

Παρασκευή και τιτλοδότηση διαλύματος 0,1 M AgNO_3

Εργαστηριακή Άσκηση 1η

Σκοπός

Να είσθε σε θέση να εφαρμόζετε στην πράξη τις θεωρητικές σας γνώσεις προκειμένου να παρασκευάσετε και να τιτλοδοτήσετε πρότυπο διάλυμα AgNO_3 .

Απαραίτητα αντιδραστήρια

- 1) AgNO_3 "p.a".
- 2) K_2CrO_4 σε διάλυμα 5% w/v.
- 3) NaCl "p.a".

Πορεία ανάλυσης

Α' μέρος

- 1) Ζυγίζονται με ακρίβεια 16,9 g AgNO_3 "p.a" (0,1 mol) (γιατί το M_r του AgNO_3 είναι 169,9).
- 2) Η ζύγιση γίνεται, εφόσον ο AgNO_3 έχει προξηρανθεί, στους 110 °C επί 1-2 ώρες.
- 3) Η ποσότητα μεταφέρεται σε ποτήρι, διαλύεται με απιονισμένο νερό και
- 4) Μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 1 λίτρου και συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.
- 5) Το παρασκευασθέν διάλυμα 0,1 M AgNO_3 φυλάσσεται σε σκοτεινή φιάλη, γιατί το φως ανάγει τα διαλύματα του αργύρου σε μεταλλικό Ag.

Β' μέρος

- 1) Η τιτλοδότηση του AgNO_3 γίνεται με NaCl "p.a", το mol του οποίου είναι 58,46 και τα 0,1 mol = $58,46/10 = 5,846$ g.
- 2) Ποσότητα (προξηραμένη) 0,1753 g NaCl διαλύεται με 50-100 g νερού σε κωνική φιάλη των 250 mL.
- 3) Προσθέτουμε 3-5 σταγόνες δείκτη K_2CrO_4 και το διάλυμα ογκομετρείται με το 0,1 M AgNO_3 .

- 4) Το πέρας της ογκομέτρησης προσδιορίζεται στο σημείο όπου το κίτρινο χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε κεραμιδί (σχηματισμός Ag_2CrO_4).
- 5) Έστω τα καταναλωθέντα mL του AgNO_3 είναι 29,7 (πρακτικά).

Υπολογισμοί

Για τη θεωρητική κατανάλωση θα έχουμε:

$$\begin{array}{rcl} \text{Τα } 1000 \text{ mL } 0,1 \text{ M } \text{AgNO}_3 & \text{καταβυθίζουν} & 5,846 \text{ g NaCl} \\ X & & 0,1753 \end{array}$$

$$X = \frac{1000 \times 0,1753}{5,846} = 30 \text{ mL}$$

Άρα τα 0,1753 g αντιστοιχούν σε 30 mL AgNO_3 0,1 M (αυτά είναι θεωρητικά).

$$\Sigma.\Delta = \frac{\Theta}{\Pi} = \frac{30}{29,7} = 1,0101$$

Παρατηρήσεις

- Ο δείκτης K_2CrO_4 , σε διάλυμα 5%w/v, μπορεί να παρασκευασθεί εναλλακτικά με διάλυση 4,2 g K_2CrO_4 και 0,7 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στα 100 mL νερού.
- Για κάθε 50 mL διαλύματος που είναι προς ογκομέτρηση χρησιμοποιείται 1 mL διαλύματος δείκτη.

Προσδιορισμός χλωριόντων κατά Mohr

Εργαστηριακή Άσκηση 2η

Σκοπός

Να είσθε σε θέση να προσδιορίζετε τα χλωριόντα, κυρίως σε φυσικά νερά, μέσω του σχηματισμού ιζήματος AgCl .

Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

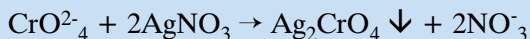
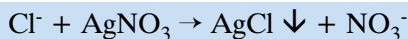
- 1) Πρότυπο διάλυμα 0,1 M AgNO_3
- 2) Διάλυμα K_2CrO_4 5% w/v (δείκτης)
- 3) Πεχαμετρική ταινία
- 4) Προχοΐδα 25 mL και κωνική φιάλη των 250 mL

Πορεία ανάλυσης

- 1) Σε κωνική φιάλη των 250 mL φέρονται 50 mL του δοθέντος ουδέτερου διαλύματος.
- 2) Προσθέτουμε 1 mL δείκτη K_2CrO_4 και ογκομετρούμε με 0,1 M AgNO_3 μέχρι μεταβολής του χρώματος από κίτρινο σε καστανοκόκκινο.
- 3) Έστω 14,6 mL τα καταναλωθέντα του AgNO_3 .

Υπολογισμοί

Αντιδράσεις:



Η επί τοις % w/v περιεκτικότητα του διαλύματος εκπεφρασμένη σε NaCl είναι:

Τα 1000 mL 0,1 M AgNO_3 καταβυθίζουν 5,846 g NaCl

14,6 x Σ.Δ.

X ;

$$X = \frac{5,846 \times 14,6 \times 1,0101}{1000} = 0,086 \text{ g NaCl}$$

Στα 50 mL περιέχονται 0,0846 g NaCl

100 X;

$$X = 0,17\% \text{ w/v NaCl}$$

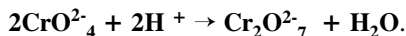
Η έκφραση του αποτελέσματος μπορεί να είναι και σε Cl^- .

Για την ανάλυση του νερού ύδρευσης το αποτέλεσμα εκφράζεται σε χλωρίοντα και σε mg/L.

Πληροφορίες

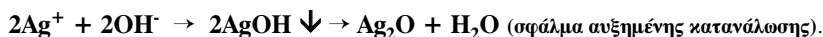
1) Η μέθοδος Mohr εφαρμόζεται όταν ογκομετρούνται διαλύματα με τιμές $\text{pH}: 6 < \text{pH} < 10$.

2) Στην περίπτωση που το pH του εξεταζόμενου διαλύματος είναι όξινο ($\text{pH} < 6$), τότε η ισορροπία των Cr^{2+}_4 μεταβάλλεται:



Τα $\text{Cr}_2\text{O}^{2-}_7$ δεν είναι ικανά να δώσουν το Ι.Σ. της ογκομετρήσεως, γιατί ο $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ είναι ευδιάλυτος. Μπορεί όμως να γίνει διόρθωση της τιμής του pH με συγκεκριμένο όγκο διαλύματος 0,1 M NaOH και ακολούθως να ογκομετρηθούν τα Cl^- .

3) Στην περίπτωση μάλιστα που το διάλυμα είναι αλκαλικό, δηλαδή $\text{pH} > 10$ τότε τα Ag^+ αντιδρούν με τα OH^- με σύγχρονο σχηματισμό λευκού ασταθούς ιζήματος.



Και εδώ μπορούμε να διορθώσουμε το pH στην ουδέτερη περιοχή με διάλυμα (ογκομέτρηση) 0,1 M HCl αλλά άντ' αυτού, που περιέχει Cl^- , να προστεθεί τελικά για τη μείωση της τιμής του pH, ισοδύναμη ποσότητα HNO_3 .

4) Η μέθοδος Mohr εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των Cl^- στην ανάλυση του νερού ύδρευσης, όπου το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L ή meq/L.

5) Τον προσδιορισμό παρεμποδίζουν τα ανιόντα που σχηματίζουν με τα Ag^+ δυσδιάλυτες ενώσεις σε ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον. Επίσης στο διάλυμα δεν θα πρέπει να υπάρχουν έγχρωμα ιόντα και αναγωγικές ουσίες.

Προσδιορισμός περιεκτικότητας HCl κατά Volhard.

Εργαστηριακή Άσκηση 3η

Σκοπός

Να είσθε σε θέση να εφαρμόζετε την αργυρομετρία σε προσδιορισμούς όξινων διαλυμάτων HCl.

Βασικές γνώσεις

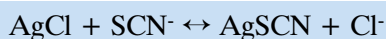
Η μέθοδος αυτή είναι έμμεση και μπορεί να προσδιορίσει Cl^- , Br^- , και I^- σε ισχυρά όξινο περιβάλλον.

Στο εξεταζόμενο διάλυμα προστίθεται περίσσεια διαλύματος AgNO_3 . Ένα μέρος αυτού αντιδρά με τα Cl^- και η περίσσεια του προσδιορίζεται με ογκομέτρηση πρότυπου διαλύματος KSCN , παρουσία δείκτη Fe^{3+} (στυπτηρία εναμμώνια):

Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στις αντιδράσεις:

1. $\text{Cl}^- + 2\text{Ag}^+ (\text{γνωστή περίσσεια}) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{Ag}^+ (\text{περίσσεια})$
2. $\text{Ag}^+ (\text{περίσσεια}) + \text{SCN}^- (\text{πρότυπο}) \leftrightarrow \text{AgSCN} \downarrow (\text{λευκό})$
3. $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} (\text{δείκτης}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} (\text{κόκκινο})$

Για να μη λάβει χώρα η αντίδραση:



προσθέτουμε μικρή ποσότητα νιτροβενζολίου, οπότε ο AgCl περιβάλλεται από φιλμ που εμποδίζει τα SCN^- να έλθουν σε επαφή με τον AgCl για να αντιδράσουν.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου συγκριτικά με τη μέθοδο Mohr και Fajans είναι ότι αυτή μπορεί να ογκομετρήσει και όξινα διαλύματα.

Μειονέκτημά της το ότι χρησιμοποιεί δύο πρότυπα διαλύματα (AgNO_3 και KSCN).

Η οξίνιση του εξεταζόμενου διαλύματος γίνεται με HNO_3 , ώστε να αποφεύγεται η υδρόλυση των Fe^{3+} .

Απαραίτητα αντιδραστήρια

- 1) Διάλυμα 0,1 M AgNO_3 .
- 2) Διάλυμα 0,1 M KSCN (διάλυση 9,71 g KSCN σε 1 λίτρο νερό).

- 3) Κορεσμένο διάλυμα στυπτηρίας σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}] \approx 17\%$ (δείκτης).
- 4) Νιτροβενζόλιο $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
- 5) HNO_3 1:1.

Πορεία ανάλυσης

- 1) Σε κωνική φιάλη των 250 mL φέρονται 25 mL διαλύματος HCl που έχει προκύψει από αραίωση 10 mL πυκνού διαλύματος οξέος σε 1 λίτρο.
- 2) Προσθέτουμε 5 mL HNO_3 1:1 και περίσσεια 0,1 M AgNO_3 25-30 mL (έστω 30mL).
- 3) Προσθέτουμε 2-3 mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ και 1 mL δείκτη (Fe^{3+}).
- 4) Ανακινούμε τη φιάλη με το περιεχόμενό της για επίτευξη της κροκίδωσης του ιζήματος του AgCl .
- 5) Ογκομετρούμε με πρότυπο διάλυμα 0,1 M KSCN την περίσσεια των Ag^+ μέχρις εμφανίσεως καστανοκόκκινου χρώματος (Ι.Σ.) από $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
- 6) Έστω η κατανάλωση είναι 6,4 mL 0,1 M KSCN (Σ.Δ. = 1,0230).

Υπολογισμοί

Η διαφορά της κατανάλωσης του KSCN ($6,4 \times 1,0230$) από τον όγκο που προστέθηκε του AgNO_3 30 mL είναι ο όγκος που αντιστοιχεί για τα Cl^- , και συνεπώς:

$$30 - 6,4 \times 1,023 = 23,45 \text{ mL}$$

Τα 1000 mL 0,1 M KSCN αντιδρούν με 3,646 g HCl
23,45 X ;

$$X = 0,0855 \text{ g HCl}$$

Στα 25 mL διαλύματος περιέχονται 0,0855 g HCl
1000 X ;

$$X = 3,42 \text{ g HCl}$$

Στα 10 mL του αρχικού περιέχονται 3,42 g HCl
100 X ;

$$X = 34,2\% \text{ w/v}$$

Αν η πυκνότητα ρ του υδροχλωρικού οξέος είναι 1,16 g/mL τότε η % w/w περιεκτικότητά του θα είναι:

Τα 100mL διαλύματος έχουν μάζα $m = \rho \cdot V = 1,16 \times 100 = 116$ g διαλύματος

Άρα στα 116 g διαλύματος περιέχονται 34,2 g HCl

100

X ;

$$X = 29,5\%w/w$$

Πληροφορίες

- 1) Μπορούμε να αποφύγουμε τη χρήση του $C_6H_5NO_2$, αν το ίζημα του AgCl διηθηθεί αφού πρώτα έχουμε θερμάνει το διάλυμα που καταβυθίστηκε.
- 2) Στη μέθοδο αυτή παρεμποδίζουν την ογκομέτρηση τα διάφορα οξειδωτικά σώματα, τα οποία μπορεί να οξειδώσουν το SCN^- . Ακόμη δεν θα πρέπει να περιέχονται στο διάλυμα ανιόντα τα οποία αντιδρούν με Ag^+ και Hg^{2+} ο οποίος σχηματίζει $Hg(SCN)_2$ που είναι δυσδιάλυτο ίζημα.
- 3) Για τον προσδιορισμό των Cl^- χρησιμοποιείται και η μέθοδος Fajans, που βασίζεται στην ογκομέτρηση με χρήση δεικτών προσροφήσεως (φθοροεσκεινή). Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διαλύματα με ασθενώς όξινο περιβάλλον ($pH > 4$).
- 4) Ο προσδιορισμός Ag^+ ακολουθεί τη μέθοδο Mohr, όταν το διάλυμά του είναι ουδέτερο, οπότε το πρότυπο διάλυμά μας είναι 0,1 M NaCl.

Στην περίπτωση αυτή 1 ml 0,1 M NaCl καταβυθίζει 10,79 mg Ag^+ . Όταν όμως το διάλυμα είναι όξινο (ισχυρός) τότε ακολουθείται η μέθοδος Volhard, όπου ως πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιείται 0,1 M KSCN.