

Ογκομετρία

Κεφάλαιο 3

Κλασική

Ποσοτική

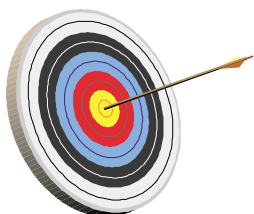
Ανάλυση



Καταβύθιση PbI_2

κεφάλαιο 3

Κλασική Ποσοτική Ανάλυση



Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού θα πρέπει να είσθε σε θέση:

- ✓ Να ορίζετε την κλασική ποσοτική ανάλυση και να αναφέρετε τα είδη της
- ✓ Να διατυπώνετε την αρχή στην οποία στηρίζεται η κάθε μέθοδος και να περιγράφετε την τεχνική της
- ✓ Να αναφέρετε τα απαραίτητα όργανα και διαλύματα που χρησιμοποιείτε και να ερμηνεύετε τη χρήση τους
- ✓ Να παρασκευάζετε και να τιτλοδοτείτε πρότυπα διαλύματα και να υπολογίζετε το Συντελεστή Διόρθωσης αλλά και να πραγματοποιείτε τιτλοδοτήσεις χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα
- ✓ Να υπολογίζετε την περιεκτικότητα ή συγκέντρωση οξέος ή βάσης, οξειδωτικής ή αναγωγικής ουσίας σε άγνωστο διάλυμα
- ✓ Να αναφέρετε τα είδη της σταθμικής ανάλυσης και να πραγματοποιείτε σταθμικές αναλύσεις
- ✓ Να χειρίζεσθε με άνεση και ασφάλεια τα όργανα και τα σκεύη του εργαστηρίου αλλά και να εξοικειωθείτε με τον τρόπο χειρισμού των αντιδραστηρίων και τη σωστή χρήση, αποθήκευση και απόρριψή τους
- ✓ Να καταγράφετε και να αναλύετε σωστά τα αποτελέσματά σας, να εφαρμόζετε όσα διδάχθηκατε στο προηγούμενο κεφάλαιο για τη σωστή παρουσίαση των αποτελεσμάτων και να συστηματοποιείτε την εργασία σας εκμεταλλευόμενοι το χρόνο εργασίας
- ✓ Να καταλήγετε σε τεκμηριωμένα συμπεράσματα και να απαντάτε στα αναλυτικά προβλήματα με σαφήνεια και επιστημονική ακρίβεια

3.1. Τι είναι η κλασική ποσοτική ανάλυση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η *Αναλυτική Χημεία προσδιορίζει* στοιχεία, ιόντα και ενώσεις σε **δείγματα** υλικών. Το να αποδείξει κανείς ότι στο τάδε ορυκτό περιέχεται CaCO_3 ή ότι σε ένα αντιβιοτικό περιέχεται πενικιλίνη είναι ένας ποιοτικός προσδιορισμός. Αν μάλιστα προσδιορίσει κανείς και την ποσότητα π.χ. του CaCO_3 σε ορισμένη ποσότητα του δείγματος τότε εκτελεί **ποσοτικό προσδιορισμό**.

Για να κάνει ο χημικός τέτοιους προσδιορισμούς διαθέτει σήμερα αρκετές μεθόδους. Όλο αυτό το «οπλοστάσιο» των μεθόδων δημιουργήθηκε προοδευτικά και ύστερα από πολλές κοπιαστικές έρευνες.

Τις μεθόδους αυτές είθισται να τις διακρίνουμε σε δυο μεγάλες κατηγορίες. Τις **κλασικές** (λέγονται και *υγροχημικές*) και τις **ενόργανες** (δες και κεφάλαιο 4). Ο διαχωρισμός δεν έχει μόνο ιστορικές ρίζες (με τις κλασικές βέβαια να είναι οι παλαιότερες). Στηρίζεται επίσης στο γεγονός ότι η κλασική ανάλυση βασίζεται στη *χημική αντίδραση*. Αντίθετα οι ενόργανες μέθοδοι προσπαθούν, όσο το δυνατόν, να την «αποφύγουν». Οι ενόργανες μέθοδοι στηρίζονται στη μέτρηση μιας φυσικής ιδιότητας χωρίς να αλλοιώνουν, όπου μπορούν, την ουσία που προσδιορίζουν. Αυτή είναι λοιπόν η βάση του διαχωρισμού πιο επισημονικά και όχι μόνο με χρονολογικά κριτήρια.

Στην κλασική, λοιπόν, ανάλυση η ουσία που προσδιορίζεται θα αντιδράσει με μια άλλη ένωση (που λέγεται και *αντιδραστήριο*) και θα μετασχηματισθεί σε κάτι που μπορεί να μετρηθεί σαν μάζα ή όγκος. Βασικό δηλαδή ρόλο στον προσδιορισμό παίζει η *στοιχειομετρία* της αντίδρασης και η αναλογία μαζών ή και όγκων που προκύπτει από αυτή.

Παράδειγμα

Θέλετε π.χ. να προσδιορίσετε την ποσότητα του Αργύρου, Ag, σε ένα ασημένιο νόμισμα.

Με τον όρο μέθοδο θα εννοούμε στο εξής την σειρά εργαστηριακών βημάτων που ακολουθείται, ώστε σε ένα δοσμένο δείγμα να γίνει κάποιος προσδιορισμός.

Η λεγόμενη **τεχνική** μιας μεθόδου είναι το κεντρικό, κύριο, βήμα που την ξεχωρίζει από άλλες μεθόδους.

Πολλές φορές χρησιμοποιούμε τους όρους μέθοδο και τεχνική με την ίδια σημασία.

Αντιδραστήριο: ένωση που συνήθως αντιδρά εκλεκτικά με την ένωση που εξετάζουμε.

Στοιχειομετρία: Οι σχέσεις μάζας (και όγκου) που προκύπτουν μέσα από τους τύπους μιας ένωσης ή από τη χημική αντίδραση.

Τι μπορείτε να κάνετε;

Ζυγίστε ένα νόμισμα ή ένα δείγμα παρμένο από αυτό με μια λίκια και διαλύστε το δείγμα σε νιτρικό οξύ, HNO_3 , (το νόμισμα πια καταστρέφεται....). Ο άργυρος μετατρέπεται σε νιτρικό άργυρο, AgNO_3 .

Στο διάλυμα προσθέστε μια περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, HCl , (για να είστε σίγουροι ότι αντιδρά όλος ο νιτρικός άργυρος, AgNO_3 , που σχηματίστηκε).

Καταβυθίζεται τότε ένα λευκό ίζημα που είναι ο χλωριούχος άργυρος, AgCl . Αν το ίζημα αυτό διηθηθεί, ξηραθεί και **ζυγιστεί** έχει μάζα π.χ. $m \text{ g}$.

Όμως γνωρίζουμε ότι (συμβουλευτείτε πίνακα με τις σχετικές ατομικές μάζες):

σε 143,5 g AgCl περιέχονται 108 g Ag
άρα σε $m \text{ g}$ X ;

$$X = m \cdot (108/143,5) \text{ g} = m' \text{ g}$$

Ο αρχικός λοιπόν Ag μετασχηματίστηκε σε AgNO_3 και τελικά με **καταβύθιση** σε AgCl , ο οποίος απομονώθηκε και ζυγίστηκε: $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

Το παράδειγμα αυτό περιγράφει την πιο παλιά από τις κλασικές μεθόδους που λέγεται **σταθμική μέθοδος** και η οποία χρησιμοποιεί την **τεχνική της καταβύθισης** και ζύγισης του σχηματιζόμενου ιζήματος.

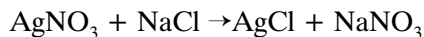
Όμως υπάρχει και μια άλλη δυνατότητα της χημικής αντίδρασης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Αυτή είναι, όχι το προϊόν, αλλά η ποσότητα του αντιδραστήριου που αντέδρασε ακριβώς με την «άγνωστη» ποσότητα. Το μόνο πρόβλημα θα είναι να βρεθεί ένας τρόπος ώστε να εντοπίζεται το **τέλος της αντίδρασης**.

Έτσι στο ίδιο παράδειγμα αντί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική της καταβύθισης μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα του AgNO_3 , άρα και του Ag , από την ποσότητα (όγκο) διαλύματος NaCl με γνωστή συγκέντρωση (πρότυπο διάλυμα) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με τον AgNO_3 .

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:

Περίσσεια αντιδραστήριου: Ποσότητα ενός από τα αντιδραστήρια μεγαλύτερη από εκείνη που προβλέπει η αντίδραση.

Στο διπλανό παράδειγμα αν το δείγμα-νόμισμα ζύγισε 0,5 g και το m είναι 0,5 g πόσο % άργυρο έχει αυτό;



και από την ποσότητα (όγκο) του διαλύματος NaCl που καταναλώθηκε, υπολογίζονται τα mol αυτού, άρα και του AgNO₃.

Η τελευταία αυτή περιγραφή αναφέρεται στην δεύτερη από τις κλασικές μεθόδους που είναι η **ογκομετρική μέθοδος**, μια και το μετρούμενο είναι ο όγκος πρότυπου διαλύματος που αντιδρά πλήρως με ορισμένο όγκο διαλύματος του «αγνώστου».

Συνοψίζοντας, λοιπόν, μπορούμε να ορίσουμε ως **κλασική αναλυτική μέθοδο** κάθε μέθοδο που χρησιμοποιεί την στοιχειομετρία μιας ή περισσότερων αντιδράσεων για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας σε ένα δείγμα.

Ακόμα και σήμερα αν βρεθεί ένα κατάλληλο αντιδραστήριο για καταβύθιση ή ογκομέτρηση, η τεχνική αυτή θα ενταχθεί στις κλασικές μεθόδους.

3.2. Είδη της κλασικής ποσοτικής ανάλυσης.

Ήδη από την εισαγωγή προκύπτει ότι με κριτήριο το είδος της μετρούμενης ποσότητας, μάζα ή όγκο διαλύματος, οι κλασικές μέθοδοι διακρίνονται σε **σταθμικές** και **ογκομετρικές**.

Σε κάθε **σταθμική μέθοδο** η ουσία που προσδιορίζεται διαλύεται και στη συνέχεια καταβυθίζεται από το διάλυμα, με ένα κατάλληλο αντιδραστήριο, ως **ίζημα**. Το ίζημα αποχωρίζεται και ζυγίζεται κατάλληλα. Από τη μάζα του και την σχέση μαζών που το συνδέει με το ζητούμενο, υπολογίζεται η μάζα του «αγνώστου».

Σε κάθε **ογκομετρική μέθοδο** μετρείται ο όγκος ενός, επακριβώς γνωστής συγκέντρωσης, διαλύματος του αντιδραστήριου ο οποίος αντιδρά πλήρως με ορισμένο όγκο διαλύματος που περιέχει το «άγνωστο».

Μια και μιλά κανείς για κατηγορίες των αναλυτικών τεχνικών καλό είναι να θυμίσουμε αυτό που αναφέραμε στην εισαγωγή, ότι αυτές μπορούν να διακριθούν και σε **άμεσες** (ή απόλυτες) και **έμμεσες** (ή σχετικές).

Η τεχνική της ογκομέτρησης λέγεται και **τιτλοδότηση** μια και έτσι προσδιορίζεται ο τίτλος, δηλαδή η περιεκτικότητα ενός διαλύματος.

Η σταθμική ανάλυση είναι η μόνη ίσως πραγματικά άμεση μέθοδος. Αυτή στηρίζεται σε θεμελιώδεις σταθερές των οποίων οι τιμές είναι με μεγάλη ακρίβεια γνωστές, όπως είναι οι σχετικές ατομικές μάζες (A_r , τα λεγόμενα ατομικά βάρη των στοιχείων). Κατά τη μέθοδο αυτή η ουσία ή κάποιο παράγωγό της, απομονώνεται και ζυγίζεται.

Οι ογκομετρικές τεχνικές για άλλους είναι άμεσες και για άλλους έμμεσες. Άμεσες διότι βασίζονται σε θεμελιώδεις σταθερές και έμμεσες διότι το αποτέλεσμα προκύπτει μέσα από σύγκριση με τον όγκο ενός διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης και μέσω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης.

Δηλαδή στο ανωτέρω παράδειγμα μετράμε όχι τον $AgCl$ αλλά τον όγκο του διαλύματος του $NaCl$ που αντέδρασε.

Εκείνες που πράγματι είναι έμμεσες είναι οι ενόργανες μέθοδοι πλην της ηλεκτροαπόθεσης (δες και κεφάλαιο 4). Εκεί ο προσδιορισμός γίνεται με *βαθμονόμηση* του οργάνου μέτρησης. Αυτή γίνεται με μια *καμπύλη αναφοράς* που φτιάχνεται από μια σειρά διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (δες όμοια κεφάλαιο 4).

Τελικά η κλασική ανάλυση στηρίζεται σε χημικές αντιδράσεις και κύρια στη στοιχειομετρία τους. Διακρίνεται σε σταθμική ανάλυση, όπου το τελικό προϊόν απομονώνεται και ζυγίζεται, και σε ογκομετρική ανάλυση, όπου μετρείται ο όγκος του προτύπου διαλύματος που χρειάζεται για να αντιδράσει πλήρως με την ουσία που προσδιορίζεται. Από αυτές, πραγματικά άμεση μέθοδος είναι η σταθμική.

Οι τιτλομετρικές μέθοδοι είναι αναλυτικές διαδικασίες στις οποίες προσδιορίζεται η ποσότητα της προς ανάλυση ουσίας από την ποσότητα ενός προτύπου αντιδραστηρίου που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με την προσδιοριζόμενη ουσία.

Βαθμονόμηση είναι η διαδικασία αντιστοίχισης των ενδείξεων του οργάνου με μια σειρά προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

3.3 Ογκομετρική Ανάλυση

Γενικά, ορισμοί

Η ογκομετρική ανάλυση, όπως και η σταθμική ανάλυση, κατατάσσεται στις κλασικές μεθόδους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με την προσθήκη ορισμένου όγκου διαλύματος μιας άλλης ουσίας γνωστής συγκέντρωσης, ονομάζεται ογκομετρική ανάλυση. Κατά την ογκομέτρηση αυτή οι δύο ουσίες πρέπει να αντιδρούν πλήρως (ποσοτικά).

Οι ογκομετρικές τεχνικές είναι από τις πιο χρήσιμες αναλυτικές τεχνικές. Είναι σχετικά γρήγορες, αρκετά ακρι-

βείς (ακρίβεια 1 ‰) και έχουν πολύ μικρό κόστος.

Το βασικό όργανο της ογκομετρίας η **προχοΐδα** δεν ξεπερνά σε τιμή τις 15.000 δρχ. (στην ενόργανη ανάλυση θα γνωρίζετε όργανα με μέση τιμή 1000 φορές παραπάνω).

Η βάση κάθε ογκομετρικής μεθόδου είναι πάντα μια χημική αντίδραση (και γι' αυτό ανήκουν στις κλασικές μεθόδους) ανάμεσα στην άγνωστη ένωση (Α) και σε μια γνωστή ουσία που μπορούμε να την καλούμε **αντιδραστήριο** (Τ).

Πραγματοποιείται δηλαδή η αντίδραση:



Το αντιδραστήριο είναι πάντα σε μορφή διαλύματος, όπως άλλωστε και το δείγμα (που ή είναι διάλυμα ή διαλυτοποιείται) και προστίθεται προοδευτικά από την **προχοΐδα**. Η προσθήκη συνεχίζεται μέχρις ότου η ανωτέρω αντίδραση (1) *γίνει πλήρως*.

Το διάλυμα του αντιδραστήριου (Τ) έχει συγκέντρωση γνωστή με μεγάλη ακρίβεια και λέγεται **πρότυπο διάλυμα** (standard). Συνήθως αυτή εκφράζεται ως *συγκέντρωση* του αντιδραστήριου σε mol/L. Από τον όγκο του προτύπου διαλύματος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση υπολογίζονται τα mole του Τ και από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (1) τα mol της ουσίας που προσδιορίζεται ποσοτικά.

Μια **ογκομέτρηση** πραγματοποιείται προσθέτοντας αργά ένα πρότυπο διάλυμα από μια προχοΐδα στο διάλυμα της ουσίας που θέλουμε να προσδιορίσουμε, μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση μεταξύ τους (να αντιδράσουν πλήρως). Ο όγκος που απαιτείται (από το πρότυπο διάλυμα) για να ολοκληρωθεί η ογκομέτρηση, καθορίζεται απ' τη διαφορά μεταξύ της αρχικής και της τελικής ένδειξης της προχοΐδας.

Συγκεκριμένα, το σημείο αυτό, στο οποίο έχει προστεθεί η ποσότητα του Τ που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, λέγεται **ισοδύναμο σημείο** (ο όρος σημείο αναφέρεται σαν «σημάδι πάνω στην προχοΐδα»).

Στο **ισοδύναμο σημείο** μιας ογκομέτρησης έχουμε φτάσει όταν η ποσότητα του προστιθέμενου τιτλοδότη (πρότυ-

Τιτλοδότης: Το αντιδραστήριο που αντιδρά με την ουσία που προσδιορίζουμε.

Αναλύτης: η ουσία που προσδιορίζεται.

πο διάλυμα) είναι χημικά ισοδύναμη με την ποσότητα της ουσίας που προσδιορίζουμε στο δείγμα.

Για παράδειγμα, ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση χλωριούχου νατρίου με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου έχουμε όταν έχει προστεθεί ακριβώς ένα mol κατιόντων αργύρου για κάθε mol χλωροϊόντων στο δείγμα. Το ισοδύναμο σημείο στην ογκομέτρησηθειϊκού οξέος με υδροξείδιο του νατρίου επέρχεται όταν έχουν προστεθεί δύο mol βάσης για κάθε mol οξέος.

Το ισοδύναμο σημείο μιας ογκομέτρησης είναι ένα θεωρητικό σημείο, όπου ολοκληρώνεται η χημική αντίδραση (χημική ισοδυναμία). Το σημείο αυτό δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, μπορούμε όμως μόνο να κάνουμε μια εκτίμηση γι' αυτό, παρατηρώντας κάποια φυσική μεταβολή που σχετίζεται με τη συνθήκη της ισοδυναμίας.

Δείκτες. Τελικό σημείο ογκομέτρησης

Δυο θέματα έχει να αντιμετωπίσει κανείς στην ογκομέτρηση. Το ένα είναι το αν κάθε αντίδραση μπορεί να αποτελέσει τη βάση μιας ογκομετρικής μεθόδου. Το δεύτερο είναι το πως θα γίνεται αντιληπτό κάθε φορά το τέλος, η ολοκλήρωση, της αντίδρασης αυτής.

Όσον αφορά στην αντίδραση υπάρχουν μερικά προαπαιτούμενα γι' αυτήν. Έτσι για να χρησιμοποιηθεί μια χημική αντίδραση ως βάση μιας ογκομετρικής μεθόδου:

1. Πρέπει να είναι στοιχειομετρική. Δηλαδή η αντίδραση (1) πρέπει να είναι μια πολύ καλά γνωστή ποσοτική αντίδραση. Αν π.χ. προσδιορίζετε την ποσότητα του οξικού οξέος, CH_3COOH (Α) σε δείγμα ξιδιού θα χρησιμοποιήσετε σαν πρότυπο διάλυμα Τ το NaOH . Τότε πραγματοποιείται η αντίδραση:
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$
2. Η αντίδραση πρέπει να είναι γρήγορη. Τον παράγοντα αυτό τον ικανοποιούν όλες σχεδόν οι ιοντικές αντιδράσεις.
3. Η αντίδραση πρέπει να είναι τέτοια, ώστε όταν συμπληρώνεται (τελειώνει) να παρατηρείται μια απότομη μετα-

βολή σε κάποια ιδιότητα του διαλύματος. Μπορεί π.χ. να αλλάζει το χρώμα του διαλύματος (θα το δείτε στην χρήση του KMnO_4) ή μια ηλεκτρική ιδιότητά του (δες και αγωγιμομετρία κεφάλαιο 4). Στο παραπάνω παράδειγμα του οξικού οξέος εκείνο που αλλάζει στο ισοδύναμο σημείο είναι η $[\text{H}^+]$ δηλαδή το pH του διαλύματος.

Εδώ ακριβώς κρύβεται και η απάντηση στο δεύτερο ερώτημα. Μπορούμε να έχουμε προσθέσει στο διάλυμα μια μικρή ποσότητα από ένα **δείκτη**, δηλαδή μια ένωση που να αλλάζει χρώμα ανάλογα με κάποια ιδιότητα του διαλύματος, που στο παράδειγμα με το CH_3COOH είναι το pH του. Για τον αναλυτή δηλαδή που πραγματοποιεί τη μέτρηση, η αντίδραση θα τελειώσει όταν αλλάξει χρώμα ο δείκτης, άρα και το διάλυμα. Το σημείο αυτό (πάλι στην προχοΐδα) που παρατηρείται η φυσικοχημική μεταβολή λέγεται **τελικό σημείο** της ογκομέτρησης. Η προσπάθεια σε κάθε ογκομέτρηση είναι να επιλέγεται ένας κατάλληλος δείκτης ώστε το τελικό σημείο της τιτλοδότησης **να συμπίπτει** με το ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης.

Καταβάλλεται κάθε προσπάθεια για να εξασφαλίσουμε μικρή διαφορά όγκου ανάμεσα στο ισοδύναμο και το τελικό σημείο. Εντούτοις, τέτοιες διαφορές υπάρχουν ως αποτέλεσμα της ανεπάρκειάς μας να παρατηρήσουμε αμέσως τη φυσική αλλαγή.

Η διαφορά όγκου ανάμεσα στο ισοδύναμο και το τελικό σημείο είναι το **σφάλμα της ογκομέτρησης**.

Συχνά λοιπόν, προστίθεται ένας δείκτης στο προς ανάλυση διάλυμα για να δώσει μια οπτικά ορατή φυσική αλλαγή (το τελικό σημείο) στο ισοδύναμο σημείο ή κοντά σε αυτό. Θα παρατηρήσουμε μεγάλες αλλαγές να συμβαίνουν στις σχετικές συγκεντρώσεις της προς ανάλυση ουσίας και του τιτλοδότη, στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Αυτές οι μεταβολές των συγκεντρώσεων οδηγούν σε αλλαγή στην εμφάνιση του δείκτη. Τυπικές αλλαγές του δείκτη είναι η εμφάνιση ή εξαφάνιση κάποιου χρώματος, η αλλαγή χρώματος και η εμφάνιση ή εξαφάνιση θολώματος.

Μπορεί δηλαδή κανείς πιο απλά να πει ότι οι δείκτες είναι ενώσεις οι οποίες αλλάζουν, συνήθως, χρώμα όταν

Τα σφάλματα τα οποία προκύπτουν στις ογκομετρικές μεθόδους ανάλυσης είναι αποτέλεσμα των παρακάτω παραμέτρων:

1. Τον πιθανού λάθους κατά την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος (ζύγιση, διάλυση, μετάγγιση).
2. Της λάθος ανάγνωσης των ενδείξεων της προχοΐδας.
3. Τον μη σωστό καθαρισμό των ογκομετρικών γυάλινων σκευών.
4. Της χρησιμοποίησης μη κατάλληλου δείκτη.
5. Της μη επίτευξης επιθυμητής τιμής pH στο εξεταζόμενο διάλυμα.

«εξαφανιστεί» η ουσία Α και εμφανιστεί η πρώτη, μικρή έστω, περίσσεια του αντιδραστηρίου Τ. Στις επιμέρους μεθοδολογίες της ογκομετρίας θα γνωρίσετε περισσότερα για τους δείκτες και για το πώς επιλέγονται.

Συχνά χρησιμοποιούμε όργανα για να προσδιορίσουμε το τελικό σημείο. Αυτά τα όργανα μετρούν συγκεκριμένες ιδιότητες του διαλύματος που μεταβάλλονται με χαρακτηριστικό τρόπο κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης. Τέτοια όργανα είναι π.χ. βολτόμετρα, αμπερόμετρα, ωμόμετρα, χρωματόμετρα, διαθλασίμετρα κ.α.

Συνοψίζοντας:

Το **ισοδύναμο σημείο** είναι το σημείο μιας ογκομέτρησης στο οποίο η ποσότητα του προστιθέμενου προτύπου αντιδραστηρίου είναι ακριβώς ισοδύναμη με την ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας.

Το **τελικό σημείο** είναι το σημείο μιας ογκομέτρησης στο οποίο μια φυσική αλλαγή συμβαίνει που σχετίζεται με τη συνθήκη της χημικής ισοδυναμίας.

Όλες οι **ογκομετρικές μέθοδοι** βασίζονται σ' ένα πρωτογενές πρότυπο του οποίου η χημική σύνθεση και καθαρότητα είναι επακριβώς γνωστές.

Ένα **πρότυπο διάλυμα** παρασκευάζεται με διάλυση μιας ποσότητας του αντιδραστηρίου που ζυγίστηκε με μεγάλη ακρίβεια. Η αραίωση γίνεται σε **ογκομετρική φιάλη** έτσι ώστε να παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Τέτοια πρότυπα λέγονται **πρωτογενή πρότυπα** και πρέπει να είναι 100% καθαρά, να είναι σταθερά στην ξήρανση και να είναι προσιτά.

Ογκομετρούμενη ουσία είναι η προσδιοριζόμενη ουσία με το πρότυπο διάλυμα λέγεται δε και αναλύτης (analyte).

Πολλές φορές κυρίως για αναλύσεις σειράς (ή ρουτίνας) όπως λέγονται αντί να δίνεται η συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος δίνεται ο λεγόμενος **τίτλος** του διαλύματος ως προς την ουσία που προσδιορίζεται. Αυτός εκφράζει την μάζα, συνήθως σε mg, της ουσίας που προσδιορίζεται η οποία αντιστοιχεί σε 1,00 mL του προτύπου διαλύματος. Έτσι σε διάλυμα AgNO_3 0,1 M αντιστοιχεί για

Στις ογκομετρικές μεθόδους το σφάλμα ογκομέτρησης *Ει* δίνεται από τη σχέση:

$$Ei = V_{ep} - V_{eq}$$

Όπου V_{ep} είναι ο πραγματικός όγκος που καταναλώνεται για να φτάσουμε στο τελικό σημείο και V_{eq} είναι ο θεωρητικός όγκος του αντιδραστηρίου που απαιτείται για να φτάσουμε στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

Πρωτογενές πρότυπο είναι μια υψηλής καθαρότητας ένωση που χρησιμοποιείται ως υλικό αναφοράς.

Γιατί $0,1 \text{ M AgNO}_3$ είναι το ίδιο με τίτλο $3,55 \text{ mg Cl}^-/\text{mL}$;

τον προσδιορισμό Cl^- ο τίτλος $3,55 \text{ mg}$. Αυτό σημαίνει ότι αν για ένα δείγμα καταναλώνονται $V \text{ mL}$ από το πρότυπο διάλυμα AgNO_3 $0,1 \text{ M}$ αυτά αντιστοιχούν σε παρουσία $V \cdot 3,55 \text{ mg}$ χλωριόντων.

Λευκό διάλυμα ή τυφλό διάλυμα ή τυφλό δείγμα είναι ένα διάλυμα που περιέχει όλα τα κύρια συστατικά του δείγματος, το οποίο πρόκειται να αναλυθεί, εκτός από το προσδιοριζόμενο συστατικό.

Άμεση ογκομέτρηση είναι η ογκομέτρηση κατά την οποία η προς προσδιορισμό ουσία αντιδρά απευθείας με το αντιδραστήριο του προτύπου δείγματος π.χ. προσδιορισμός οξικού οξέος με διάλυμα NaOH (αλκαλιμετρία).

Έμμεση ογκομέτρηση είναι η ογκομέτρηση που βασίζεται στον προσδιορισμό μιας ουσίας, της οποίας η συγκέντρωση είναι γραμμική εξάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας που πρόκειται να προσδιοριστεί π.χ. προσδιορισμός του χαλκού με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ιωδιομετρία).

Για την ακριβή ορολογία της ογκομετρίας δεξ στο παράρτημα «όροι ογκομετρικής ανάλυσης».

Ταξινόμηση των ογκομετρικών μεθόδων

Οι τεχνικές μιας ογκομετρικής μεθόδου ανάλυσης διακρίνονται:

α) Ανάλογα με τη χημική αντίδραση μεταξύ του προσδιοριζομένου συστατικού και του δραστικού συστατικού του πρότυπου διαλύματος σε:

- Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης π.χ. οξέα – βάσεις (αλκαλιμετρία – οξύμετρία).

Πολλές ενώσεις ανόργανες και οργανικές έχουν όξινο ή βασικό χαρακτήρα. Συνεπώς μπορούν να τιτλοδοτηθούν με πρότυπα διαλύματα βάσεων ή οξέων και με δείκτες ευαίσθητους στην μεταβολή του pH του διαλύματος.

- Ογκομετρήσεις καταβύθισης ή καθίζησης π.χ. χλωριούχο νάτριο – νιτρικός άργυρος (αργυρομετρία). Εδώ το

πρότυπο διάλυμα αντιδρά με την ουσία που προσδιορίζεται σχηματίζοντας ένα ίζημα. Κλασική είναι η περίπτωση προσδιορισμού Cl^- με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 . Και εδώ υπάρχουν αντίστοιχοι δείκτες.

- Συμπλοκομετρικές Ογκομετρήσεις π.χ. κατιόντα ασβεστίου – E.D.T.A (συμπλοκομετρία). Σε αυτές το πρότυπο διάλυμα περιέχει μια ουσία η οποία συμπλοκοποιεί την ουσία που προσδιορίζεται. Το κλασικό συμπλοκοποιό αντιδραστήριο είναι το EDTA που συμπλοκοποιεί τα περισσότερα μεταλλοκατιόντα με αναλογία 1:1. Υπάρχουν και εδώ κατάλληλοι δείκτες που επηρεάζονται από την παρουσία ή όχι των ιόντων του μετάλλου (μεταλλοχρωμικοί δείκτες).
- Οξειδοαναγωγικές Ογκομετρήσεις π.χ. σίδηρος - KMnO_4 (μαγκανομετρία) ή Χαλκός - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ιωδιομετρία). Οξειδομετρία –Αναγωγιμομετρία. Εδώ προσδιορίζονται οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα ογκομετρούμενα με πρότυπα διαλύματα αναγωγικών ή οξειδωτικών αντίστοιχα ενώσεων. Κλασική στην περίπτωση είναι η χρήση του KMnO_4 , το οποίο μάλιστα δεν χρειάζεται δείκτη μια και το ίδιο έχει έντονο ιώδες χρώμα. Πάντως και εδώ υπάρχουν δείκτες που επηρεάζονται από την παρουσία αναγωγικών ή οξειδωτικών σωμάτων στο διάλυμα.

Ανάλογα με την ποσότητα του δείγματος που απαιτείται διακρίνονται σε:

- μακρο - τιτλομέτρηση
- ημίμικρο - τιτλομέτρηση
- μικρο - τιτλομέτρηση

β) Ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη τεχνική σε:

- Άμεσες ή ευθείες ογκομετρήσεις κατά τις οποίες το «άγνωστο» προσδιορίζεται με την προσθήκη ποσοτήτων του προτύπου διαλύματος μέχρις πλήρους αντίδρασης.
- Επανογκομετρήσεις ή οπισθοογκομετρήσεις. Σε αυτές προστίθεται από την αρχή μια γνωστή περίσσεια από το πρότυπο διάλυμα (γίνεται μια εκτίμηση της ποσότητας του αγνώστου και προστίθεται σε περίσσεια το αντιδραστήριο). Στην συνέχεια τιτλοδοτείται η περίσσεια αυτή του προτύπου διαλύματος με ένα άλλο πρότυπο διάλυμα. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται κύρια στους συμπλοκομετρικούς προσδιορισμούς και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου το τελικό σημείο της δεύτερης ογκομέτρησης είναι πιο ευδιάκριτο από εκείνο της πρώτης.

Πρωτογενή πρότυπα

Όλες οι ογκομετρικές μέθοδοι βασίζονται σε ένα πρωτογενές πρότυπο του οποίου η χημική σύσταση και η καθαρότητα είναι επακριβώς γνωστές.

Όπως έχουμε αναφέρει ένα πρωτογενές πρότυπο είναι μια υψηλής καθαρότητας ένωση που χρησιμοποιείται ως υλικό αναφοράς σε όλες τις ογκομετρικές μεθόδους ανάλυσης. Η ακρίβεια των ογκομετρικών μεθόδων, εξαρτάται απ' τις ιδιότητες της ένωσης αυτής.

Σημαντικές απαιτήσεις για ένα πρωτογενές πρότυπο είναι:

1. Υψηλή καθαρότητα του αντιδραστηρίου.
2. Σταθερότητα κατά την επαφή με τον αέρα.
3. Απουσία κρυσταλλικού νερού έτσι ώστε η ένωση να μην υφίσταται αλλαγές με μεταβολή της σχετικής υγρασίας.
4. Προσιτή τιμή κόστους.
5. Ικανοποιητική διαλυτότητα στο μέσο τιτλοδότησης.
6. Ικανοποιητικά μεγάλο μοριακό βάρος ώστε το σφάλμα που σχετίζεται με τη ζύγιση να ελαχιστοποιείται.

Ο αριθμός των ενώσεων που πληρούν αυτά τα κριτήρια είναι μικρός. Ένας περιορισμένος μόνο αριθμός ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρωτογενή πρότυπα είναι διαθέσιμος στους χημικούς. Συνεπώς, λιγότερο καθαρές ενώσεις πρέπει μερικές φορές να χρησιμοποιούνται στη θέση ενός πρωτογενούς προτύπου. Η καθαρότητα τέτοιων δευτερευόντων προτύπων πρέπει να προσδιορίζεται με προσεκτικές αναλύσεις.

Έτσι αν δεν υπάρχουν πρωτογενή πρότυπα παρασκευάζεται ένα διάλυμα με περιεκτικότητα κοντά στην επιθυμητή και αυτό τιτλοδοτείται με ένα πρωτογενές πρότυπο. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται π.χ. τα διαλύματα του NaOH, το οποίο και υγροσκοπικό είναι και δεν βρίσκεται σε πολύ καθαρή μορφή. Παρασκευάζεται π.χ. ένα διάλυμα NaOH 0,1 M (4,00 g NaOH στο λίτρο) και τιτλοδοτείται με διάλυμα π.χ. HCl 0,1000 M για να βρεθεί η ακριβής συγκέντρωσή του.

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται συχνά ως πρότυπα αντιδραστήρια είναι:

- Στις αντιδράσεις εξουδετέρωσης: το ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 , το όξινο φθαλικό κάλιο $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, ο βόρακας $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.
- Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής: το υπερμαγγανικό κάλιο KMnO_4 , το οξαλικό νάτριο $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, το ιώδιο I_2 , το θειοθειϊκό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κ.α.
- Στις αντιδράσεις καθίζησης: ο νιτρικός άργυρος AgNO_3 , το χλωριούχο νάτριο NaCl κ.α.
- Στις αντιδράσεις συμπλοκομετρίας: το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό δινάτριο E.D.T.A, το χλωριούχο ασβέστιο CaCl_2 , ο ηλεκτρολυτικά καθαρός ψευδάργυρος Zn κ.α.

Πάντως κυκλοφορούν στο εμπόριο πολλά πρότυπα διαλύματα μέσα σε φύσιγγες που χρειάζονται μια απλή αραίωση του περιεχομένου τους σε όγκο που ορίζει ο προμηθευτής τους.

Ογκομετρικοί υπολογισμοί

Οι υπολογισμοί στις ογκομετρικές μεθόδους είναι καθαρά στοιχειομετρικοί. Αυτό σημαίνει ότι στηρίζονται στην *αντίδραση* ανάμεσα στην ουσία που προσδιορίζεται και στην πρότυπη ουσία.

Βέβαια, επειδή και τα δύο είναι σε μορφή διαλυμάτων, είναι απαραίτητο να γνωρίζει κανείς τις εκφράσεις περιεκτικότητας διαλυμάτων και κύρια την *μοριακή συγκέντρωση*, molarity, με σύμβολο το **C** ή **M** (σε mol/L).

Άρα αν καταναλώθηκαν, σε μέσο όρο, V_1 mL από το πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης C_1 mol/L αυτό σημαίνει ότι αντέδρασαν $C_1 \cdot V_1 / 1000$ mol από το αντιδραστήριο, T. Από τα mol αυτά και από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (1) που στην γενική της μορφή μπορεί να είναι:



υπολογίζονται τα mol του A. Αυτά περιέχονται στον όγκο V_2 του διαλύματος που τιτλοδοτείται. Έτσι μπορεί να γίνει αναγωγή στα 1000 mL του διαλύματος που τιτλοδοτείται και να βρεθεί η συγκέντρωσή του ή όποια άλλη έκφραση ζητείται. Αν τα A και T αντιδρούν με αναλογία **1:1** (δηλαδή $\alpha = \beta$, πράγμα όχι ασυνήθιστο) τότε μπορεί να υπολογίζει κανείς την άγνωστη συγκέντρωση C_2 από την σχέση:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Στις περιπτώσεις της οξυμετρίας- αλκαλιμετρίας και οξειδομετρίας - αναγωγιμομετρίας χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των υπολογισμών και μια άλλη έκφραση περιεκτικότητας η λεγόμενη κανονικότητα, N.

Η κανονικότητα των διαλυμάτων (normality)

Η κανονικότητα (N) ως μονάδα συγκέντρωσης διαλυμάτων χρησιμοποιείται στην ογκομετρία σε δύο περιοχές της: σε αναλύσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις οξέων - βάσεων (οξυμετρία - αλκαλιμετρία) και σε εκείνες που στηρίζονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (redox αναλύσεις).

Η λογική της ξεκίνησε από την ανάγκη γρήγορων υπολογισμών χωρίς την ανάγκη να γράφει κανείς τις αντιδράσεις στην στοιχειομετρία των οποίων στηρίζονται οι υπολογισμοί. Λογική που συνεχιζόμενη λέει ότι ναι μεν όταν δύο σώματα αντιδρούν πλήρως η αναλογία των μορίων τους, άρα και των mol, καθορίζεται από τη χημική αντίδραση αλλά ο αριθμός των φορτίων των σωμάτων που αντιδρούν είναι ίσος (τουλάχιστον για τις αντιδράσεις που αναφέραμε).

Άρα αν ορίσουμε μια μονάδα που να μετατρέπει τα mol σε φορτία και κατ' επέκταση την **μοριακότητα** (molarity, M) σε **κανονικότητα** (Normality, N) τότε οι υπολογισμοί απλοποιούνται μια και τα φορτία των αντιδρώντων θα είναι ίσα.

Χωρίς κανείς να μπει σε λεπτομέρειες πάνω στην μονάδα αυτή (λέγεται ισοδύναμο και το αντίστοιχο του mol το γραμμοϊσοδύναμο, greq) μπορεί να δώσει τη σχέση μετατροπής της M σε N (φυσικά και το ανάποδο αν χρειάζεται) για τις δύο περιπτώσεις.

Έτσι είναι για την περιοχή της **οξυμετρίας αλκαλιμετρίας**:

κανονικότητα = μοριακότητα x αριθμό των πρωτονίων (H^+) που δίνει ή παίρνει ανά mol.

Για την περιοχή των **αντιδράσεων οξειδοαναγωγής** είναι :

κανονικότητα = μοριακότητα x αριθμό ηλεκτρονίων που δίνει ή παίρνει ανά mol (αυτός ισούται και με την συνολική μεταβολή του αριθμού οξειδωσης).

Με βάση αυτά ένα διάλυμα H_2SO_4 0,5 M θα είναι $0,5 \times 2 = 1N$ (κανονικό διάλυμα). Αν από αυτό αντιδράσουν πλήρως, π.χ. με NaOH, 50 mL αυτά θα περιέχουν $50 \cdot 1/1000 = 0,05$ «φορτία» (στην πραγματικότητα $0,05 \times 6,022 \cdot 10^{23}$ φορτία). Τόσα θα είναι και τα

φορτία του NaOH. Επειδή δε ανά mol NaOH υπάρχει 1 φορτίο τόσα, 0,05, θα είναι και τα mol του. Η δε μάζα του θα είναι $0,05 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 2,0 \text{ g}$.

Αν αντιδρούσαν με π.χ. 40 mL διαλύματος πια NaOH τότε η ισότητα των φορτίων θα έδινε:

$1 \cdot 50 = N \cdot 40$ (εφαρμογή του δημοφιλούς παλαιότερα τύπου $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$) δίνοντας στο "άγνωστο" διάλυμα του NaOH κανονικότητα 1,25 N που είναι και 1,25 M

Αν δηλαδή κανείς κάνει χρήση της κανονικότητας οι υπολογισμοί γίνονται από πρώτη όψη πιο γρήγοροι, δεν χρειάζεται η αντίδραση και ανεξάρτητα της αναλογίας mol με την οποία αυτά αντιδρούν ισχύει πάντα $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$.

Καμπύλες ογκομέτρησης

Το ισοδύναμο σημείο (Ι.Σ) ενός ογκομετρικού προσδιορισμού καθορίζεται με δύο τρόπους:

1. Με τη χρήση δεικτών (π.χ. αντιδράσεις εξουδετέρωσης) ή έγχρωμου προτύπου διαλύματος (π.χ. KMnO_4) ή με το σχηματισμό έγχρωμου ιζήματος (π.χ. Ag_2CrO_4)
2. Με τη χρήση καμπύλων ογκομέτρησης (π.χ. 0,1 M HCl και pH)

Η αντίδραση ογκομέτρησης παρακολουθείται με τη μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους της ουσίας, το οποίο μεταβάλλεται κατά την αντίδραση με την προσθήκη του προτύπου διαλύματος. Όταν το φυσικό μέγεθος καταγράφεται σε σχέση με τη μεταβολή του όγκου (άξονας x) τότε δημιουργείται μια καμπύλη που ονομάζεται καμπύλη ογκομέτρησης. Το φυσικό μέγεθος που μετρείται (άξονας ψ) μπορεί να είναι το pH, η αγωγιμότητα, η απορρόφηση κ.α.

Στο Ι.Σ παρατηρείται μια έντονη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους με την καταγραφή ενός σημείου καμπύλης το οποίο παρέχει το τέλος της χημικής αντίδρασης της ογκομέτρησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα καμπυλών θα δοθεί στις διάφορες μεθόδους της ογκομετρικής ανάλυσης.

Πίνακες δεικτών και μεταβολή του χρώματος αυτών σε διάφορες τιμές pH δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Ογκομέτρηση των προτύπων διαλυμάτων. Συντελεστής διόρθωσης

$$\Sigma.\Delta. = \frac{V_{\text{θεωρητικό}}}{V_{\text{πραγτικό}}}$$

Ο Σ.Δ. πρέπει να είναι κοντά στο 1,000. Αν απέχει αρκετά παρασκευάζεται νέο διάλυμα από την αρχή.

Κατά την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της ακριβούς περιεκτικότητάς τους. Ο λόγος είναι ότι κατά την παρασκευή του προτύπου διαλύματος είναι δυνατόν να προκύψει κάποιο σφάλμα, οπότε η ακριβής συγκέντρωση δεν είναι αυτή ακριβώς που έχουμε υπολογίσει θεωρητικά.

Έτσι ελέγχεται η συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος ως προς άλλο διάλυμα ή ουσία, της οποίας η καθαρότητα και η ακριβής συγκέντρωση είναι γνωστές. Το αποτέλεσμα της ογκομέτρησης εκφράζεται με έναν αριθμό, ο οποίος καλείται **Συντελεστής Διόρθωσης (Σ.Δ.)**.

Ο Σ.Δ. πολλαπλασιαζόμενος με τα καταναλωθέντα mL του διαλύματος παρέχει την ακριβή μοριακότητα του παρασκευασθέντος προτύπου διαλύματος. Γνωρίζοντας το Σ.Δ. ενός προτύπου διαλύματος μπορούμε να διορθώσουμε τη συγκέντρωση προτύπου διαλύματος από M πραγματικό σε M θεωρητικό, λαμβανομένου υπόψη ότι:

Αν το διάλυμα έχει Σ.Δ. > 1 είναι αραιότερο του θεωρητικά υπολογισθέντος.

Αν το διάλυμα έχει Σ.Δ. = 1 έχει συγκέντρωση ίση με τη θεωρητική.

Αν το διάλυμα έχει Σ.Δ. < 1 είναι πυκνότερο του θεωρητικά υπολογισθέντος.

Επομένως στα πυκνότερα διαλύματα υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα νερού που πρέπει να προστεθεί ώστε από Σ.Δ. < 1 να γίνει Σ.Δ. = 1. Στα αραιότερα υπολογίζεται η ακριβής ποσότητα του αντιδραστηρίου που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα ώστε από Σ.Δ. > 1 να γίνει Σ.Δ. = 1.

Το όργανο και η τεχνική της μέτρησης

Ένας ογκομετρικός προσδιορισμός, όπως όλοι οι χημικοί προσδιορισμοί, αρχίζει με τη δειγματοληψία και τελώνει με τους σχετικούς υπολογισμούς και την τελική εκτίμηση μιας κατάστασης.

Ιδιαίτερης σημασίας για την επιτυχία ενός ογκομετρι-

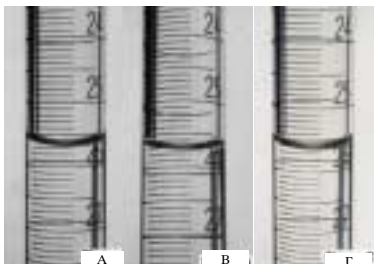
κού προσδιορισμού είναι η τεχνική της ογκομετρικής τιτλομέτρησης.

Το κύριο όργανο της ογκομετρίας είναι η *προχοΐδα*, η οποία είναι ένας γυάλινος βαθμολογημένος σωλήνας που καταλήγει σε μια στρόφιγγα.

Προχοΐδες υπάρχουν πολλών ειδών σε σχήμα και χωρητικότητα 10, 25 και 50 mL συνήθως. Είναι ένα απλό όργανο το οποίο, όμως, έχει τις δικές του λεπτομέρειες και «μυστικά».

Έτσι η στρόφιγγα θέλει τακτική λήπανση. Ξεβιδώστε και λιπάνετε με βαζελίνη προσέχοντας να μην κλείσετε την οπή της στρόφιγγας. Γυρίστε την πολλές φορές ώστε να απλωθεί η βαζελίνη ομοιόμορφα. Κάντε αρκετές προκαταρκτικές μετρήσεις για να καταλάβετε το πως μετρείται ο όγκος του διαλύματος που καταναλώνεται. Φροντίστε, όταν μετράτε, τα μάτια να βρίσκονται στο ύψος του *μηνίσκου* που σχηματίζεται (B στην εικόνα του κατωτέρω σχήματος 3.2). Η ένδειξη είναι η γραμμή της προχοΐδας που εφάπτεται με το κάτω μέρος του μηνίσκου.

Σχήμα 3.1: Μηνίσκος και η ένδειξη είναι 20,00 mL.



Σχήμα 3.2. Τι ένδειξη θα αναφέρατε για τις τρεις προχοΐδες; Από αυτές η B γίνεται με τα μάτια στην ίδια ευθεία. Η Α από χαμηλότερα και η Γ από ψηλότερα (25,68 mL η B)

Αν το διάλυμα είναι έγχρωμο (όπως συμβαίνει με το διάλυμα του KMnO_4) ή υπάρχει δυσκολία στην ανάγνωση βάλτε ένα φακό ή έναν αναπτήρα πίσω από την προχοΐδα και διαβάστε. Αν και πάλι είναι δύσκολη η ανάγνωση μετρήστε με το πάνω και όχι με το κάτω μέρος του μηνίσκου.

Διατηρείτε την προχοΐδα καθαρή (δες και παράρτημα πλύσιμο των γυαλικών).



Ο γυάλινος σωλήνας και η στρόφιγγα

Αποφεύγετε να χρησιμοποιείτε πυκνά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και αν γίνει αυτό να αδειάζετε και να ξεπλένετε την προχοΐδα αμέσως μετά τη χρήση τους.

Πριν την άμεση χρήση ξεπλύνετε την προχοΐδα δύο φορές με μικρές ποσότητες από το πρότυπο διάλυμα που θα χρησιμοποιήσετε. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται σφάλματα που μπορεί να οφείλονται σε μικρή αραίωση του πρότυπου διαλύματος από ουσίες οι οποίες βρίσκονται εντός της προχοΐδας και αντιδρούν είτε με το δραστικό συστατικό, είτε με το αντιδραστήριο.

Η προχοΐδα γεμίζει με την βοήθεια μικρού χωνιού και η πάνω επιφάνεια του πρότυπου διαλύματος βρίσκεται υψηλότερα από το σημείο μηδέν της προχοΐδας και κατόπιν ανοίγεται η στρόφιγγα της, οπότε το διάλυμα ρέει αργά σε ένα ποτήρι ζέσεως. Δεν είναι απαραίτητο να ξεκινήσει μια ογκομέτρηση από το σημείο μηδέν της προχοΐδας αλλά μπορεί να ξεκινήσει και μετά από αυτό, αρκεί να σημειωθεί στο φύλλο εργασίας με ακρίβεια, μια και θα μετράτε τον όγκο που καταναλώθηκε σαν διαφορά τελικής μείον αρχική ένδειξη.

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης κρατάτε και γυρνάτε την στρόφιγγα με το αριστερό χέρι (για τους δεξιόχειρες) ενώ με το δεξί χέρι αναδεύετε το διάλυμα που τιτλοδοτείτε περιστρέφοντας την κωνική φιάλη.

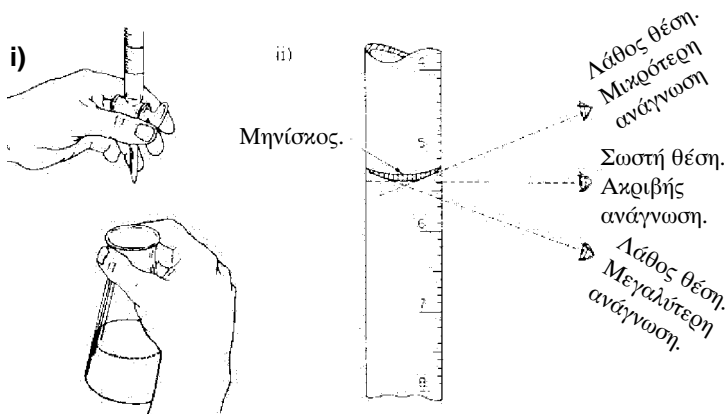
Οι προχοΐδες των 50 mL έχουν διαγραμμίσεις κάθε 0,1 mL. Μια και το πάχος των γραμμών αντιστοιχεί σε 0,02 mL μπορείτε να κάνετε εκτίμηση μέχρι 0,02 mL (δες και το προηγούμενο σχήμα 3.2).

Σε περίπτωση που θέλετε να ελέγξετε την ακρίβεια μιας προχοΐδας μπορείτε να τη γεμίσετε με απιονισμένο νερό και να ζυγίζετε του όγκους που παίρνετε από αυτήν.

Στην κυρίως μέτρηση τώρα αφού προσθέσετε στο διάλυμα μια μικρή ποσότητα από τον κατάλληλο δείκτη, κάντε μια πρώτη, γρήγορη, μέτρηση προσθέτοντας με συνεχή ανάδευση ανά 2-3 π.χ. mL από το πρότυπο διάλυμα. Έτσι μπορείτε να βρείτε το περίπου σημείο στο οποίο αλλάζει χρώμα ο δείκτης (τελικό σημείο). Επαναλάβετε τώρα την μέτρηση αλλά 2-3 mL πριν το τελικό σημείο κάντε την προσθήκη σταγόνα - σταγόνα. Έτσι θα πετύχετε μεγαλύτερη ακρίβεια.

Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις φυσαλίδες του αέρος οι οποίες εγκλείονται σε διάφορα στενώματα της προχοΐδας, κυρίως μετά τη στρόφιγγα. Οι φυσαλίδες αυτές απομακρύνονται, είτε με απότομο άνοιγμα της στρόφιγγας είτε με άνοιγμα της στρόφιγγας και γρήγορες κινήσεις της προχοΐδας πάνω – κάτω με το χέρι. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην κατανάλωση του πρότυπου διαλύματος, αφού αποτελεί μια παράμετρο ακριβείας του προσδιορισμού. Ο όγκος αυτός πρέπει να κυμαίνεται στην πράξη για λόγους οικονομίας μεταξύ 15 mL και 25mL.

Στο κατωτέρω σχήμα 3.3 περιγράφονται οι σωστοί χειρισμοί και ο τρόπος ανάγνωσης των ενδείξεων της προχοΐδας.



Σχήμα 3.3: ι)Ορθός χειρισμός της προχοΐδας κατά την ογκομέτρηση και
ιι)Σωστή ανάγνωση προχοΐδας

Στη συνέχεια ακολουθεί υπόδειγμα του φύλλου ημερολογίου ογκομετρικής ανάλυσης, το οποίο πρέπει να τηρείται σε κάθε εργαστηριακή άσκηση.

ΦΥΛΛΟ ΗΜΕΡΟΛΟΓΙΟΥ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Άσκηση.....

Ογκομετρικός προσδιορισμός

Ονοματεπώνυμο Ημερομηνία έναρξης.....

Τμήμα..... Ημερομηνία λήξης

Αρ. θέσης ή ομάδα Δείγμα.....

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ:

Μάζα δείγματος ή όγκος διαλύματος g ή mL

Αρχική ανάγνωση προχοΐδας mL

Τελική ανάγνωση προχοΐδας mL

Κατανάλωση προτύπου διαλύματος mL

Μοριακότητα (M) πρότυπου διαλύματοςΣ.Δ.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Αποτέλεσμα:

Παρατηρήσεις:

.....

.....

.....

.....

3.3.1 Οξυμετρία – Αλκαλιμετρία Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

3.3.1 α Βασικές γνώσεις

Οι ογκομετρήσεις οξέων – βάσεων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: **στην οξυμετρία και στην αλκαλιμετρία.**

Με την **οξυμετρία** προσδιορίζονται οι βάσεις. Δηλαδή μετρείται η ποσότητα (ο όγκος) του προτύπου διαλύματος ενός οξέος, η οποία καταναλώνεται για την ογκομέτρηση μιας αλκαλικής ουσίας που περιέχεται στο διάλυμα άγνωστης περιεκτικότητας.

Με την **αλκαλιμετρία** προσδιορίζονται τα οξέα. Δηλαδή μετρείται η ποσότητα (ο όγκος) του προτύπου διαλύματος μιας βάσης, η οποία καταναλώνεται για την ογκομέτρηση μιας όξινης ουσίας που περιέχεται στο εξεταζόμενο διάλυμα.

Χαρακτηριστικό μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης είναι η καμπύλη ογκομέτρησης. Αυτή είναι η γραφική παράσταση της τιμής του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος σε συνάρτηση με τον προστιθέμενο όγκο του τιτλοδότη. Το ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης, σαν τελικό σημείο πλέον, προσδιορίζεται γραφικά είτε με τη χρήση ενός δείκτη είτε με τη χρήση ενός κατάλληλου οργάνου όπως είναι το πεχάμετρο.

Η απότομη μεταβολή του χρώματος του δείκτη στο τελικό σημείο εξαρτάται:

1. Από τη φύση και την ποσότητα του δείκτη
2. Από την ισχύ του οξέος και της βάσης
3. Από τη συγκέντρωση του προτύπου και του προς εξέταση διαλύματος.

Η κλίση της καμπύλης ογκομέτρησης εξαρτάται από την ισχύ και τη συγκέντρωση του οξέος και της βάσης.

Οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

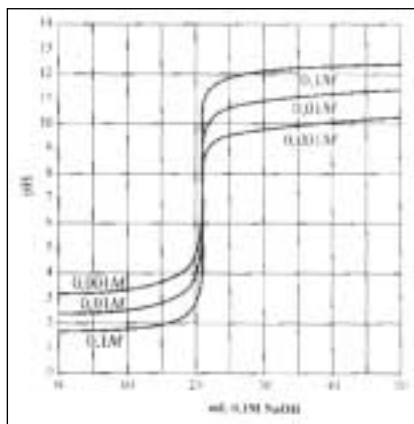
- α. **Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης** με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος
- β. **Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης** με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος

γ. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης

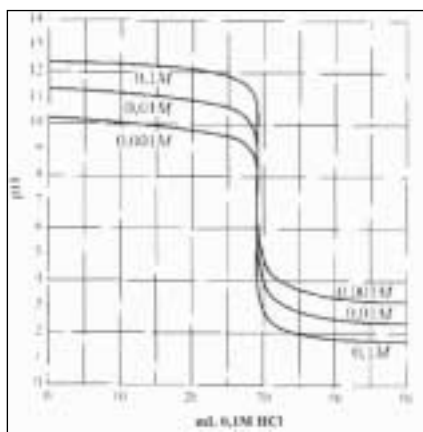
Κατά τη ογκομέτρηση της ανωτέρω α περίπτωσης το ισοδύναμο σημείο βρίσκεται στην τιμή $\text{pH} = 7$, της β περίπτωσης βρίσκεται στην όξινη περιοχή και της γ περίπτωσης στην αλκαλική περιοχή. Αντίστοιχα σε κάθε περίπτωση έχουμε και τη μετατόπιση της σιγμοειδούς καμπύλης.

Στα κατωτέρω σχεδιαγράμματα καμπυλών δίνονται οι γενικές μορφές της επίδρασης, ισχυρής βάσης επί ισχυρού οξέος και ισχυρού οξέος επί ισχυρής βάσης αντίστοιχα σε συνάρτηση με τις τιμές pH .

Θα μπορούσαμε να έχουμε και καμπύλες ογκομετρήσεων ασθενούς οξέος με ασθενή βάση και αντίστροφα, αλλά λόγω του γεγονότος ότι τα σχηματιζόμενα άλατα κατά τις αντιδράσεις εξονδεύονται, πρακτικά αποφεύγονται.



Σχήμα 3.4. Καμπύλες ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης



Σχήμα 3.5. Καμπύλες ογκομέτρησης ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος

Από τη μορφή των καμπυλών φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της ογκομετρούμενης ουσίας τόσο μεγαλύτερο είναι το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης και επομένως το ισοδύναμο σημείο είναι πιο σαφές.

3.3.1 β Πρότυπα διαλύματα οξέων

Ως πρότυπα διαλύματα οξέων χρησιμοποιούνται στην οξυμετρία ισχυρά οξέα όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ, **HCl**, και το θειικό οξύ, **H₂SO₄** τα οποία παρασκευάζονται με κατάλληλες αραιώσεις πυκνών οξέων. Τα οξέα αυτά αντιδρούν πλήρως με τις βάσεις και παρέχουν προϊόντα αντίδρασης που δεν υδρολύονται.

Γενικά τα οξέα που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να είναι σταθερά, μη πτητικά και τα άλατά τους να είναι ευδιάλυτα και να μην παρέχουν οξειδωτικές δράσεις.

Το νιτρικό οξύ λόγω της οξειδωτικής του δράσης αποφεύγεται να χρησιμοποιηθεί. Το υδροχλωρικό οξύ είναι εκείνο που χρησιμοποιείται περισσότερο για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων. Αυτό σε μικρές συγκεντρώσεις και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πρακτικά δεν είναι πτητικό. Επίσης είναι μονοπρωτικό και σχηματίζει ευδιάλυτα άλατα αν εξαιρεθούν τα άλατα του AgCl και Hg₂Cl₂.

3.3.1 γ Πρότυπα διαλύματα βάσεων

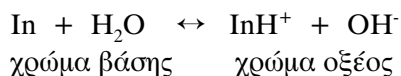
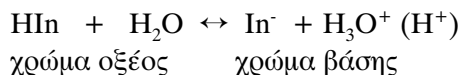
Τα πρότυπα διαλύματα των βάσεων στην αλκαλιμετρία παρασκευάζονται συνήθως με ζύγιση στερεού υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου (NaOH, KOH). Η φύλαξή του γίνεται σε φιάλες πολυαιθυλενίου και η παραμονή των διαλυμάτων αυτών σε γυάλινα σκεύη ή στην προχοΐδα πρέπει να αποφεύγεται, γιατί τα καυστικά αλκάλια αντιδρούν με το γυαλί και σχηματίζουν πυριτικά άλατα που διαβρώνουν την επιφάνεια του γυαλιού.

3.3.1δ Δείκτες οξυμετρίας - αλκαλιμετρίας

Οι δείκτες οξυμετρίας – αλκαλιμετρίας (πρωτολυτικοί δείκτες) είναι κυρίως οργανικές ουσίες που το χρώμα τους εξαρτάται από το pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται. Η μεταβολή του χρώματος των ουσιών αυτών δείχνει περίπου τη τιμή του pH του διαλύματος.

Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση διακρίνονται σε ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις.

Επίσης ανάλογα με τη μεταβολή του χρώματος διακρίνονται σε δείκτες που εμφανίζουν δύο διαφορετικά χρώματα και σε εκείνους του τύπου άχρωμος-έγχρωμος. Π.χ.



Οι πρωτολυτικοί δείκτες ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:

- Στις **αξω-ενώσεις** που μεταβάλλουν το χρώμα στο όξινο περιβάλλον και μετατρέπονται από ερυθροί σε κίτρινοι με την αύξηση της τιμής του pH. Ως παράδειγμα αναφέρονται το πορτοκαλόχρωμο του μεθυλίου (ηλιανθίνη) και το ερυθρό του μεθυλίου.
- Στις **φθαλεΐνες** οι οποίες είναι άχρωμες σε ελαφρώς όξινη περιοχή και παρουσιάζουν διάφορα χρώματα σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι δείκτες αυτοί είναι διαλυτοί στην αιθανόλη. Κύρια αντιπρόσωπος είναι η φαινολοφθαλεΐνη.
- Στις **σουλφονοφθαλεΐνες** οι οποίες μεταβάλλουν το χρώμα τους σε δύο περιοχές τιμών pH. Μία στην όξινη και μια άλλη στην ελαφρώς αλκαλική. Κύρια αντιπρόσωπος είναι το ερυθρό της φαινόλης.