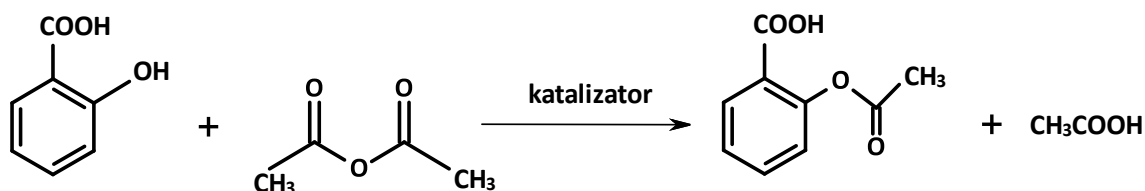




## 1. Wstęp

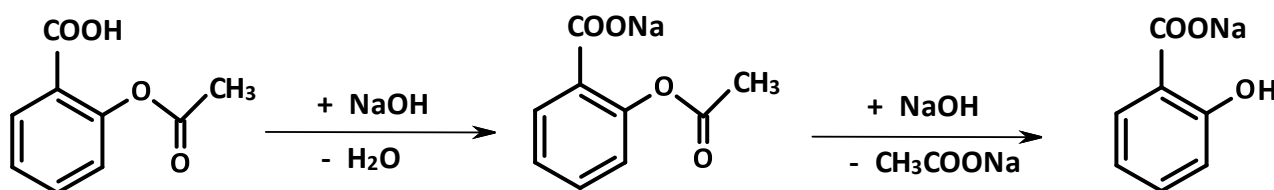
Jednym z ważniejszych działów analizy miareczkowej jest alkacymetria, która obejmuje reakcje kwas-zasada, umożliwiające oznaczania zarówno organicznych, jak i nieorganicznych kwasów, czy zasad. Alkacymetrię można podzielić na: alkalimetrię, w której oznacza się w badanym roztworze zawartość kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasady, oraz acydymetrię, gdzie za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu określa się ilość zasady. W trakcie miareczkowania alkacymetrycznego zachodzą reakcje dysocjacji, zobojętniania i hydrolizy, prowadzące do zmiany pH mieszaniny reakcyjnej. W większości analiz alkacymetrycznych analizowany roztwór nie wykazuje pH wynoszącego 7 w punkcie równoważnikowym. Dlatego istotny jest dobór odpowiedniego wskaźnika, który pozwoli zaobserwować koniec reakcji. Wskaźnikami pH są słabe zasady lub kwasy organiczne, których jony mają barwę inną niż cząsteczki niezdisocjowane. Przykładowo, przy zastosowaniu wskaźnika kwasowego wzrost stężenia jonów  $H^+$  przesuną równowagę reakcji jego dysocjacji w lewą stronę, roztwór przyjmie barwę formy niezdisocjowanej. Z kolei, zmniejszenie stężenia jonów  $H^+$ , spowodowane dodatkem zasady przesuną równowagę reakcji w prawo, powodując prawie całkowitą dysocjację cząsteczek niezdisocjowanych i otrzymanie barwy odpowiadającej formie zdysocjowanej indykatora.

Aspiryna oraz polopiryna to popularnie leki stosowane przy przeziębieniu oraz grypie. Wykazują one działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe i przeciwgorączkowe. W swoim składzie zawierają kwas acetylosalicylowy (łac. *acidum acetylsalicylicum*), który został wprowadzony do lecznictwa w 1899 r. Kwas acetylosalicylowy powstaje w reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym w obecności katalizatora (schemat 1).



Schemat 1. Reakcja otrzymywania kwasu acetylosalicylowego.

Zawartość kwasu acetylosalicylowego w preparatach leczniczych można oznaczyć metodą alkacymetryczną. Oznaczenie polega na przeprowadzeniu reakcji hydrolizy estru tego kwasu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu; jako produkty tej dwuetapowej reakcji z NaOH powstają m.in. woda oraz końcowo salicylan sodu i octanu sodu (schemat 2).



Schemat 2. Reakcja hydrolizy estru kwasu acetylosalicylowego.

Nadmiar wodorotlenku odmiareczkuje się mianowanym roztworem kwasu siarkowego(VI) wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Należy wykonać również tzw. ślepią próbę, czyli próbę kontrolną z tymi samymi odczynnikami bez substancji oznaczanej. Na podstawie różnicy ilości zużytego  $H_2SO_4$  w obu próbkach oblicza się zawartość kwasu acetylosalicylowego w analizowanej próbce.

## 2. Zadanie analityczne

### 2.1. Oznaczanie kwasu acetylosalicylowego w preparacie farmaceutycznym

#### 2.1.1. Wyznaczenie średniej objętości kwasu siarkowego(VI) zużytego do miareczkowania próbki z kwasem acetylosalicylowym

Tabletki zawierające kwas acetylosalicylowy wcześniej zważono i utarto w moździerzu do otrzymania jednorodnego proszku. Z tego proszku należy przygotować do analizy 3 odważki (w suchych naczynkach wagowych) o masie 0,12-0,14 g z dokładnością do 0,1 mg. Każdą odważkę przenieść ilościowo do kolby stożkowej o pojemności około 200 - 250  $cm^3$ . Dodać ilościowo (z biurety znajdującej się na stanowisku zbiorczym) 20  $cm^3$  0,1000 M mianowanego roztworu wodorotlenku sodu. Mieszaninę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać przez 10 minut na palniku gazowym na słabym ogniu tak, żeby nie wrzało zbyt mocno (**postępuj bardzo ostrożnie i zgodnie z instrukcjami Opiekunów zawodów**). Po tym czasie kolbkę stożkową ochłodzić pod kranem (pod przykryciem), skroplony na szkiełku roztwór zebrać do kolbki stożkowej opłukując wodą dejonizowaną z tryskawki. Ostudzony roztwór miareczkować w obecności fenoloftaleiny (1-2 krople, UWAGA do każdej oznaczanej próbki dodać taką samą ilość wskaźnika) mianowanym roztworem 0,0500 M  $H_2SO_4$  do zmiany barwy wskaźnika z malinowego na bezbarwny. Odczyty wartości zużycia  $H_2SO_4$  prowadź z dokładnością do 0,05  $cm^3$  = 1 kropla roztworu.

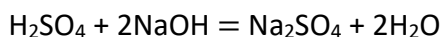
#### Polecenia do części doświadczalnej:

- 1) Oblicz średnią objętość  $H_2SO_4$  zużytego do miareczkowania próbki z kwasem acetylosalicylowym [ $cm^3$ ] - (V) (3 pkt).
- 2) Oblicz masę kwasu acetylosalicylowego w próbce na podstawie zależności:  
 $m = (V_k - V) \cdot C \cdot 0,1802$  [g] (7 pkt)  
gdzie:  $V_k$  – średnia objętość 0,0500 M  $H_2SO_4$  zużyta na próbkę kontrolną wynosi 20,00 [ $cm^3$ ]  
 $V$  – średnia objętość  $H_2SO_4$  zużyta na próbkę z kwasem acetylosalicylowym [ $cm^3$ ]  
 $C$  – miano  $H_2SO_4$  [mmol/ $cm^3$ ]  
0,1802 – milirównoważnik kwasu acetylosalicylowego [g/mmol]

#### Zadania teoretyczne:

zad. 1. Do 50  $cm^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1 mol/ $dm^3$  dodano 25  $cm^3$  roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/ $dm^3$ . Oblicz pH otrzymanego roztworu (4 pkt).

#### Przykładowe rozwiązanie:



$n_{H_2SO_4} = C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \text{ dm}^3 = 0,005 \text{ mol}$	0,25 pkt
$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,025 \text{ dm}^3 = 0,0025 \text{ mol}$	0,25 pkt
$n_{H^+} = 0,005 \text{ mola} \cdot 2 = 0,01 \text{ mol}$	0,25 pkt

$n_{\text{OH}^-} = 0,0025 \text{ mol}$	0,25 pkt
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	
$\Delta n_{\text{H}^+} = 0,01 \text{ mol} - 0,0025 \text{ mol} = 0,0075 \text{ mol}$	1 pkt
$V_{\text{całk}} = 50 \text{ cm}^3 + 25 \text{ cm}^3 = 75 \text{ cm}^3 = 0,075 \text{ dm}^3$	0,5 pkt
$C_{\text{H}^+} = \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{V_{\text{całk}}} = \frac{0,0075 \text{ mol}}{0,075 \text{ dm}^3} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	0,5 pkt
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,1) = 1$	1 pkt

zad. 2. Na podstawie danych:

Wskaźnik	Zakres zmiany barwy (pH)	Zmiana barwy
<b>Oranż metylowy</b>	3,1 – 4,4	czerwona → żółtopomarańczowa
<b>Błękit bromotymolowy</b>	6,0 – 7,6	żółta → niebieska
<b>Fenoloftaleina</b>	8,2 – 10,0	bezbarwna → malinowa

podaj optymalny wskaźnik dla poniższej reakcji.

20 cm<sup>3</sup> 0,25 M roztworu kwasu octowego ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) rozcieńczono wodą do objętości 100 cm<sup>3</sup> i miareczkowano 0,2500 M roztworem NaOH. Oblicz pH w punkcie równoważnikowym (PR) oraz dobierz odpowiedni wskaźnik podczas tego miareczkowania. Wybór uzasadnij (6 pkt).

**Przykładowe rozwiązanie:**

Reakcja zachodząca podczas miareczkowania:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$  0,5 pkt

Obliczenie liczby moli kwasu octowego:

$$n = C \cdot V = 0,25 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,020 \text{ dm}^3 = 0,005 \text{ mol}$$

Obliczenie stężenia octanu sodu:

$$V_{\text{całk.}} = 20 \text{ cm}^3 + 100 \text{ cm}^3 = 120 \text{ cm}^3 = 0,120 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{Octanu sodu}} = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,120 \text{ dm}^3} = 0,0417 \text{ mol/dm}^3 \quad 1,5 \text{ pkt}$$

Obliczenie pH w PR

Powstała sól, octan sodu, jest solą słabego kwasu i silnej zasady i w roztworze wodnym ulega hydrolizie anionowej:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$  0,5 pkt

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Zakładając  $[\text{OH}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]$  i  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{Octanu sodu}}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot C_{\text{Octanu sodu}}} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0417} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad 2 \text{ pkt}$$

$$\text{pOH} = -\log(4,8 \cdot 10^{-6}) = 5,32 \quad 0,5 \text{ pkt}$$

$$\text{pH} = 14 - 5,32 = 8,68 \quad 0,5 \text{ pkt}$$

Dobór wskaźnika:

Punkt równoważnikowy (PR) pH  $\approx 8,7$

Zakres zmiany pH zasadowy.

Najlepszy wskaźnik to fenoloftaleina zmiana barwy pH (8,2-10,0) 0,5 pkt

**Uwaga!**

- ✓ Oszczędnie gospodaruj roztworami – dodatkowe ilości nie są przewidziane.
- ✓ Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie. Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację!
- ✓ Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz!

**Czas trwania zawodów: 180 min**

*Masy molowe [g/mol]:*

*S – 32,06; H – 1,01; O – 16,00; C – 12,01; Na – 22,99*

**PUNKTACJA ZADANIA: 20 pkt**