

Παρασκευή και τιτλοδότηση διαλύματος 0,01 M EDTA

Εργαστηριακή Άσκηση 1η

Σκοπός

Να είσθε σε θέση να εφαρμόζετε τις θεωρητικές σας γνώσεις και τις εργαστηριακές σας δεξιότητες ώστε να παρασκευάζετε και να τιτλοδοτείτε το πρότυπο διάλυμα της συμπλοκομετρίας.

Βασικές γνώσεις

Στην ανάλυση χρησιμοποιείται συνήθως διάλυμα 0,01 M EDTA.

Η ποσότητα που θα ζυγιστεί θα πρέπει να έχει ξηρανθεί στους 60° C επί 2 ώρες.

Αν τηρηθούν οι συνθήκες αυτές και η υπολογισθείσα ποσότητα ζυγιστεί με ακρίβεια, τότε το λαμβανόμενο διάλυμα του EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) δεν είναι απαραίτητο να τιτλοδοτηθεί. Ζυγίζουμε με ακρίβεια $\pm 0,1$ mg περίπου από την ποσότητα που αντιστοιχεί στο 1 M του EDTA και με βάση αυτό (πραγματική μάζα) εξάγεται ο Σ.Δ. σε σχέση προς Θ, Σ.Δ. = Θ / Π .

Το Mr του $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι 372,25. Άρα για 0,01 M διάλυμά του θα ζυγιστούν 372,25: 100 = 3,7225 g που θα διαλυθούν σε όγκο 1L.

Η αντίδραση $\text{YH}^{2-}_2 + \text{Me} \rightarrow [\text{MeY}]^{2-}$ είναι στοιχειομετρική 1:1 γραμμοτυπική και όχι με βάση την ισοδυναμία των αντιδραστηρίων. Το νερό που χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι αποσταγμένο-απιονισμένο γιατί δεν θα πρέπει να περιέχει μεταλλοκατιόντα.

Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

- 1) Άλας αιθυλένο-διαμίνο-τετραοξικού δινατρίου (EDTA).
- 2) Δείκτης Eriochrom Black T.
- 3) Ρυθμιστικό διάλυμα NH_4OH - NH_4Cl .
- 4) Μεταλλικός Zn "p.a" ή $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- 5) Προχοΐδα 25 mL.
- 6) Ποτήρι-ογκομετρική φιάλη 1 λίτρου και κωνική φιάλη 250 mL.

Πορεία τιτλοδότησης

α. Παρασκευή

- 1) Ζυγίζονται 3,7225 g EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), τα οποία έχουν προξηρανθεί στους 60° – 80° C.

- 2) Διαλύονται με αποσταγμένο νερό και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου. Συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή και ανακινούμε το παρασκευασθέν διάλυμα 0,01 M EDTA για ομογενοποίηση.
- 3) Το διάλυμα φυλάσσεται σε πλαστική φιάλη πολυαιθυλενίου.

β. Ογκομέτρηση

- 1) Η τιτλοδότηση του διαλύματος αυτού γίνεται με διάλυση μεταλλικού Zn "p.a.", ποσότητας 0,6538 g σε 1 λίτρο αποσταγμένο νερό.
- 2) Η διάλυση επιτυγχάνεται με αραιό H_2SO_4 "p.a." και παρασκευάζεται έτσι ένα διάλυμα 0,01 M Zn^{2+} ή υπολογίζεται το βάρος του Zn που θα λάβει χώρα στην αντίδραση τιτλοδότηση, έτσι ώστε να καταναλωθούν 20-30 ml 0,01 M EDTA.
- 3) Έτσι σε κωνική φιάλη των 250 mL, φέρονται 25 mL του διαλύματος Zn^{2+} (ZnSO_4 0,01 M), αραιώνουμε μέχρι τα 100 mL.
- 4) Προσθέτουμε 2 mL ρυθμιστικού διαλύματος και 3-5 σταγόνες Erio-T.
- 5) Ογκομετρούμε με 0,01 M EDTA μέχρι αλλαγής του χρώματος από κόκκινο σε μπλε.
- 6) Έστω 25,4 mL κατανάλωση (Π).
- 7) Η θεωρητική κατανάλωση είναι 25 mL του διαλύματος Zn^{2+}

$$\text{Άρα } \Sigma\Delta = \frac{\Theta}{\Pi} = \frac{25}{25,4} = 0,9842$$

Παρατηρήσεις

- 1) Η παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος γίνεται με προσθήκη 142 mL πυκνής NH_4OH σε 17,5 g NH_4Cl και το όλο αραιώνεται με αποσταγμένο νερό στα 250 mL ($\text{pH} \approx 10$).
- 2) 1 ml 0,01 M EDTA συμπλοκοποιεί 0,6538 mg Zn.
- 3) Στην περίπτωση που το διάλυμά μας είναι της μοριακότητας 0,01 M (διάλυση 3,725 g EDTA / L), τότε η ισοδύναμη ποσότητα του Zn που θα περιέχεται εν διάλυση σε 1 λίτρο διαλύματός του θα είναι 0,6538 g/L.
- 4) Το $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ φέρεται στο εμπόριο με διάφορες ονομασίες εκτός από EDTA όπως: Titriplex III, Versene, κομπλεξόνη κ.λ.π.

Προσδιορισμός ασβεστίου

Εργαστηριακή Άσκηση 2η

Σκοπός:

Να είσθε σε θέση να εφαρμόζετε τη συμπλοκομετρική μέθοδο για τον προσδιορισμό των Ca^{2+} .

Απαιτούμενα αντιδραστήρια και όργανα

1. Διάλυμα EDTA 0,01 M.
2. Eriochrom Black T (δείκτης) EBT.
3. Πυκνό διάλυμα NaOH (4M).
4. Κωνική φιάλη 250 mL.
5. Προχοΐδα 25 mL.
6. Σιφώνια 2 mL και 10 mL.

Πορεία ανάλυσης

- 1) Σε κωνική φιάλη των 250 mL φέρονται με σιφώνιο 10 mL δείγματος νερού.
- 2) Αραιώνουμε με αποσταγμένο νερό. Προσθέτουμε δείκτη μουρεξειδίου. Το διάλυμα χρωματίζεται ερυθροϊώδες.
- 3) Προσθέτουμε 2 mL NaOH 4M ($\text{pH} \approx 12$).
- 4) Ογκομετρούμε με 0,01 M EDTA, μέχρι να μεταβληθεί το χρώμα σε κυανοϊώδες (μωβ).

Υπολογισμοί

Έστω ότι η κατανάλωση EDTA 0,01 M είναι 6,1 mL.

Τα 1000 mL EDTA 0,01 M συμπλοκοποιούν 0,4 g Ca^{2+}
6,1 X = 0,00244 g Ca
ή 2,44 mg Ca^{2+}

Στα 10 mL νερού περιέχονται 2,44 mg Ca^{2+}
1000 X ;
X = 244 mg/L

Άρα η περιεκτικότητα του νερού σε ασβέστιο είναι 244 mg/L.

Προσδιορισμός ολικής σκληρότητας του νερού

Εργαστηριακή Άσκηση 3η

Σκοπός:

Να είσθε σε θέση να εφαρμόζετε τις γνώσεις και τις δεξιότητές σας από τη συμπλοκομετρία για να υπολογίζετε την ολική σκληρότητα νερού.

Βασικές γνώσεις

Η αρχή της μεθόδου προσδιορισμού της σκληρότητας των φυσικών νερών στηρίζεται στη συμπλοκομετρία χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα 0,01 M EDTA και κατάλληλους μεταλλικούς δείκτες σε αλκαλικό περιβάλλον.

Επομένως για να προσδιοριστεί η ολική σκληρότητα του νερού αρκεί να βρεθεί η περιεκτικότητα του νερού συνολικά σε ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου.

Η σκληρότητα εκφράζεται διεθνώς σε γαλλικούς και γερμανικούς βαθμούς:

1 γαλλικός βαθμός (F°) εκφράζει 10 mg CaCO_3 / L νερού

1 γερμανικός βαθμός (d°) εκφράζει 10 mg CaO / L νερού

1 $d^\circ = 1,8 F^\circ$

και 1 $F^\circ = 0,56 d^\circ$

Η ολική σκληρότητα διακρίνεται σε μόνιμη και παροδική (ανθρακική).

Η μόνιμη οφείλεται στα χλωριούχα και θειικά άλατα του Ca και Mg, ενώ η ανθρακική στα όξινα ανθρακικά άλατά τους.

Με βάση το βαθμό της σκληρότητας καθορίζονται και οι χρήσεις των φυσικών νερών π.χ. νερά που έχουν ολική σκληρότητα $> 50 F^\circ$ ή ποσότητα $\text{CaCO}_3 > 500 \text{ mg/L}$ δεν θεωρούνται πόσιμα. Επίσης με σκληρό νερό δε γίνεται σωστός καθαρισμός, διαβρώνονται οι μεταλλικές εγκαταστάσεις των βιομηχανιών και δημιουργούνται προβλήματα στις βιομηχανίες τροφίμων.

Απαραίτητα όργανα και αντιδραστήρια

- 1) Κωνική φιάλη των 100 mL.
- 2) προχοΐδα 25 mL.
- 3) Σιφώνιο 10 mL.
- 4) Διάλυμα 0,01 M EDTA.
- 5) Διάλυμα NH_3 .
- 6) Δείκτης Buffer-Tabletten.

Πορεία ανάλυσης

1. Στη κωνική φιάλη των 100 mL φέρονται 10 mL δείγματος νερού και
2. αραιώνονται μέχρι διπλάσιο όγκο περίπου με απιονισμένο νερό.
3. Προσθέτουμε 1 δισκίο δείκτη το οποίο διαλυόμενο χρωματίζει το νερό κίτρινο-καφέ.
4. Στη συνέχεια προσθέτουμε 1 mL NH_4OH και το διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο ($\text{pH} \approx 10$).
5. Τέλος ογκομετρούμε με το 0,01 M EDTA μέχρι το κόκκινο χρώμα να μεταβληθεί σε πράσινο (τελικό σημείο αντίδρασης).

Υπολογισμοί

Έστω ότι η κατανάλωση για τη συμπλοκοποίηση του αθροίσματος των $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ είναι 2,3 mL.

Επειδή η σκληρότητα εκφράζεται σε CaO ή CaCO_3 κάνουμε τη σκέψη:

Τα 1000 mL 0,01 M EDTA συμπλοκοποιούν 0,4 g Ca
2,3 X;

$X = 0,00092 \text{ g Ca}$

Στα 10 mL περιέχονται 0,00092 g Ca
1000 X ;

$X = 0,092 \text{ g Ca ή } 92 \text{ mg Ca}$

Τα 56 μέρη βάρους CaO περιέχουν 40 μ.β. Ca
X; 92

$X = 128 \text{ μ.β. (mg)}$

Άρα 1 d° είναι 10 mg CaO /L H₂O
X; 128

$$X = 12,8 \text{ d}^\circ$$

Αν η σκληρότητα ζητείται να εκφρασθεί σε F° τότε έχουμε :

1 d° αντιστοιχεί σε 1,8 F°
12,8 X ;

$$X = 23,04 \text{ F}^\circ$$

ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οξυμετρία (acidimetry): Ο προσδιορισμός μιας ουσίας με ογκομέτρηση με ένα οξύ

Αλκαλιμετρία (alkalimetry): Ο προσδιορισμός μιας ουσίας με ογκομέτρηση με μια βάση.

Οπισθοογκομέτρηση (back-titration): Ογκομέτρηση της περίσσειας ενός προτύπου διαλύματος που δεν αντέδρασε με το δείγμα στο οποίο προστέθηκε.

Ογκομέτρηση τυφλού (blank titration): Ογκομέτρηση ενός διαλύματος ίδιου με το δείγμα (σε όγκο, οξύτητα, ποσότητα δείκτη κλπ) με εξαίρεση την ουσία που προσδιορίζεται και η οποία έχει παραληφθεί κατά την ετοιμασία του τυφλού.

Συγκριτικό διάλυμα (comparison solution): Ένα διάλυμα που έχει τον ίδιο όγκο και ποσότητα δείκτη καθώς και ανάλογη συγκέντρωση με την ουσία. Αυτό χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του τελικού σημείου στο οποίο το χρώμα (ή άλλη ιδιότητα) του διαλύματος εμφανίζει κάποια αναγνωρίσιμη αλλαγή από το αρχικό.

Συμπλοκομετρία (compleximetry): Ογκομέτρηση μιας ουσίας με ένα αντιδραστήριο με το οποίο σχηματίζει ένα διαλυτό σύμπλοκο.

Ογκομέτρηση ελέγχου (control titration): Ογκομέτρηση γνωστής ποσότητας της ουσίας με το πρότυπο διάλυμα. Γίνεται για τον εντοπισμό και για την εκτίμηση των παραγόντων εκείνων και των ξένων ουσιών πάνω στην ακρίβεια της ογκομέτρησης.

Τελικό σημείο (end- point): Το σημείο σε μια ογκομέτρηση στο οποίο μια ιδιότητα (π.χ. το χρώμα ενός δείκτη) εμφανίζει μια αναγνωρίσιμη αλλαγή. Αυτή λίγο ή πολύ αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο .

Τελικού σημείου ανίχνευση (end point detection): Μπορεί να γίνεται με πολλούς τρόπους όπως π.χ. :

Οπτικό τελικό σημείο (visual end- point): Η πορεία της αντίδρασης εξουδετέρωσης, οξειδοαναγωγής, καταβύθισης, συμπλοκοποίησης, παρακολουθεί-

ται (monitored) από την αλλαγή χρώματος ενός δείκτη που έχει προστεθεί. (Σε κάποιες περιπτώσεις ο τιτλοδότης ή ο αναλύτης έχουν δικό τους χρώμα και δεν έχουν την ανάγκη δείκτη π.χ. KMnO_4).

Αγωγιμομετρικό τελικό σημείο (conductimetric end-point): Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με μέτρηση της αγωγιμότητας (το αντίστροφο της ωμικής αντίστασης) του διαλύματος που ογκομετρείται. Η μέτρηση γίνεται με δύο αδρανή ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα στο διάλυμα. Γίνεται μια γραφική παράσταση (plot) της αγωγιμότητας ως προς τον όγκο του τιτλοδότη. Το τελικό σημείο συνήθως προκύπτει από την τομή των προεκτάσεων στα σημεία καμπής της καμπύλης ογκομέτρησης.

Ισοδύναμο σημείο (equivalence-point): Το σημείο σε μια ογκομέτρηση στο οποίο η ποσότητα του αντιδραστήριου ογκομέτρησης (τιτλοδότη) είναι χημικά ισοδύναμο (αντιδρά πλήρως) με την ποσότητα της ουσίας που ογκομετρείται (αναλύτη). Στοιχειομετρικό τελικό σημείο και θεωρητικό τελικό σημείο είναι ταυτόσημες εκφράσεις.

Μοριακότητα (formality, molarity): Ο αριθμός των mole του αντιδραστήριου (τιτλοδότη) σε ένα λίτρο του διαλύματος. Ο τύπος του να είναι απόλυτα ορισμένος.

Δείκτης οπτικός (indicator visual): Μια ουσία που δείχνει μια οπτική αλλαγή στο ή κοντά στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης. Αυτός στην ιδανική περίπτωση είναι σε πολύ μικρή συγκέντρωση ώστε να μην καταναλώνει αισθητή ποσότητα του αντιδραστήριου όταν περνά στην φάση της αλλαγής του.

Τύποι οπτικών δεικτών (types of visual indicators):

Δείκτης ενός χρώματος: Δείκτης που διαθέτει μόνο ένα χρώμα στην μια πλευρά και κανένα στην άλλη πλευρά της αλλαγής του (π.χ. φαινολοφθαλείνη). Επίσης αυτός που διαθέτει ένα μόνο χρώμα με διαφορετική ένταση και στις δύο πλευρές της αλλαγής του.

Δείκτης δύο χρωμάτων: Δείκτης που διαθέτει δύο διαφορετικά χρώματα καθένα σε μια πλευρά της αλλαγής του.

Δείκτης οξέων-βάσεων: Δείκτης που είναι και ο ίδιος οξύ ή βάση και ο οποίος αλλάζει χρώμα κατά την εξουδετέρωση με βάση ή οξύ στο ή περί το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

Δείκτης μεταλλοχρωμικός (metallochromic indicator): Δείκτης που είναι και ο ίδιος ένα συμπλοκοποιό αντιδραστήριο και διαθέτει μια αλλαγή χρώματος όταν αντιδρά με ιόντα μετάλλων ή αποσπάται από το σύμπλοκο με αυτά στο ή περί το ισοδύναμο σημείο μιας ογκομέτρησης συμπλοκοποίησης ή καταβύθισης.

Δείκτης μίκτος (mixed indicator): Μίγμα από δείκτες της ίδιας δράσης επιλεγμένους έτσι ώστε τα πεδία αλλαγής τους να είναι κοντινά και το μίγμα αυτό των δεικτών να έχει μια πολύ πιο σαφή και ευδιάκριτη αλλαγή στο χρώμα, από εκείνη καθενός ξεχωριστά.

Δείκτης καλυπτόμενος (screened indicator): Μίγμα ενός δείκτου με μια κατάλληλη, αδιάφορη, χρωστική ουσία επιλεγμένη έτσι ώστε να καλύπτει (screen out) ανεπιθύμητα μέρη του ορατού φάσματος καθιστώντας την αλλαγή χρώματος χαρακτηριστική (π.χ. ηλιανθίνη με ινδικό)

Παράγων επικάλυψης (masking agent): Ουσία που αποτρέπει μια αντίδραση ξένης ή ξένων ουσιών η οποία παρεμποδίζει την ογκομέτρηση, μετατρέποντάς την σε διαλυτό σύμπλοκο ή άλλη αδρανή μορφή.

Προτυποποίηση (standardization): Η διαδικασία του προσδιορισμού της συγκέντρωσης μιας ενεργού ουσίας σε ένα διάλυμα. Επίσης ο προσδιορισμός της ικανότητας για αντίδραση, ποσοτικά, ενός διαλύματος με κάποια ουσία, συνήθως με ογκομέτρηση μιας γνωστής ποσότητας της ουσίας η οποία είναι καθαρή.

Πρότυπο διάλυμα (standard solution): Ένα διάλυμα που έχει συγκέντρωση γνωστή με ακρίβεια ή έχει ακριβώς γνωστό τίτλο.

Πρωτογενές πρότυπο διάλυμα. (primary standard solution): Ένα πρότυπο διάλυμα που παρασκευάστηκε από μια πρωτογενή πρότυπη ουσία, του οποίου η συγκέντρωση είναι γνωστή από την μάζα αυτής της ουσίας σε ένα γνωστό όγκο (ή μάζα) του διαλύματος.

(π.χ. διάλυμα Na_2CO_3 0,1 M)

Δευτερογενές πρότυπο διάλυμα (secondary standard solution): Ένα διάλυμα του οποίου η συγκέντρωση ή ο τίτλος έχουν ληφθεί με προτυποποίηση ή παρασκευάστηκε από μια γνωστή μάζα μιας δευτερογενούς πρότυπης ουσίας. (π.χ. διάλυμα NaOH).

Πρότυπη ουσία (standard substance)

Πρωτογενές πρότυπο (primary standard): Ουσία υψηλής καθαρότητας η οποία με στοιχειομετρική αντίδραση χρησιμοποιείται για την εύρεση της αντιδραστικής ικανότητας ενός διαλύματος ογκομέτρησης. Επίσης η ίδια με ζύγιση και διάλυση δίνει ένα διάλυμα γνωστής με ακρίβεια συγκέντρωσης.

Δευτερογενές πρότυπο (secondary standard): Μια ουσία που χρησιμοποιείται για προτυποποίηση, της οποίας όμως το περιεχόμενο στη δραστική ουσία έχει βρεθεί με σύγκριση με ένα πρωτογενές πρότυπο.

Τιτλοδότης (titrant): Το διάλυμα που περιέχει την δραστική ουσία με την οποία γίνεται η ογκομέτρηση.

Ογκομέτρηση (titration): Η διαδικασία προσδιορισμού μιας ουσίας Α με προσθήκη διαδοχικών ποσοτήτων (πάντα με μορφή πρότυπου διαλύματος) μιας ουσίας Β με την παρουσία μέσων που αναγνωρίζουν το σημείο στο οποίο όλη η ποσότητα της Α έχει αντιδράσει. Έτσι η ποσότητα της Α βρίσκεται από τη γνωστή ποσότητα της Β που προστέθηκε μέχρι αυτό το σημείο, με την προϋπόθεση ότι η αναλογία αντίδρασης των Α και Β είναι γνωστή.

Ογκομέτρηση έμμεση (indirect titration): Ογκομέτρηση κατά την οποία η ουσία που προσδιορίζεται δεν αντιδρά άμεσα με τον τιτλοδότη, αλλά αντιδρά έμμεσα μέσω ενός προϊόντος που σχηματίζει με ένα αντιδραστήριο και με κάποια στοιχειομετρική αντίδραση.

Ιωδιμετρική ογκομέτρηση (iodimetric titration): Ογκομέτρηση του ή με ιώδιο (I_2 ή I_3^-). Ορισμένοι διακρίνουν την *ιωδιομετρία* που είναι ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα ιωδίου για άμεσο προσδιορισμό αναγωγικών ουσιών και την *ιωδομετρία* όπου προσδιορίζονται οξειδωτικά σώματα που οξειδώνουν I^- προς I_2 το οποίο στη συνέχεια ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου. Η IUPAC συνιστά μόνο τον πρώτο ενιαίο όρο.

Τίτλος (titre or titer): Η ικανότητα για αντίδραση ενός προτύπου διαλύματος συνήθως εκπεφρασμένη σε μάζα (π.χ. mg) της ουσίας που προσδιορίζεται ανά mL του προτύπου διαλύματος.

Ογκομετρική ανάλυση.

ΛΥΜΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ.

1. Πως θα παρασκευάσετε 500 mL διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl, 0,10 M από διάλυμα του ίδιου συγκέντρωσης 0,25 M.

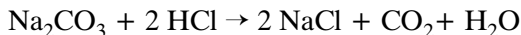
Υπολογισμοί.

Από την σχέση $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, που εξασφαλίζει ίσο αριθμό των mole του διαλυμένου σώματος πριν (1) και μετά (2) την αραιώση, υπολογίζονται τα mL του πυκνού διαλύματος που χρειάζονται.

Έτσι είναι: $0,25 \cdot V_1 = 0,10 \cdot 500 \rightarrow V_1 = 200 \text{ mL}$.

Άρα θα ληφθούν με σιφώνιο 200 mL (2·100 mL) από το πυκνό διάλυμα, θα μεταφερθούν σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL και θα αραιωθούν με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.

2. Για την παρασκευή ενός προτύπου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl, ποσότητα ανθρακικού νατρίου, Na_2CO_3 , ίση με 0,1876 g διαλύεται σε απιονισμένο νερό. Το διάλυμα που προκύπτει ογκομετρείται με το διάλυμα του HCl, παρουσία ως δείκτη ηλιανθίνης. Τότε η αντίδραση κατά την ογκομέτρηση είναι:



Αν καταναλώθηκαν 37,86 mL από το διάλυμα του οξέος, ποια είναι η συγκέντρωσή του σε mol/L

Υπολογισμοί.

Ο αριθμός των mole του ανθρακικού νατρίου είναι $0,1876 \text{ g} / 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0018 \text{ mol}$.

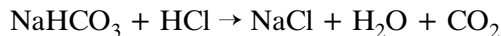
Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι τα mole του HCl θα είναι $2 \cdot 0,0018 = 0,0036$.

Τότε η συγκέντρωση ($C = n / V$) του διαλύματος του οξέος είναι $0,0036 \text{ mol} / 0,03786 = 0,095 \text{ M}$

3. Το παραπάνω πρότυπο διάλυμα του HCl 0,095 M χρησιμοποιείται για την εύρεση της καθαρότητας ενός δείγματος όξινου ανθρακικού νατρίου, NaHCO_3 . Έτσι ένα δείγμα από αυτό βάρους 0,4671 g διαλύεται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα ογκομετρείται με το διάλυμα του οξέος με δείκτη ηλιανθίνη. Απαιτούνται έτσι 40,72 mL από το διάλυμα του οξέος. Υπολογίστε την καθαρότητα του δείγματος του όξινου ανθρακικού νατρίου.

Υπολογισμοί.

Η αντίδραση που θα γίνει είναι η:



Δηλαδή η αναλογία mole με την οποία αυτά αντιδρούν είναι 1: 1 Τα mole του HCl που καταναλώθηκαν είναι $n = C \cdot V = 0,095 \cdot 0,04072 = 0,0039 \text{ mol}$ όσα και τα mole του NaHCO_3 .

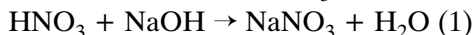
Άρα η μάζα του καθαρού άλατος είναι $m = 0,0039 \text{ mol} \cdot 84 \text{ g/mol} = 0,3249 \text{ g}$.

Τότε η καθαρότητα του άλατος είναι $(0,3249 / 0,4671) \cdot 100 = 69,57 \%$

4. Γίνεται κατεργασία ενός δείγματος ακάθαρτου ανθρακικού ασβεστίου, CaCO_3 , βάρους 0,50 g με περίσσεια διαλύματος νιτρικού οξέος, HNO_3 0,09 M. Προστέθηκαν έτσι 50,00 mL από το διάλυμα αυτό. Η περίσσεια του HNO_3 οπισθοτιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH 0,11 M. Καταναλώνονται έτσι 4,25 mL από αυτό. Υπολογίστε την καθαρότητα του δείγματος του CaCO_3 .

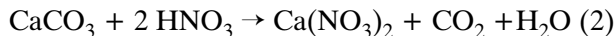
Υπολογισμοί.

Υπολογίζονται αρχικά τα mole του HNO_3 τα οποία περίσσεψαν. Είναι:



Δηλαδή τα HNO_3 και NaOH αντιδρούν με αναλογία 1:1. Τα mole του NaOH είναι $0,11 \cdot 0,00425 = 0,00047 \text{ mol}$. Αυτά είναι και τα mole του HNO_3 που περίσσεψαν.

Αρχικά είχαν προστεθεί $0,09 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0045 \text{ mol}$. Συνεπώς για την αντίδραση



χρησιμοποιήθηκαν $0,0045 - 0,00047 = 0,00403 \text{ mol}$ HNO_3 . Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι αυτά αντιδρούν με $0,00403/2 = 0,002 \text{ mol}$ CaCO_3 ή $0,002 \cdot 100 = 0,2 \text{ g}$.

Άρα η καθαρότητα του δείγματος είναι $(0,2/0,5) \cdot 100 = 40 \%$

5. Για την παρασκευή προτύπου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, KMnO_4 ζυγίζονται 0,4242 g οξαλικού νατρίου, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και διαλύονται σε απιονισμένο νερό. Το διάλυμα οξινίζεται με θειικό οξύ, H_2SO_4 και ογκομετρείται με το διάλυμα του KMnO_4 μέχρις ότου εμφανιστεί ανοικτό κόκκινο χρώμα. Η αντίδραση είναι η:



Καταναλώνονται έτσι 86,62 mL από το διάλυμα του KMnO_4 . Υπολογίστε την συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος του υπερμαγγανικού καλίου.

Υπολογισμοί.

Τα mole του οξαλικού νατρίου είναι $0,4242 \text{ g} / 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0032 \text{ mol}$
Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι αυτά αντιδρούν με $0,0032 \cdot 2/5 = 0,0013 \text{ mol KMnO}_4$. Συνεπώς η συγκέντρωση του διαλύματος αυτού είναι $0,0013 / 0,08662 = 0,015 \text{ M}$

6. Για την παρασκευή ενός προτύπου διαλύματος EDTA, παρασκευάζεται αρχικά ένα διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου, CaCl_2 . Έτσι ζυγίζονται ακριβώς 1,11 g από αυτό διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αυτό αραιώνεται σε 1,0 L. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνονται 25,0 mL και ογκομετρούνται με το διάλυμα του EDTA παρουσία κατάλληλου δείκτη, οπότε καταναλώνονται 30,0 mL από αυτό. Γνωρίζοντας ότι το EDTA αντιδρά με το Ca^{2+} με αναλογία mole 1:1, όπως άλλωστε με τα περισσότερα κατιόντα, υπολογίστε:

- α) την συγκέντρωση του διαλύματος του CaCl_2
- β) την συγκέντρωση του διαλύματος του EDTA.
- γ) τον τίτλο του διαλύματος του EDTA εκφρασμένο σε mg CaCO_3 / mL

Υπολογισμοί.

- α) Τα mole του CaCl_2 είναι $1,11 \text{ g} / 111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1 \text{ mol}$
Άρα η συγκέντρωση του διαλύματος αυτού είναι $0,1 / 1,0 = 0,1 \text{ M}$
 - β) Στα 25,0 mL του διαλύματος αυτού περιέχονται $0,1 \cdot 0,025 = 0,0025 \text{ mol CaCl}_2$. Αυτά μια και αντιδρούν με αναλογία 1:1 με το EDTA θα καταναλώνουν 0,0025 mol από αυτό.
Άρα η συγκέντρωση του διαλύματος είναι $0,0025 / 0,030 = 0,083 \text{ M}$
 - γ) Το 1,0 mL του διαλύματος αυτού του EDTA θα περιέχει $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol EDTA}$. Αυτά θα αντιδρούν με $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ca}^{2+}$ άρα και CaCO_3 ή με $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 100 \text{ g/mol} \cdot 1000 \text{ mg/g} = 8,3 \text{ mg CaCO}_3$. Συνεπώς ο τίτλος του διαλύματος του EDTA είναι 8,3 mg CaCO_3 /mL.
7. Αν για την ογκομέτρηση 0,2461 g χλωριούχου νατρίου, NaCl , απαιτούνται 35,34 mL διαλύματος νιτρικού αργύρου, AgNO_3 , υπολογίστε:

- α) τον τίτλο του διαλύματος του νιτρικού αργύρου σε mg NaCl/ L
β) την συγκέντρωση του ίδιου διαλύματος σε mol/L

Υπολογισμοί.

α) Ο τίτλος προκύπτει απευθείας από τα δεδομένα. Έτσι είναι ο τίτλος ως προς NaCl ίσος με

$$246,1 \text{ mg} / 35,34 \text{ mL} = 6,96 \text{ mg/mL}$$

β) Τα 0,2461 g NaCl είναι $0,2461 \text{ g} / 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0042 \text{ mol}$. Επειδή η αναλογία με την οποία το NaCl αντιδρά με τον AgNO_3 είναι 1;1, τόσα είναι και τα mole του AgNO_3 . Αυτά περιέχονται σε 35,34 mL. Τότε η συγκέντρωση του διαλύματος είναι $0,0042 \text{ mol} / 0,03534 \text{ L} = 0,12 \text{ M}$

Ερωτήσεις - Προβλήματα

- Ένα διάλυμα το οποίο παρασκευάζεται έτσι ώστε να περιέχει όλα τα κύρια συστατικά ενός δείγματος πλην εκείνου το οποίο θα προσδιοριστεί λέγεται:
α) πρότυπο β) τυφλό γ) αραιό δ) ογκομετρούμενο [β]
- Στην περιγραφή μιας ανάλυσης αναφέρεται..«το δείγμα διαλύεται σε 50 mL απιονισμένο νερό και το διάλυμα στην συνέχεια αραιώνεται στα 250 mL...». Σε ποια από τις δύο μετρήσεις απαιτείται ακρίβεια; Ποια όργανα θα χρησιμοποιούσατε αντίστοιχα;
- Μια αντίδραση οξέων -βάσεων αποτελεί την βάση μιας ογκομετρικής μεθόδου:
α) συμπλοκομετρίας β) οξειδιομετρίας
γ) οξυμετρίας δ) καταβυθίσεων [γ]
- 1mL διαλύματος 0,02 M KMnO_4 πόσα mg Fe^{2+} μπορούν να οξειδώσουν παρουσία θειϊκού οξέος; Το αριθμητικό αυτό αποτέλεσμα αυτό λέγεται και του διαλύματος του KMnO_4
- Στην οξυμετρία στην προχοΐδα θα εισαχθεί ένα διάλυμα που είναι:
α) πρότυπο διάλυμα βάσης β) πρότυπο διάλυμα οξέος
γ) διάλυμα οξέος 1,0 M δ) ένα αλκαλικό διάλυμα που αντιδρά με ένα οξύ [β]
- Το ισοδύναμο σημείο μιας αντίδρασης βρίσκεται με υπολογισμούς μέσα από την χημική αντίδραση ή προσδιορίζεται πειραματικά με την ογκομέτρηση;
- Όταν ογκομετρώνται 50 mL διαλύματος HCl 0,1 M με διάλυμα NaOH 0,2 M το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί σε προσθήκη:
α) 50 mL β) 25 mL γ) 1 mL δ) 100 mL [β]
- Ο τίτλος ενός διαλύματος νιτρικού αργύρου, AgNO_3 , είναι 22,7 mg Cl^- / mL. Ποια είναι η μοριακότητα του διαλύματος του AgNO_3 ; [0,64 M]

9. Το τελικό σημείο μιας ογκομέτρησης προσδιορίζεται:
α) με υπολογισμό β) πειραματικά με την βοήθεια των δεικτών
γ) όπως και το ισοδύναμο σημείο δ) με βιβλιογραφικά δεδομένα [β]
10. Το διάλυμα του καυστικού νατρίου έχει την ιδιότητα να απορροφά από τον ατμοσφαιρικό αέρα το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 . Θα μπορούσατε λοιπόν να παρασκευάσετε με αυτό ένα πρωτογενές πρότυπο διάλυμα; Αν η συγκέντρωσή του προσδιοριστεί με ένα άλλο πρότυπο διάλυμα τότε το διάλυμα αυτό του NaOH θα είναι ένα πρότυπο.
11. Οι δείκτες είναι ενώσεις οι οποίες αλλάζουν χρώμα όταν :
α) τελειώσει η αντίδραση
β) όταν αλλάζει το pH του διαλύματος
γ) όταν αντιδράσει όλη η ποσότητα της ουσίας που προσδιορίζεται και υπάρξει και μια ελάχιστη περίσσεια του αντιδραστήριου
δ) όταν εμφανιστεί η πρώτη ποσότητα του προϊόντος [γ]
12. Έχετε ήδη γνωρίσει το σταθμικό προσδιορισμό του ασβεστίου με καταβύθιση σαν οξαλικό ασβέστιο και ζύγιση του ίζηματος μετά από πύρωση ως CaO . Είναι όμως δυνατό το ίζημα του οξαλικού ασβεστίου να διαλυθεί μεθειϊκό οξύ και τα οξαλικά ιόντα να προσδιοριστούν ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Από αυτά υπολογίζεται η ποσότητα του ασβεστίου. Θα χαρακτηρίζατε την μέθοδο αυτή προσδιορισμού του ασβεστίου ως:
α) άμεση ογκομέτρηση β) επανογκομέτρηση ή οπισθογκομέτρηση
γ) έμμεση ογκομέτρηση γ) σταθμική μέθοδο.
13. Γνωρίζετε ότι ένα διάλυμα περιέχει το πολύ 1 g HCl ανά λίτρο. Αν σε 100 mL αυτού θέλετε να προσθέσετε 10% περίσσεια διαλύματος NaOH 0,1 M πόσα mL από αυτό θα προσθέτατε; [περίπου 30 mL έναντι 27 mL που είναι η θεωρητική τιμή ...]

Υπολογιστικές Ασκήσεις

1. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 225 mL διαλύματος HCl , 0,1068 M, ώστε να προκύψει διάλυμα μοριακότητας 0,1000M; [15,3mL]
2. Ζυγίστηκαν 0,23 g Na_2CO_3 και καταναλώθηκαν 46 mL HCl 0,1 M. Ποιος είναι ο Σ.Δ. του προτύπου διαλύματος του HCl ; (δείκτης ηλιανθίνης). [1,095]
3. Για την εξουδετέρωση 25 mL διαλύματος NaOH καταναλώθηκαν 12,6 mL 0,1 M HCl Σ.Δ. = 0,9853. Ποιά είναι η επί τοις % w/v περιεκτικότητα του διαλύματος σε NaOH ; [0,12% w/v]
4. 3,5 g δείγματος σόδας εμπορίου διαλύονται σε 250 mL νερό και 25 mL του διαλύματος αυτού ογκομετρούνται με 0,1 M HCl . Η κατανάλωση του οξέως, παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, είναι 25 mL. Ποια είναι η % w/w καθαρότητα της σόδας σε Na_2CO_3 ; [75,7%]
5. 2,015 g Na_2CO_3 διαλύονται σε 100 mL νερό. 25 mL του διαλύματος ογκομετρούνται, παρουσία δείκτη ηλιανθίνης και η κατανάλωση διαλύματος HCl είναι 25,3 mL. Ζητείται η μοριακότητα του διαλύματος του οξέος. [0,38M]
6. Διατίθεται διάλυμα πυκνού HCl $C = 37\%$ w/w και $\rho = 1,19\text{g/mL}$. Πόσα mL διαλύματος θα λάβετε, ώστε να παρασκευάσετε 500mL 0,1M διάλυμα HCl . [4,15mL]
7. 25 mL διαλύματος μίγματος $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ εξουδετερώνονται πλήρως με 24,8 mL 0,1 M HCl παρουσία δείκτη ηλιανθίνης. Σε άλλα 25 mL του διαλύματος του μίγματος προστέθηκαν 12,2 mL NaOH 0,1 M και περίσσεια διαλύματος BaCl_2 . Το διάλυμα που προέκυψε ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα 0,1 M HCl και καταναλώθηκαν 8 mL αυτού. Ποια είναι η % w/v συγκέντρωση του διαλύματος σε Na_2CO_3 και NaHCO_3 ; [0,436% NaHCO_3 και 0,14%]
8. Πόσα mL διαλύματος 1 M HCl πρέπει να προστεθούν σε 500 mL διαλύματος 0,0948 M, ώστε να προκύψει διάλυμα 0,1 M (Σ.Δ = 1,000). [2,19mL]

9. 20 mL διαλύματος όξινου φθαλικού καλίου περιεκτικότητας 2,1% w/v εξουδετερώθηκαν πλήρως με 20,5 mL διαλύματος NaOH παρουσία φαινολοφθαλεΐνης. Ζητείται: α) Η μοριακότητα του διαλύματος της βάσης και β) Ο Σ.Δ. αυτού. [0,114 Σ.Δ. = 1,00]
10. Ένα δείγμα μάζας 0,5 g που περιέχει Na_2CO_3 και αδρανείς προσμίξεις αναλύεται ογκομετρικά. Στο δείγμα προστίθενται 50 mL 0,1 M HCl (σε περίσσεια). Το διάλυμα θερμαίνεται ελαφρώς για την απομάκρυνση του παραγόμενου CO_2 . Στη συνέχεια επανογκομετρείται η περίσσεια του οξέος με διάλυμα 0,1 M NaOH, οπότε η κατανάλωση είναι 5,6 mL. Ποιες είναι οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα και ποια η % w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε Na_2CO_3 ; [47,06]
11. Ποια είναι η % περιεκτικότητα σε σίδηρο ενός σιδηρομεταλλεύματος μάζας 0,5g, το οποίο μετά τη διαλυτοποίησή του και την αναγωγή του σιδήρου σε δισθενή απαιτεί για την οξειδωσή του 37,3 mL 0,02 M KMnO_4 [41,8%]
12. 2 mL διαλύματος H_2O_2 αναμίχθηκαν με αραιό H_2SO_4 και καταναλώθηκαν για την πλήρη οξειδωσή τους 35,3 mL 0,02M KMnO_4 (Σ.Δ. = 1). Ποια η % w/w περιεκτικότητα του διαλύματος σε H_2O_2 αν η πυκνότητα αυτού είναι $\rho = 1,010 \text{ g/mL}$; Επίσης να υπολογίσετε πόσων όγκων είναι το διάλυμα. [2,97%, 9,9 όγκων]
13. Για την οξειδωσή 27,3 mL 0,02 M KMnO_4 (Σ.Δ. = 0,987) απαιτούνται 10 mL διαλύματος οξαλικού οξέος. Πόσο τοις % w/v άνυδρο οξαλικό οξύ περιέχει το διάλυμα; [1,2%]
14. 50 mL διαλύματος που περιέχει Fe^{2+} και Fe^{3+} απαιτούν για την ογκομέτρησή τους 15,1 mL διαλύματος KMnO_4 . Άλλα 50 mL από το ίδιο διάλυμα ανάγονται με Zn παρουσία οξέος, οπότε ακολούθως για την πλήρη οξειδωσή τους απαιτούνται 24 mL του 0,02 M KMnO_4 . Ποια είναι η ανάλτρο περιεκτικότητα του διαλύματος σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο; [1,7 g/L Fe^{2+} & 1 g/L Fe^{3+}]
15. 25 mL διαλύματος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ που περιέχει 7 g άλατος σε 250 mL, οξινίζονται με αραιό H_2SO_4 και ογκομετρούνται με διάλυμα KMnO_4 . Απαιτούνται 20,5 mL του διαλύματος αυτού για την πλήρη οξειδωση του

- Fe^{2+} . Να υπολογίσετε τη μοριακότητα του διαλύματος του KMnO_4 [0,0246 M].
16. Ένα διάλυμα περιέχει 1,27g I_2 στα 100 mL. Πόσα g από τις κατωτέρω αναγωγικές ουσίες μπορούν να οξειδώσουν τα 10 mL του διαλύματος αυτού; α) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, β) H_2S και γ) SO_2 . [α) 1,58g β) 0,34g γ) 0,64g]
17. 0,4 g δείγματος ορυκτού του χαλκού κατεργάζεται με διάλυμα οξέος. Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται περίσσεια KI και το I_2 που ελευθερώνεται ογκομετρείται με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M. Απαιτούνται έτσι 12mL διαλύματος. Να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του χαλκού στο δείγμα. [10%]
18. 100 mL διαλύματος NaHSO_3 με $\rho = 1,355 \text{ g/mL}$ αραιώνονται με νερό μέχρι τελικό όγκο 1000 mL. 50 mL από το διάλυμα αντιδρούν πλήρως με 34,7 mL διαλύματος I_2 0,1M. Ποια είναι η % w/w περιεκτικότητα του διαλύματος σε NaHSO_3 ; [5,33% w/w]
19. Ποιος όγκος 0,1 M διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ θα απαιτηθεί για να αποχρωματίσει 10 mL ιωδίου 3% w/v; Ποιος όγκος επίσης θα απαιτηθεί για να αποχρωματίσει 10 mL του ίδιου διαλύματος στο οποίο έχουν προστεθεί 0,499 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, αν ληφθεί υπόψη ότι το διάλυμα του I_2 περιέχει KI; [24 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 64 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]
20. Σε δείγμα 100 mL νερού και για τον προσδιορισμό Cl^- καταναλώθηκαν 4,6 mL 0,1 M AgNO_3 ($\Sigma.\Delta = 0,9874$). Να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του νερού σε χλωριούχα σε mg/L. [161,2 ppm = 161,2 mg/L]
21. Πόσο τοις % w/v περιέχει διάλυμα NaCl , αν για 20 mL από το διάλυμα αυτό καταναλώθηκαν 17 mL διαλύματος AgNO_3 0,1 M ($\Sigma.\Delta. = 1,0230$) μέχρι εμφανίσεως κεραμιδί χρώματος. [0,51% w/v]
22. Ζυγίζονται 0,1753 g NaCl "p.a." και διαλύονται. Ογκομετρούνται μέχρι πλήρους αντίδρασης με 31 mL 0,1 M AgNO_3 . Ποιος είναι ο $\Sigma.\Delta.$ του διαλύματος που έχει παρασκευασθεί; [$\Sigma.\Delta. = 1,033$]
23. 0,5 g οδοντιατρικού κράματος μετά τη διαλυτοποίηση ογκομετρείται με διάλυμα KSCN (3 g / 100 mL διαλύματος) και καταναλώνονται 10,5 mL. Ποια είναι η περιεκτικότητα του κράματος σε άργυρο; [70,1%]

24. 2 mL 0,01 M EDTA πόσα mg Ca^{2+} συμπλοκοποιεί; [0,8 mg]
25. Ένα δείγμα νερού περιέχει μόνο κατιόντα Ca^{2+} , ποια θα είναι η συγκέντρωση του νερού σε ασβέστιο (mg / L) αν η ολική σκληρότητα του νερού είναι 15,5d°. [111ppm]
26. Για τον προσδιορισμό της ολικής σκληρότητας σε $\text{pH} \approx 10$ καταναλώθηκαν 5,8 mL 0,01 M EDTA για την συμπλοκοποίηση του συνόλου των $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ σε 10 mL δείγματος νερού. Ποια είναι η σκληρότητα σε F° και d° . [58 F° και 32,5 d°]