względem poprawności $t = 0,069$
- 9.8.6. Serie różnią się w sposób statystycznie istotny pod względem precyzji $F = 5,66$ ($F_{kr} = 5,05$), nie różnią się pod względem poprawności $C = 0,615$ ($C_{kr} = 2,447$)
- 9.8.7. Serie nie różnią się statystycznie istotnie pod względem precyzji $F = 3,35$ i pod względem poprawności $t = 0,181$

ZALĄCZNIKI

1. Ujemny logarytm z iloczynów rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych substancji (w temperaturze 25 °C oraz siły jonowej $I = 0$)

Związek	pK _{so}	Związek	pK _{so}	Związek	pK _{so}	Związek	pK _{so}
Ag ₃ AsO ₄	19,9	CaSO ₃	6,5	Ga(OH) ₃	36,5	PbCrO ₄	13,8
AgBr	12,3	CaSO ₄	4,6	Hg ₂ Br ₂	22,2	PbF ₂	7,6
AgBrO ₃	4,3	CdCO ₃	13,6	Hg ₂ Cl ₂	17,9	Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	16,9
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,0	CdC ₂ O ₄	7,8	HgCO ₃	16,1	PbHPO ₄	11,4
Ag ₂ CO ₃	11,1	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	16,5	Hg ₂ C ₂ O ₄	13,0	PbI ₂	8,2
AgCl	9,8	Cd(OH) ₂	13,6	Hg ₂ CrO ₄	8,7	Pb(IO ₃) ₂	12,6
Ag ₂ CrO ₄	11,9	CdS	26,1	Hg ₂ I ₂	28,4	Pb(OH) ₂	16,1
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	6,7	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	25,4	HgI ₂	28,4	Pb ₃ (PO ₄) ₂	43,5
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	40,8	Ce(IO ₃) ₃	9,5	Hg ₂ (OH) ₂	23,7	PbS	26,6
AgI	16,1	Ce(OH) ₃	20,2	Hg(OH) ₂	25,4	PbSO ₄	7,8
AgIO ₃	7,5	Ce(OH) ₄	50,4	HgS	51,8	RaSO ₄	10,4
AgOH	7,7	Co ₃ (AsO ₄) ₂	28,1	Hg ₂ SO ₄	6,1	Sn(OH) ₂	28,1
Ag ₃ PO ₄	15,8	CoCO ₃	12,8	In(OH) ₃	33,3	Sn(OH) ₄	56
Ag ₂ S	49,2	Co ₂ [Fe(CN) ₆]	14,7	In ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	43,7	SnS	25,0
AgSCN	12,0	Co(OH) ₂	14,8	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	27,7	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	17,8
Ag ₂ SO ₄	4,8	Co(OH) ₃	44,5	La(IO ₃) ₃	11,2	SrCO ₃	9,0
Al(OH) ₃	32,3	CoS (alfa)	20,4	La(OH) ₃	18,8	SrC ₂ O ₄	7,3
AlPO ₄	18,2	CoS (beta)	24,7	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	19,7	SrCrO ₄	4,7
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	50,1	Cr(OH) ₃	31,0	MgCO ₃	5,0	SrF ₂	8,6
BaC ₂ O ₄	6,8	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	35,1	MgC ₂ O ₄	4,1	Sr(IO ₃) ₂	6,5
BaCO ₃	8,3	CuBr	8,3	MgF ₂	8,2	SrSO ₄	6,6
BaCrO ₄	9,9	CuCl	6,7	MgNH ₄ PO ₄	12,6	Th(C ₂ O ₄) ₂	22
BaF ₂	6,0	CuCO ₃	9,6	Mg(OH) ₂	10,7	Th(OH) ₄	44,9
Ba(IO ₃) ₂	8,8	CuC ₂ O ₄	7,5	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	28,7	TlBr	5,5
BaSO ₄	10,0	CuCrO ₄	5,4	MnCO ₃	9,3	TlCl	3,7
BiI ₃	19,0	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	15,9	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	12,1	Tl ₂ CrO ₄	12,0
Bi(OH) ₃	30,4	Cu(IO ₃) ₂	7,1	Mn(OH) ₂	12,7	TlI	7,2
Bi(OH) ₂ Cl	30,8	CuI	12,0	MnS	9,6	Tl(OH) ₃	45,2
BiPO ₄	22,4	Cu(OH) ₂	18,6	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	25,5	TlS	20,2
Bi ₂ S ₃	9,7	CuS	35,2	NiCO ₃	8,2	TlSCN	3,8
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	18,2	CuSCN	12,7	Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	14,9	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	27,8
CaCO ₃	8,4	FeAsO ₄	20,0	Ni(OH) ₂	14,7	ZnCO ₃	10,8
CaC ₂ O ₄	8,6	FeCO ₃	10,5	NiS (alfa)	18,5	ZnC ₂ O ₄	8,9
CaF ₂	10,5	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	40,5	NiS (beta)	24,0	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	15,4
CaHPO ₄	7,0	Fe(OH) ₂	15,1	PbBr ₂	4,4	Zn(OH) ₂	15,7
Ca(IO ₃) ₂	6,2	Fe(OH) ₃	38,6	PbCl ₂	4,8	Zn ₃ (PO ₄) ₂	32

Ca(OH) ₂	5,3	FePO ₄	21,9	PbCO ₃	13,1	ZnS	23,8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	26,0	FeS	17,2	PbC ₂ O ₄	10,5	ZrO(OH) ₂	48,2

2. Wartości krytyczne parametru Q_{kr} testu Q -Dixona. Wartości dla poziomu istotności $\alpha = 0,10$, $\alpha = 0,05$ oraz dla $\alpha = 0,01$.

$f \backslash \alpha$	0,10	0,05	0,01
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,399	0,468	0,590
9	0,370	0,437	0,555
10	0,349	0,412	0,527

3. Wartości krytyczne testu F -Snedecora.

górny wiersz – wartości krytyczne dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$

dolny wiersz – wartości krytyczne dla poziomu istotności $\alpha = 0,01$

$f_1 \backslash f_2$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	19,00 99,01	19,16 99,17	19,25 99,25	19,30 99,30	19,33 99,33	19,36 99,34	19,37 99,36	19,38 99,38	19,39 99,40	19,40 99,41
3	9,55 30,81	9,28 29,46	9,12 28,71	9,01 28,24	8,94 27,91	8,88 27,67	8,84 27,49	8,81 27,34	8,78 27,23	8,76 27,13
4	6,94 18,00	6,59 16,69	6,39 15,98	6,26 15,52	6,16 15,21	6,09 14,98	6,04 14,80	6,00 14,66	5,96 14,54	5,93 14,45
5	5,79 13,27	5,41 12,06	5,19 11,39	5,05 10,97	4,95 10,67	4,88 10,45	4,82 10,27	4,78 10,15	4,74 10,05	4,70 9,96
6	5,14 10,92	4,76 9,78	4,53 9,15	4,39 8,57	4,28 8,47	4,21 8,26	4,15 8,10	4,10 7,98	4,06 7,87	4,03 7,79
7	4,74 9,55	4,35 8,45	4,12 7,85	3,97 7,46	3,87 7,19	3,79 7,00	3,73 6,84	3,68 6,71	3,63 6,62	3,60 6,54
8	4,46 8,65	4,07 7,59	3,84 7,01	3,69 6,63	3,58 6,37	3,50 6,19	3,44 6,03	3,39 5,91	3,34 5,82	3,31 5,74
9	4,26 8,02	3,86 6,99	3,63 6,42	3,48 6,06	3,37 5,80	3,29 5,62	3,23 5,47	3,18 5,35	3,13 5,26	3,10 5,18
10	4,10 7,56	3,71 6,55	3,48 5,99	3,33 5,64	3,22 5,39	3,14 5,21	3,07 5,06	3,02 4,95	2,97 4,85	2,94 4,78
11	3,98 7,20	3,59 6,22	3,36 5,67	3,20 5,32	3,09 5,07	3,01 4,88	2,95 4,74	2,90 4,63	2,86 4,54	2,82 4,46

4. Parametry krytyczne testu *t-Studenta* dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz $\alpha = 0,01$

$f \backslash \alpha$	0,05	0,01
1	12,706	63,567
2	4,303	9,925
3	3,182	5,841
4	2,776	4,604
5	2,571	4,032
6	2,447	3,707
7	2,365	3,499
8	2,306	3,355
9	2,262	3,250
10	2,228	3,169
11	2,201	3,106
12	2,179	3,055
13	2,160	3,012
14	2,149	2,977
15	2,131	2,947
16	2,120	2,921
17	2,110	2,898
18	2,101	2,878
19	2,093	2,861
20	2,086	2,845
22	2,074	2,819
24	2,064	2,797
26	2,056	2,779
28	2,048	2,763
30	2,042	2,750
35	2,030	2,716
40	2,021	2,706
45	2,014	2,690
50	2,009	2,678
60	2,000	2,660
70	1,994	2,648
80	1,990	2,639
100	1,984	2,626
∞	1,960	2,576

5. Wartości krytyczne parametru v_0 (test *Aspin i Welcha*) dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$

$f_1 \backslash f_2$		c										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
6	6	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,74	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,73	1,74	1,76	1,79	1,82	1,86
	10	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,73	1,73	1,74	1,76	1,78	1,81
	15	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,73	1,71	1,71	1,72	1,73	1,75
	20	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,73	1,71	1,70	1,70	1,71	1,72
	∞	1,94	1,90	1,85	1,80	1,76	1,72	1,69	1,67	1,66	1,65	1,64
8	6	1,86	1,82	1,79	1,76	1,74	1,73	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,86	1,82	1,79	1,76	1,73	1,73	1,73	1,76	1,79	1,82	1,86
	10	1,86	1,82	1,79	1,76	1,73	1,72	1,72	1,74	1,76	1,78	1,81
	15	1,86	1,82	1,79	1,76	1,73	1,71	1,71	1,71	1,72	1,73	1,75
	20	1,86	1,82	1,79	1,76	1,73	1,71	1,70	1,70	1,70	1,71	1,72
	∞	1,86	1,82	1,79	1,75	1,72	1,70	1,68	1,66	1,65	1,65	1,64
10	6	1,81	1,78	1,76	1,74	1,73	1,73	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,81	1,78	1,76	1,74	1,72	1,72	1,73	1,76	1,79	1,82	1,86
	10	1,81	1,78	1,76	1,73	1,72	1,71	1,72	1,73	1,76	1,78	1,81
	15	1,81	1,78	1,76	1,73	1,72	1,70	1,70	1,71	1,72	1,73	1,75
	20	1,81	1,78	1,76	1,73	1,71	1,70	1,69	1,69	1,70	1,71	1,72
	∞	1,81	1,78	1,76	1,73	1,71	1,69	1,67	1,66	1,65	1,65	1,64
15	6	1,75	1,73	1,72	1,71	1,71	1,73	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,75	1,73	1,72	1,71	1,71	1,71	1,73	1,76	1,79	1,82	1,86
	10	1,75	1,73	1,72	1,71	1,71	1,70	1,72	1,73	1,76	1,78	1,81
	15	1,75	1,73	1,72	1,70	1,70	1,69	1,70	1,70	1,72	1,73	1,75
	20	1,75	1,73	1,72	1,70	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70	1,71	1,72
	∞	1,75	1,73	1,72	1,70	1,68	1,67	1,66	1,65	1,65	1,65	1,64
20	6	1,72	1,71	1,70	1,70	1,71	1,73	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,72	1,71	1,70	1,70	1,70	1,71	1,73	1,76	1,79	1,82	1,86
	10	1,72	1,71	1,70	1,69	1,69	1,70	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81
	15	1,72	1,71	1,70	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70	1,72	1,73	1,75
	20	1,72	1,71	1,70	1,69	1,68	1,68	1,68	1,69	1,70	1,71	1,72
	∞	1,72	1,71	1,70	1,68	1,67	1,66	1,66	1,65	1,65	1,65	1,64
∞	6	1,64	1,65	1,66	1,67	1,69	1,72	1,76	1,80	1,85	1,90	1,94
	8	1,64	1,65	1,65	1,66	1,68	1,70	1,72	1,75	1,79	1,82	1,86
	10	1,64	1,65	1,65	1,66	1,67	1,69	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81
	15	1,64	1,65	1,65	1,65	1,66	1,67	1,68	1,70	1,72	1,73	1,75
	20	1,64	1,65	1,65	1,65	1,66	1,66	1,67	1,68	1,70	1,71	1,72
	∞	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64