

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Ογκομετρική Ανάλυση

Ογκομετρική Ανάλυση

Ογκομετρική ανάλυση ή ογκομέτρηση ονομάζεται η διαδικασία εύρεσης της συγκέντρωσης ενός διαλύματος υπολογίζοντας τον όγκο διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης που απαιτείται για να αντιδράσει με το διάλυμα της άγνωστης συγκέντρωσης.

Η μέτρηση του όγκου γίνεται με προχοΐδα.

Για να πραγματοποιηθεί η ογκομέτρηση χρειάζεται απαραίτητα ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Τα διαλύματα αυτά ονομάζονται πρότυπα διαλύματα.

- Δηλαδή στην ογκομετρική ανάλυση προσδιορίζεται ποσοτικά μια ουσία με μέτρηση του όγκου του διαλύματος ενός αντιδραστηρίου γνωστής συγκέντρωσης που απαιτείται, για να αντιδράσει ποσοτικά με γνωστό όγκο διαλύματος της ουσίας .

Ισοδύναμο σημείο

- Είναι το σημείο εκείνο της αντίδρασης στο οποίο η ποσότητα του προστιθέμενου διαλύματος είναι χημικά ισοδύναμη προς την ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας στο δείγμα.
- Το ισοδύναμο σημείο είναι ένα θεωρητικό σημείο και δεν μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί πειραματικά, ιδιαίτερα αν ο προσδιορισμός γίνεται με δείκτες.

Τελικό σημείο

- είναι το σημείο της αντίδρασης στο οποίο θεωρείται ότι έχει περατωθεί η ογκομέτρηση και το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί πειραματικά από κάποια αλλαγή στις φυσικές ή χημικές ιδιότητες του διαλύματος (πχ αλλαγή χρώματος, σχηματισμός ιζήματος κλπ).
- Στην πράξη πολλές χημικές ουσίες δεν ευνοούν την εμφάνιση τέτοιων μακροσκοπικών αλλαγών. Στις περιπτώσεις αυτές προστίθεται μια τρίτη ουσία που αντιδρά μόνο όταν η κύρια αντίδραση έχει ολοκληρωθεί.
- Τέτοιες ουσίες λέγονται δείκτες και προκαλούν την εμφάνιση ή την εξαφάνιση χρώματος, την αλλαγή από ένα χρώμα σε άλλο ή την εμφάνιση ή εξαφάνιση της θολότητας του διαλύματος.
- Σφάλμα της ογκομέτρησης είναι η διαφορά μεταξύ τελικού και ισοδύναμου σημείου.

Ταξινόμηση των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσης

- ❖ Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης.
- ❖ Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις.
- ❖ Ογκομετρήσεις καθιζήσεως (σχηματισμός ιζήματος).
- ❖ Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις (σχηματισμός συμπλοκών ενώσεων π.χ. Ca^{2+} με EDTA)

Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

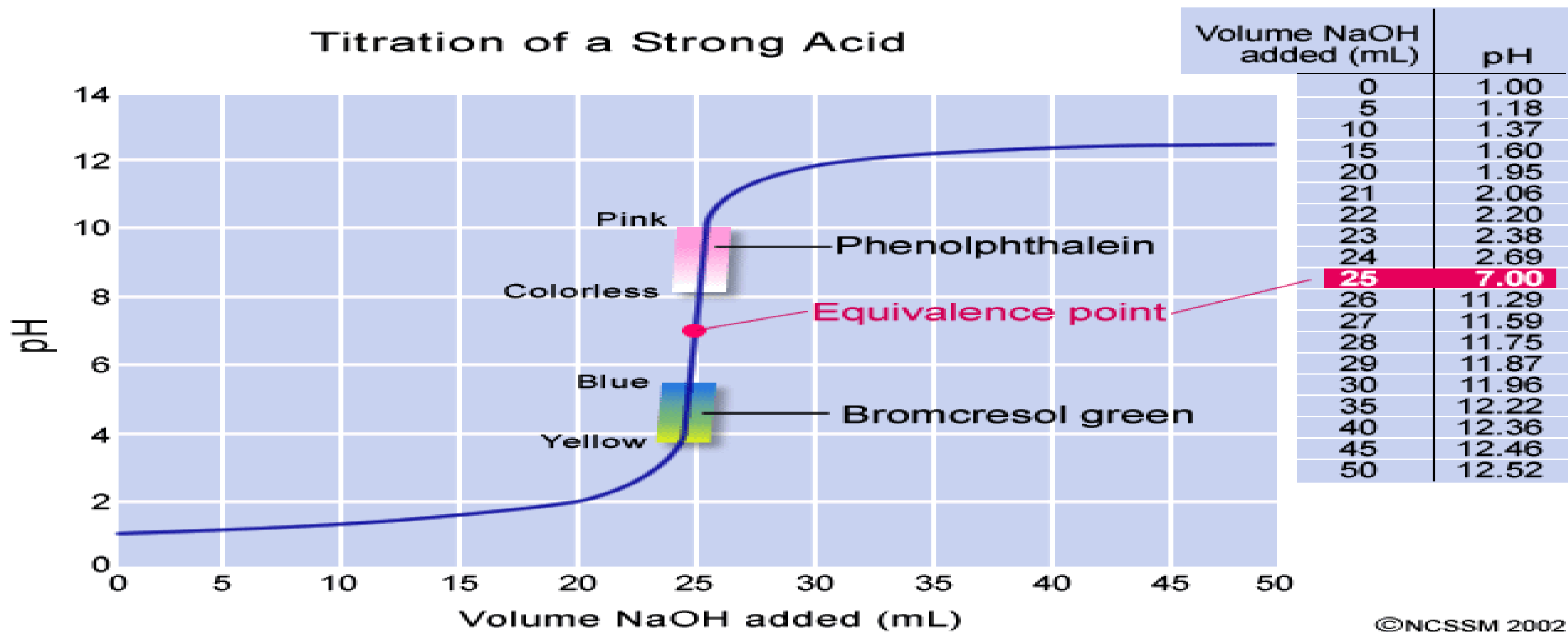
Οξυμετρία-Αλκαλιμετρία

- **Οξυμετρία** είναι ο κλάδος της ογκομέτρησης που περιλαμβάνει προσδιορισμό συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος.
- **Αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης.
- Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



- Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς. Αν παραστήσουμε γραφικά τη τιμή του pH του αγνώστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα pH-μετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου πρότυπου διαλύματος, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.

Titration of a Strong Acid



Τιτλοδότηση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση. Εδώ η τιτλοδότηση γίνεται με τη βοήθεια pH-μέτρου, οπότε μπορεί να υπάρξει μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου ($\text{pH} = 7,0$). Αντίθετα, αν χρησιμοποιηθούν δείκτες, θα προσδιοριστεί ως ισοδυναμία ένα σημείο όπου το pH είναι περίπου 5 (αν ο δείκτης είναι το πράσινο της βρωμοκρεσόλης) ή περίπου 9 (αν ο δείκτης είναι η φαινολοφθαλείνη). Προσέξτε τον πίνακα δεξιά όπου παραθέτονται για κάθε προσθήκη συγκεκριμένου όγκου βάσης (NaOH) οι αντίστοιχες τιμές pH.

Στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης ισχύει η σχέση:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

Αλκαλιμετρία

**Προσδιορισμός οξικού οξέος
στο ξύδι**

Αντιδραστήρια-Σκεύη

1. Πρότυπο διάλυμα NaOH κανονικότητας 1 N (1M)
2. Διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης συγκέντρωσης 0,5 % σε 50 % (v/v) αιθανόλη
3. Προχοΐδα των 50 mL
4. Κωνικές φιάλες των 250 mL
5. Σιφώνιο των 10 mL

Εκτέλεση προσδιορισμού

- 1. Σε κωνική φιάλη των 250 mL φέρονται:**
 - 10 mL ξυδιού
 - 80-90 mL απεσταγμένου νερού και
 - 3-4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και
- 2. Το μίγμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH, το οποίο βρίσκεται ήδη στη προχοΐδα με προσθήκη στάγδην (σταγόνα-σταγόνα), μέχρι το διάλυμα να πάρει ρόδινο χρώμα.**
- 3. Η ανάλυση επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές.**

Υπολογίζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης με βάση τη σχέση

$$N_{\beta} V_{\beta} = N_{\xi} V_{\xi}$$

όπου στην προκειμένη περίπτωση δύο ενώσεις που αλληλοεξουδετερώνονται είναι ισοδύναμες .

Συγκεκριμένα έχουμε:

$$N_{\beta} V_{\beta} = N_{\xi} V_{\xi} \rightarrow C_{\beta} V_{\beta} = C_{\xi} V_{\xi}$$

όπου C_{β} , C_{ξ} σε M ενώ $N_{\beta} = C_{\beta}$ και $N_{\xi} = C_{\xi}$

$$C_{\beta} V_{\beta} = C_{\xi} V_{\xi} \rightarrow C_{\xi} = \frac{C_{\beta} V_{\beta}}{V_{\xi}} = \frac{1 \cdot V_{\beta}}{10} = \frac{V_{\beta}}{10} \text{ M} \rightarrow C_{\xi} = \frac{V_{\beta}}{100} \cdot 60 \% \text{ w/v}$$

$$\rightarrow C_{\xi} = 0,6 \cdot V_{\beta} \% \text{ w/v}$$

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- Ο όρος σκληρότητα αναφέρεται στο σύνολο των αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου, με ιόντα χλωρίου, θειικά, ανθρακικά και υδρογονανθρακικά.
- Ανάλογα με τη φύση των αλάτων αυτών η σκληρότητα διακρίνεται σε:
 - παροδική σκληρότητα: οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία των υδρογονανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$).
 - μόνιμη σκληρότητα: οφείλεται στην παρουσία ευδιάλυτων αλάτων του Ca και Mg, κυρίως θεικών αλάτων, αλλά και σε μικρότερο βαθμό χλωριούχων αλάτων, νιτρικών αλάτων κλπ. που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με βρασμό.
 - ολική σκληρότητα: ονομάζεται το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας του νερού.

Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

Οξυμετρία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΟΔΙΚΗΣ
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- Η σκληρότητα του νερού εκφράζεται σε βαθμούς σκληρότητας.

- Μονάδες μέτρησης:

Γερμανικοί βαθμοί (°D), 1 °D = 1 mg CaO / 100 ml νερού

Γαλλικοί βαθμοί (°F), 1 °F = 1 mg CaCO₃ / 100 ml νερού

Αμερικάνικοι βαθμοί ppm, 1 mg CaCO₃ / l νερού (ppm)

$$1^{\circ}\text{D} = 10 \text{ ppm CaO} = 17,9 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ ppm CaCO}_3 = 5,6 \text{ ppm CaO}$$

$$1^{\circ}\text{D} = 1,79^{\circ}\text{F}$$

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας του νερού εμπειρικά, μπορεί να γίνει με βάση την παρακάτω κλίμακα τιμών ολικής σκληρότητας:

°F	ppm	
0 - 7	0 - 70	πολύ μαλακό νερό
7 - 15	70 - 150	μαλακό (πόσιμο νερό)
15 - 32	150 - 320	μέτρια σκληρό νερό
32 - 55	320 - 550	σκληρό νερό
> 55	> 550	πολύ σκληρό νερό

Σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα:

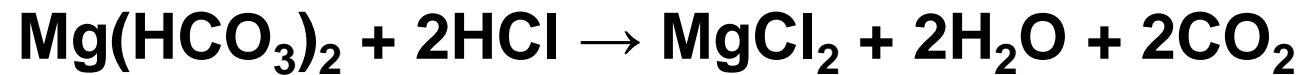
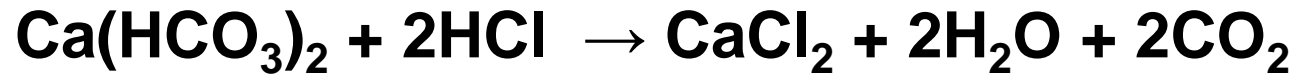
Καλή ποιότητα πόσιμου νερού: < 500 mg/l ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)

Ανώτατο επιτρεπτό όριο: 1500 mg/l ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)

Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας

Τα υδρογονανθρακικά άλατα προσδιορίζονται με ογκομέτρηση εξουδετέρωσης, με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0,1M .

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας

Αντιδραστήρια

1. Πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M
2. Δείκτης ηλιανθίνη (0,1g /100ml H₂O) (ή πράσινο της βρωμοκρεζόλης)
3. Πόσιμο νερό (δείγμα προς ανάλυση)

Εκτέλεση προσδιορισμού

- ✓ Μεταφέρουμε επακριβώς 100 ml πόσιμου νερού (με ογκομετρική φιάλη των 100 ml) σε κωνική φιάλη των 250 ml και προσθέτουμε λίγες σταγόνες πράσινο της βρωμοκρεζόλης ή ηλιανθίνης.
- ✓ Στην προχοΐδα μεταφέρεται το πρότυπο διάλυμα HCl 0.1 M και ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής του χρώματος του διαλύματος από πρασινομπλέ σε κίτρινο (βρωμοκρεζόλη) ή από κίτρινο σε πορτοκαλί (ηλιανθίνη).
- ✓ Σημειώνεται ο όγκος του προτύπου διαλύματος HCl που καταναλώθηκε.

Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας

Υπολογισμοί

Γνωρίζουμε ότι στο ισοδύναμο σημείο : g-eq $CaCO_3$ = g-eq HCl άρα :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \text{και} \quad N_1 = N_2 \cdot V_2 / V_1$$

όπου:

N_1 : είναι η συγκέντρωση αλάτων του νερού, σε g-eq $CaCO_3$ ανά 1000 ml νερού

V_1 : είναι ο όγκος του νερού, 100ml

N_2 : είναι η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος HCl 0,1M
(0,1M = 0,1 N)

V_2 : είναι ο όγκος του HCl σε ml, που καταναλώθηκε στην ογκομέτρηση

Άρα ο αριθμός γεq CaCO_3/L διαλύματος θα είναι: N_2V_2/V_1

άρα $N_2V_2/V_1 * M_{\text{CaCO}_3} / 2 \text{ g CaCO}_3/\text{L}$ διαλύματος $\rightarrow N_2V_2/V_1 * 100 / 2 \text{ g CaCO}_3/\text{L}$
διαλύματος

Άρα:

$(N_2V_2/V_1 * 100 / 2) * 1000 = 50 * V_2 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ νερού Αμερικάνικοι βαθμοί ή ppm

$(N_2V_2/V_1 * 100 / 2) * 100 = 5 * V_2 \text{ mg CaCO}_3/100\text{mL}$ νερού Γαλλικοί Βαθμοί (°F)

$(N_2V_2/V_1 * 56 / 2) * 100 = 5 * V_2 * 1,79 \text{ mg CaO}/100\text{mL}$ νερού Γερμανικοί Βαθμοί (°D)

όπου 56 είναι το Mr του CaO και 1 γεq του CaO ισούται με $56/2 = 28 \text{ g}$.