



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής
Γεωργίας Γεωπονική Σχολή

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΕΝΙΚΗΣ – ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Αγγελική Απ. Γαλάνη
Χημικός, PhD
Ε.ΔΙ.Π.

4^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

Εισαγωγή στην Ογκομετρική Ανάλυση:
Ογκομέτρηση καθίζησης- Μέθοδος Mohr

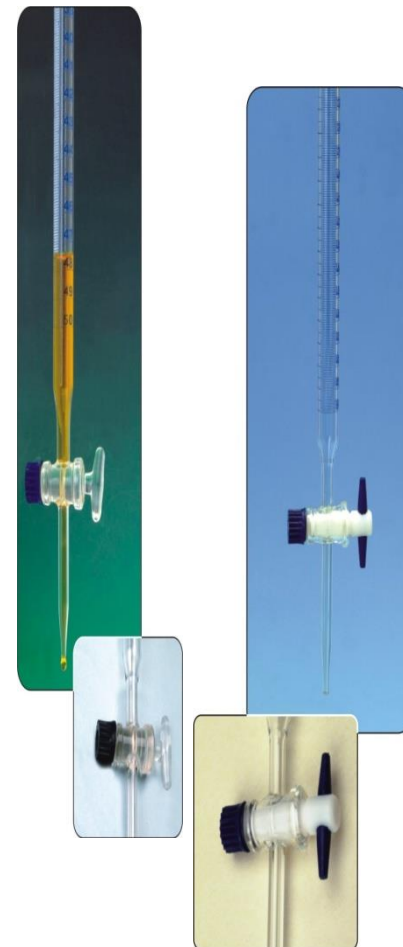


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ογκομετρικοί προσδιορισμοί

Ποσοτικοί αναλυτικοί προσδιορισμοί

- Γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας, μετρώντας την ποσότητα του αντιδραστηρίου που καταναλώνεται για να επέλθει χημική ισοδυναμία μεταξύ αυτού και της ουσίας.
- Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην ογκομετρική ανάλυση, είναι απαραίτητο να έχουν γνωστή με μεγάλη ακρίβεια συγκέντρωση. Αυτά τα αντιδραστήρια, ονομάζονται **πρότυπα διαλύματα**, ή **αλλιώς τιτλοδότες**.
- Ο όγκος των πρότυπων διαλυμάτων, είναι απαραίτητο να μετριέται με ειδικά σκεύη μεγάλης ακρίβειας, τις προχοΐδες.



Στόχος μιας
ογκομέτρησης

Να βρεθεί ο όγκος του πρότυπου
διαλύματος που είναι ισοδύναμος
χημικά με την ουσία της οποίας
γίνεται η ογκομέτρηση

Το σημείο στο οποίο επιτυγχάνεται χημική ισοδυναμία του πρότυπου διαλύματος με την ουσία που ογκομετρείται, ονομάζεται **ισοδύναμο σημείο**.

Το σημείο στο οποίο σταματάμε να προσθέτουμε πρότυπο διάλυμα, ονομάζεται **τελικό σημείο**.

Η διαφορά μεταξύ του ισοδύναμου και του τελικού σημείου, είναι τελικά και **το σφάλμα της ογκομέτρησης**.

Προσδιορισμός σφάλματος ογκομέτρησης

- Ο προσδιορισμός του σφάλματος της ογκομέτρησης, γίνεται ή με ογκομέτρηση πρότυπης ουσίας, ή με την εκτέλεση **τυφλού πειράματος**.
- Στο **τυφλό πείραμα** βρίσκεται ο όγκος πρότυπου διαλύματος, που απαιτείται για να γίνει η ογκομέτρηση διαλύματος που έχει την ίδια σύσταση με το άγνωστο διάλυμα, μα δεν περιέχει την ογκομετρούμενη ουσία.

Ο καθορισμός του τελικού σημείου της ογκομέτρησης γίνεται:

- με την επικράτηση της χροιάς του πρότυπου διαλύματος,
- με τον σχηματισμό έγχρωμου ιζήματος, ή έγχρωμου συμπλόκου,
- με τη βοήθεια ειδικών ουσιών, των δεικτών, οι οποίες έχουν την χαρακτηριστική ιδιότητα να αλλάζουν χρώμα στο τελικό σημείο,
- με τη βοήθεια φυσικοχημικών μεθόδων, που σ' αυτές μετριέται μια φυσική ιδιότητα του διαλύματος, (όπως για παράδειγμα η απορρόφηση του φωτός) και στη συνέχεια γίνεται η κατασκευή της καμπύλης ογκομέτρησης, (δηλαδή της καμπύλης που απεικονίζει τις τιμές της ιδιότητας που μετριέται σε συνάρτηση με τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που καταναλώνεται στην ογκομέτρηση).

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται ώστε μια αντίδραση να χρησιμοποιηθεί στην ογκομετρική ανάλυση είναι:

- **να είναι η αντίδραση στοιχειομετρική**, δηλαδή να υπάρχει εντελώς καθορισμένη σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των αντιδρώντων, βάση της οποίας να γίνονται οι απαιτούμενοι για την ογκομετρική ανάλυση υπολογισμοί,
- **να είναι η αντίδραση ποσοτική**, δηλαδή η ισορροπία να είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση των προϊόντων, ώστε να απαιτείται αμελητέα ποσότητα περίσσειας πρότυπου διαλύματος για την επίτευξη του τέλους της αντίδρασης,
- **να είναι η αντίδραση ταχεία**, άρα η ισορροπία να αποκαθίσταται στη διάρκεια της προσθήκης του πρότυπου διαλύματος.
- **να υπάρχει σαφής τρόπος προσδιορισμού του τελικού σημείου** της ογκομέτρησης.

Η κατάταξη των μεθόδων της ογκομετρικής ανάλυσης, γίνεται:

- με βάση τον τύπο της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης,
- με βάση την διαδικασία που ακολουθείται στην ογκομέτρηση, (για παράδειγμα άμεση ή έμμεση),
- με βάση τη μέθοδο που ακολουθείται για τον καθορισμό του τελικού σημείου, (για παράδειγμα υπάρχουν μέθοδοι στις οποίες χρησιμοποιούνται δείκτες και άλλες στις οποίες χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα που μετρούν ιδιότητες του διαλύματος όπως φασματοφωτομετρικές),
- με βάση την ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας, (για παράδειγμα μακροογκομετρήσεις, ή μικροογκομετρήσεις),
- με βάση τη φύση του διαλύτη, (συνήθως ο διαλύτης είναι το νερό).

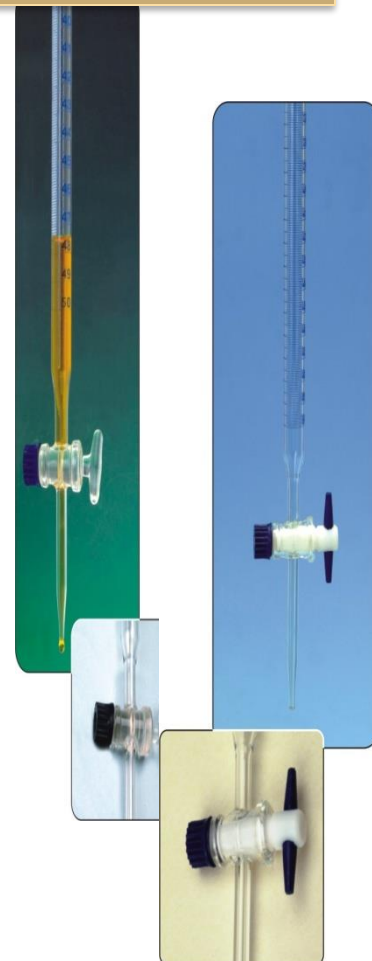
Κατάταξη των μεθόδων της ογκομετρικής ανάλυσης, με βάση τον τύπο της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης

- **Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης:** Σ' αυτές ή γίνεται ογκομέτρηση οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσεως, (η μέθοδος ονομάζεται **αλκαλιμετρία**), ή γίνεται ογκομέτρηση βάσεως με πρότυπο διάλυμα οξέος, (η μέθοδος ονομάζεται **οξυμετρία**)
- **Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις:** Στις ογκομετρήσεις αυτές γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα.
- **Ογκομετρήσεις καθίζησης:** Σ' αυτές ο τιτλοδότης σχηματίζει ίζημα με την ουσία που ογκομετρείται.
- **Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις:** Στις ογκομετρήσεις αυτές, σχηματίζεται σύμπλοκη ένωση μεταξύ του τιτλοδότη και του κατιόντος που ογκομετρείται. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο σε αυτές, είναι το αιθυλένοδιαμινο τετραοξικό οξύ, EDTA, του οποίου το ανιόν σχηματίζει με τα περισσότερα κατιόντα ευδιάλυτες σταθερές σύμπλοκες ενώσεις.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΥΧΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΜΟHR

- Με τη μέθοδο ΜΟHR, προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε χλωριούχα άγνωστου διαλύματος, με ογκομέτρηση με διάλυμα νιτρικού αργύρου γνωστής συγκέντρωσης, δηλαδή γνωστού τίτλου.
- Για δείκτης χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα χρωμικού καλίου και στο ισοδύναμο σημείο, τα χρωμικά ιόντα ενώνονται με τα κατιόντα του αργύρου σχηματίζοντας ερυθρό χρωμικό άργυρο.
- Η μέθοδος, είναι μια εφαρμογή της κλασματικής καθίζησης, καθώς σχηματίζονται διαδοχικά χλωριούχος και χρωμικός άργυρος. Η καταβύθιση του χλωριούχου αργύρου προηγείται, διότι είναι πιο δυσδιάλυτος.



- Υπάρχει πιθανότητα πειραματικού λάθους κατά την ογκομέτρηση, γιατί απαιτείται προσθήκη μικρής περίσσειας διαλύματος νιτρικού αργύρου πριν γίνει ορατή η χρωματική μεταβολή του διαλύματος.
- Για την αποφυγή σφαλμάτων, εκτελείται αρχικά «λευκός προσδιορισμός». Προσδιορίζεται δηλαδή ο όγκος διαλύματος νιτρικού αργύρου γνωστής συγκέντρωσης, που απαιτείται για να δώσει ευδιάκριτη χροιά όταν προστεθεί σε απεσταγμένο νερό που περιέχει την ίδια ποσότητα δείκτη, με το άγνωστο διάλυμα. Ο όγκος αυτός αφαιρείται από το συνολικό όγκο του διαλύματος νιτρικού αργύρου, που χρησιμοποιήθηκε κατά την ογκομέτρηση του άγνωστου διαλύματος.

- Προσοχή πρέπει να δοθεί και στο γεγονός ότι η ογκομέτρηση πρέπει να γίνεται σε ουδέτερα ή ασθενώς αλκαλικά διαλύματα, ($\text{pH} = 6.5 - 9$). Αυτό γιατί σε περίπτωση που το διάλυμα είναι όξινο, λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



- Λόγω αυτής της αντίδρασης, ελαττώνεται κατά πολύ η συγκέντρωση του χρωμικού ιόντος και πιθανά δεν σχηματίζεται χρωμικός άργυρος, ενώ όταν το διάλυμα είναι ισχυρά αλκαλικό, πιθανά σχηματίζεται υδροξείδιο του αργύρου.

- Με την προσθήκη χλωράσβεστου, υποχλωριωδών αλάτων, ή χλωρίου, επιτυγχάνεται η απαλλαγή του νερού από μικροοργανισμούς.
- Η αποστειρωτική δράση αυτών των ενώσεων, οφείλεται στο οξυγόνο που ελευθερώνεται κατά τις αντιδράσεις:



- Το υδροχλώριο που σχηματίζεται, δεσμεύεται από τα διαλυμένα ανθρακικά άλατα, αυξάνοντας έτσι τη μόνιμη σκληρότητα του νερού.
- Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα των χλωριούχων στο πόσιμο νερό, δεν πρέπει να ξεπερνά το όριο των 40mg/L και ο προσδιορισμός, κρίνεται απαραίτητος.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός περιεκτικότητας χλωριούχων διαλύματος

Α. Αντιδραστήρια – Σκεύη - Όργανα

- Διάλυμα χρωμικού καλίου, 2%
- Διάλυμα νιτρικού αργύρου, 0.01N
- Υδροβολέας
- Σιφώνια των 50, 10 και 1mL
- Πουάρ
- Δύο κωνικές φιάλες 250mL
- Προχοΐδα.

B. Πειραματική πορεία

- Σε κωνική φιάλη 250 mL, μεταφέρονται με σιφώνιο, 10 mL άγνωστου διαλύματος και σε αυτά προσθέτονται 90 mL απεσταγμένου νερού και 1mL δείκτη χρωμικού καλίου, (φιάλη A).
- Στη συνέχεια, σε άλλη κωνική φιάλη 250mL, προσθέτονται 100 mL απεσταγμένου νερού και 1mL δείκτη (φιάλη B).
- Μια πολύ καθαρή προχοΐδα, γεμίζεται με διάλυμα 0.01N νιτρικού αργύρου και σημειώνεται με ακρίβεια η αρχική της ένδειξη.
- Αρχικά γίνεται ο « λευκός προσδιορισμός », δηλαδή η ογκομέτρηση του περιεχομένου της φιάλης B, προσθέτοντας σταγόνα-σταγόνα πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου, έως ότου το διάλυμα αποκτήσει ελαφρά ερυθροκάστανη χροιά. Σημειώνετε η τελική ένδειξη της προχοΐδας.

- 
- Στη συνέχεια, γίνεται η ογκομέτρηση στο περιεχόμενο της φιάλης Α, μέχρι να σχηματιστούν οι πρώτοι κρύσταλλοι χρωμικού αργύρου.
 - Από τα mL της φιάλης Α που καταναλώθηκαν, αφαιρούνται αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την αλλαγή του χρώματος του δείκτη (φιάλη Β).
 - Η διαφορά, δίνει τα mL διαλύματος AgNO_3 0,01 N που καταναλώθηκαν για την καταβύθιση των χλωριούχων.

Σ. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας του δείγματος σε χλώριο, δίνεται από τη γενική σχέση:

$$\text{Cl}^- \text{ mg/ L} = \{[(V_1 - V_2) \times N \times 35,45] / V_3\} \times 1000$$

όπου :

- V_1 = ο όγκος του πρότυπου διαλύματος νιτρικού αργύρου σε mL για το δείγμα.
- V_2 = ο αντίστοιχος όγκος για το λευκό προσδιορισμό.
- V_3 = ο όγκος του δείγματος σε mL.
- N = η κανονικότητα του διαλύματος του νιτρικού αργύρου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός περιεκτικότητας χλωριούχων δείγματος πόσιμου νερού

Α. Αντιδραστήρια – Σκεύη - Όργανα

- Διάλυμα χρωμικού καλίου, 2%.
- Διάλυμα νιτρικού αργύρου, 0.01N.
- Υδροβολέας
- Σιφώνια των 50, 10 και 1mL.
- Πουάρ
- Δύο κωνικές φιάλες 250mL
- Προχοΐδα.

B. Πειραματική πορεία

- Για την εκτέλεση του προσδιορισμού, μεταφέρονται 100 ml πόσιμου νερού σε κωνική φιάλη των 250ml και ακολουθείται η προηγούμενη διαδικασία.

C. Μετρήσεις

Δείγμα

Αρχική ένδειξη προχοΐδας	mL AgNO ₃ 0,01 N
Τελική ένδειξη προχοΐδας	mL AgNO ₃ 0,01 N
Διαφορά: (Δίνει τα mL AgNO ₃ 0,01 N τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)	mL AgNO ₃ 0,01 N

Τυφλό

Αρχική ένδειξη προχοΐδας	mL AgNO ₃ 0,01 M
Τελική ένδειξη προχοΐδας	mL AgNO ₃ 0,01N
Διαφορά: (Δίνει τα mL AgNO ₃ 0,01N τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)	mL AgNO ₃ 0,01N

D. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- Η συγκέντρωση των χλωριούχων σε mg/L Cl⁻, υπολογίζεται κατά τα γνωστά, δηλαδή από τη γενική σχέση:

$$\text{Cl}^- \text{ mg/L} = \{[(V_1 - V_2) \times N \times 35,45] / V_3\} \times 1000$$

όπου :

- V_1 = ο όγκος του πρότυπου διαλύματος νιτρικού αργύρου σε mL για το δείγμα.
- V_2 = ο αντίστοιχος όγκος για το λευκό προσδιορισμό.
- V_3 = ο όγκος του δείγματος σε mL.
- N = η κανονικότητα του διαλύματος του νιτρικού αργύρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Χατζηιωάννου, Θ.Π., « Ποιοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία », 7^η έκδοση, Αθήνα, 1983
- Αγγελική Απ. Γαλάνη, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ - ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2011