



Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Χημική & Περιβαλλοντική Τεχνολογία

**3^η εργαστηριακή δραστηριότητα:
Ογκομετρική ανάλυση – Μέθοδος
προσδιορισμού συγκέντρωσης**

Νικόλαος Γ. Σαββάκης

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΕΛΜΕΠΑ

Ακαδημαϊκό Έτος 2022-2023

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΑ

Είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του ελάχιστου όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την αρχική ουσία.

ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ - ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣ

Διάλυμα γνωστής με απόλυτη ακρίβεια συγκεντρώσεως πρότυπης ουσίας

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

Η διαδικασία εύρεσης της ακριβούς συγκέντρωσης ενός αγνώστου συγκέντρωσης διαλύματος

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Κατά την κλασσική μέθοδο ογκομέτρησης το πρότυπο διάλυμα (B) μπαίνει σε προχοΐδα, ενώ το διάλυμα της άγνωστης ουσίας A μπαίνει σε κωνική φιάλη. Από την προχοΐδα προστίθεται το πρότυπο διάλυμα, προσεκτικά στην κωνική φιάλη, μέχρι να αντιδράσει πλήρως η ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας A. Το τέλος της αντίδρασης διαπιστώνεται συνήθως οπτικά από την αλλαγή χρώματος του διαλύματος A.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Ογκομετρήσεις καθίζησης: αν η αντίδραση οδηγεί σε σχηματισμό ιζήματος. Παράδειγμα ο προσδιορισμός των χλωριόντων με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου: Μετράμε με ογκομέτρηση τον όγκο του διαλύματος AgNO_3 που είναι ισοδύναμος, δηλαδή αντιδρά πλήρως με το υπό εξέταση διάλυμα NaCl



Συμπλοκομετρικές Ογκομετρήσεις: στις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται ευδιάλυτες σύμπλοκες ενώσεις με τα κατιόντα κάποιων μετάλλων. Παραδείγματα αποτελούν ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού, ο προσδιορισμός των μετάλλων σιδήρου, κλπ.

Οξειδοαναγωγικές Ογκομετρήσεις: βασίζονται στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης ή ογκομετρήσεις οξέων-βάσεων:
προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση οξέος B μετρώντας τον όγκο
πρότυπου διαλύματος βάσης A (κι αντίστροφα)

Οξυμετρία: Είναι η περίπτωση ογκομέτρησης όπου προσδιορίζεται η άγνωστη
συγκέντρωση ενός διαλύματος βάσης μετρώντας τον όγκο **πρότυπου**
διαλύματος οξέος που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος
της βάσης.

Στην **οξυμετρία ΩΣ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΚΥΡΙΩΣ**
ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ, ενώ χρησιμοποιούνται
σε μικρότερο βαθμό διαλύματα θειϊκού οξέος, υπερχλωρικού οξέος
και άλλων οξέων.

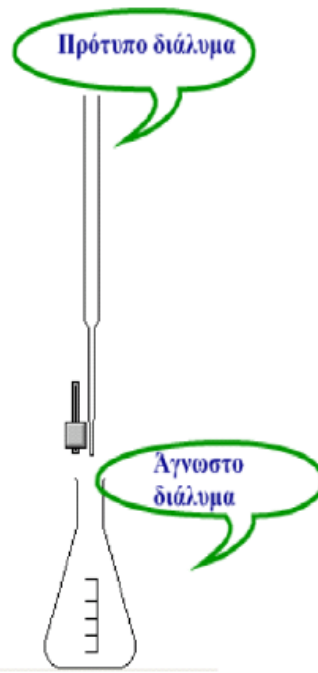
Το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται σπάνια γιατί είναι ισχυρό οξειδωτικό
μέσο.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Αλκαλιμετρία: Είναι η περίπτωση ογκομέτρησης όπου προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος ΟΞΕΟΣ μετρώντας τον όγκο **πρότυπου διαλύματος βάσης** που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος του οξέος.

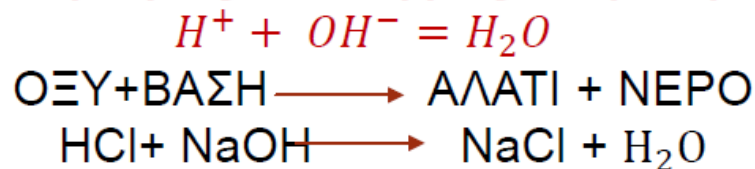
Στην αλκαλιμετρία **ΩΣ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΚΥΡΙΩΣ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ Na ή K.**



ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Η διεργασία αυτή του ποσοτικού προσδιορισμού διαλύματος άγνωστης συγκέντρωσης με πρότυπα διαλύματα για την περίπτωση της αλκαλιμετρίας και της οξυμετρίας στηρίζεται στην αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ της ουσίας του τιτλοδότη και της ουσίας του τιτλοδοτούμενου.

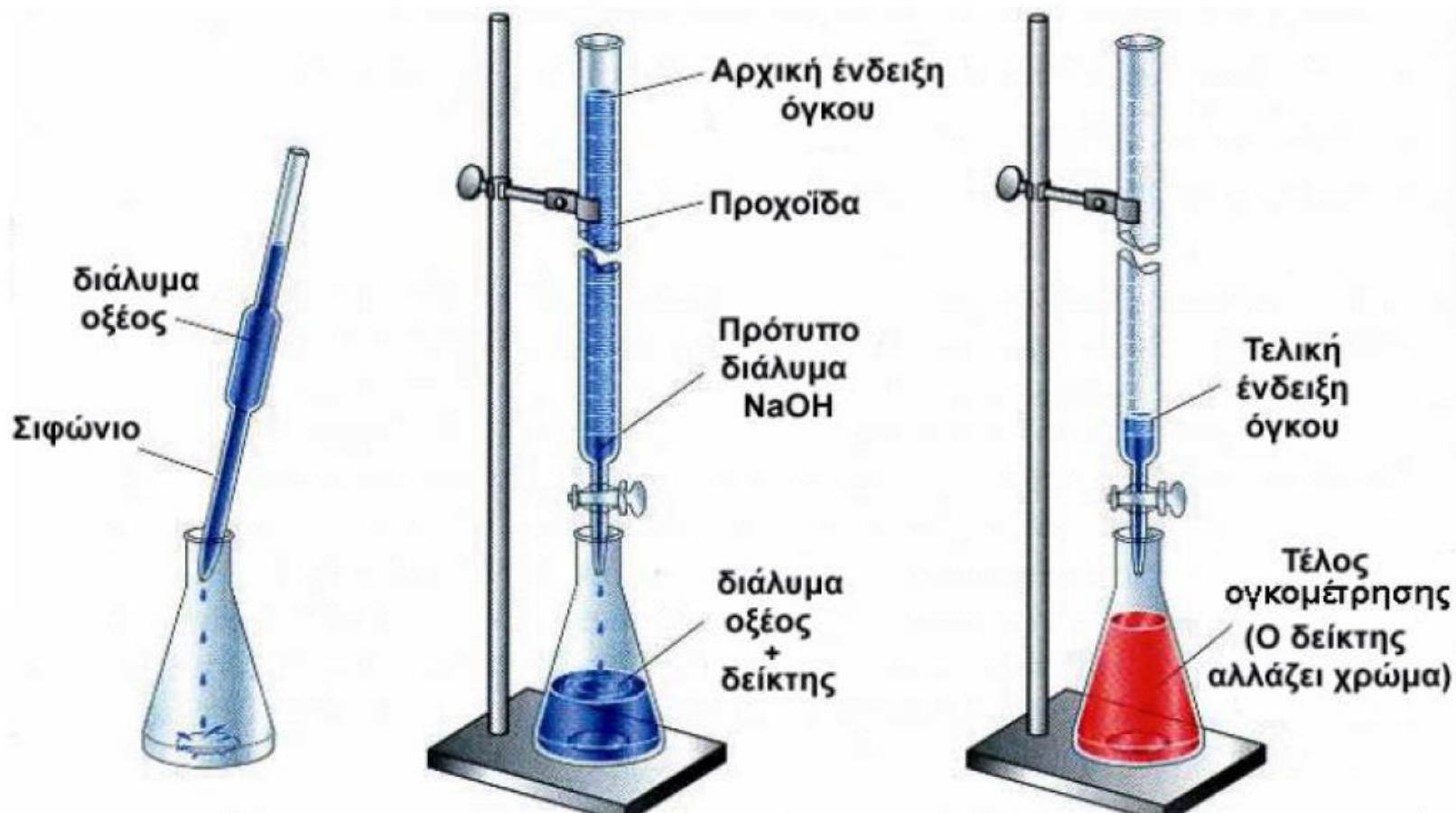
Η βασική αντίδραση της μεθόδου είναι η εξουδετέρωση του οξέος από τη βάση ή αντιστρόφως και εκφράζεται με την αντίδραση:



Η ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΝΕΤΑΙ ΜΕ ΠΡΟΧΟΪΔΑ, ΕΝΩ ΤΟ ΟΓΚΟΜΕΤΡΟΥΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (ΑΓΝΩΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ) ΤΟΠΟΘΕΤΕΙΤΑΙ ΣΤΗΝ ΚΩΝΙΚΗ ΦΙΑΛΗ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Η ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΝΕΤΑΙ ΜΕ ΠΡΟΧΟΪΔΑ, ΕΝΩ ΤΟ ΟΓΚΟΜΕΤΡΟΥΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (ΑΓΝΩΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ) ΤΟΠΟΘΕΤΕΙΤΑΙ ΣΤΗΝ ΚΩΝΙΚΗ ΦΙΑΛΗ



ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΓΙΑ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΜΙΑΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΑΞΙΟΠΙΣΤΟ ΘΑ ΠΡΕΠΕΙ Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΝΑ ΠΛΗΡΕΙ ΤΙΣ ΠΑΡΑΚΑΤΩ ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ:

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ

ώστε να υπάρχει σταθερή σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των αντιδρώντων και να μην πραγματοποιούνται δευτερεύουσες αντιδράσεις.

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ.

Θα πρέπει δηλαδή η ισορροπία της αντιδράσεως να είναι μετατοπισμένη πλήρως προς την κατεύθυνση των προϊόντων, ώστε στο τελικό σημείο η απαιτούμενη περίσσεια προτύπου διαλύματος να είναι αμελητέα.

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΓΡΗΓΟΡΗ, έτσι ώστε η ισορροπία να αποκαθίσταται κατά τη διάρκεια της προσθήκης του προτύπου διαλύματος.

Πρέπει **ΝΑ ΥΠΑΡΧΕΙ ΤΡΟΠΟΣ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ** είτε μέσω Δεικτών είτε με Φυσικοχημικές Μεθόδους.
(Μέτρηση pH)

ΤΕΛΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ - ΠΕΡΑΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Είναι το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος, οπότε σταματάμε την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος.

ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΣΗΜΕΙΟ

Είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) η ογκομετρούμενη ουσία με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου διασφαλίζεται με τη βοήθεια των δεικτών, οι οποίοι αποκαλύπτουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματός τους.

ΟΣΟ ΠΙΟ ΚΟΝΤΑ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΣΗΜΕΙΟ ΜΕ ΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ ΤΟΣΟ ΠΙΟ ΑΚΡΙΒΗΣ ΕΙΝΑΙ Η ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ.

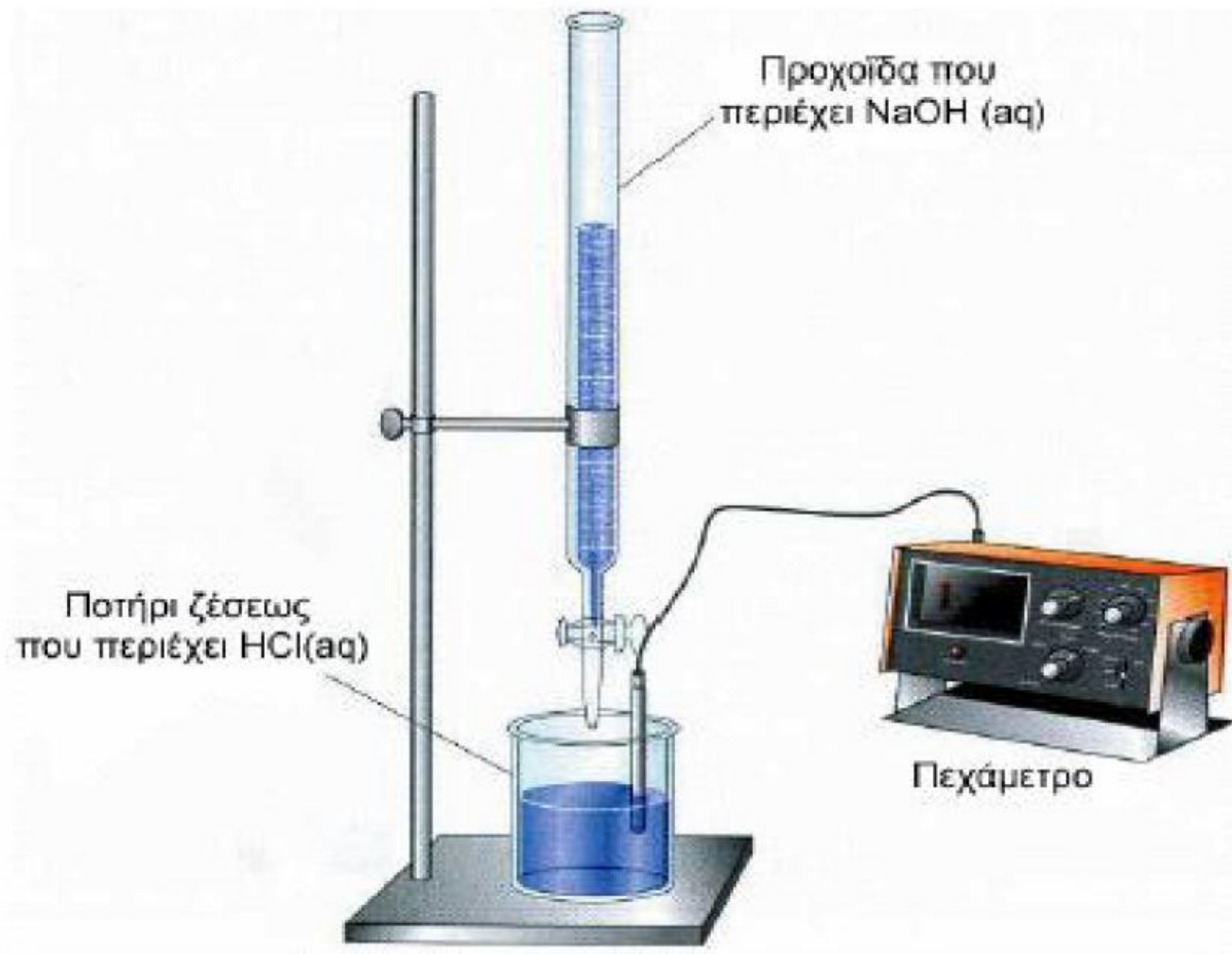
Διαδικασία ποτενσιομετρικής ογκομέτρησης

Την κλασσική μέθοδο ογκομέτρησης υποκαθιστά η ποτενσιομετρική ογκομέτρηση και διαφέρει στο ότι το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης προσδιορίζεται, όχι οπτικά, με την αλλαγή του χρώματος κάποιου δείκτη αλλά από την απότομη αλλαγή του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου, που είναι σε επαφή με το ογκομετρούμενο διάλυμα.

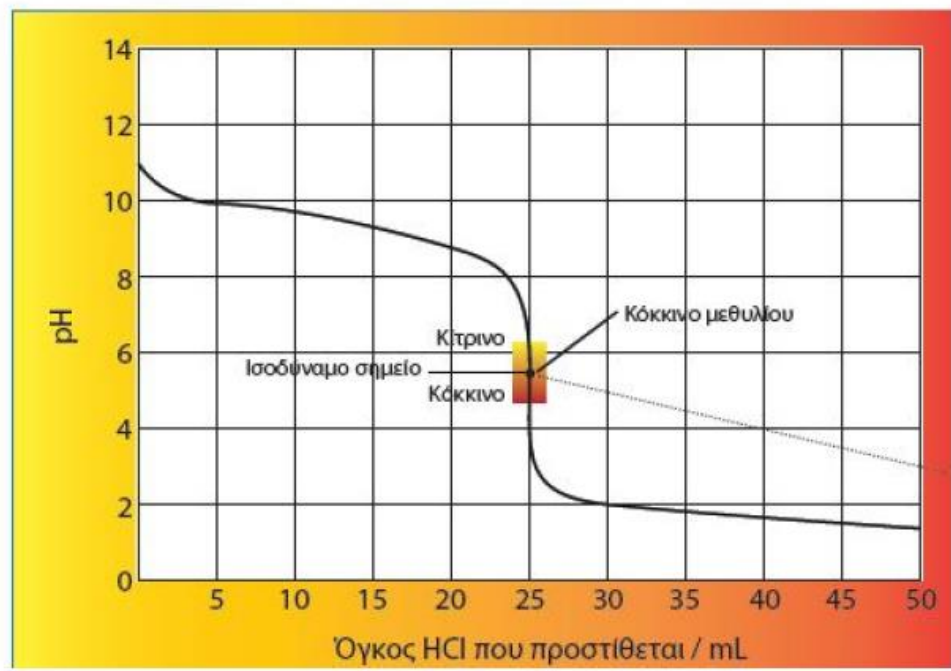
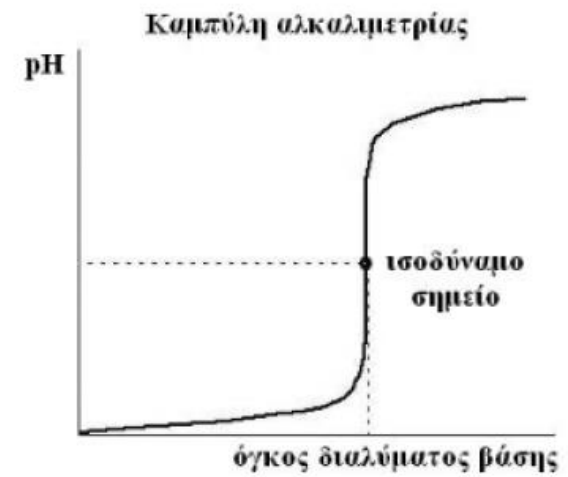
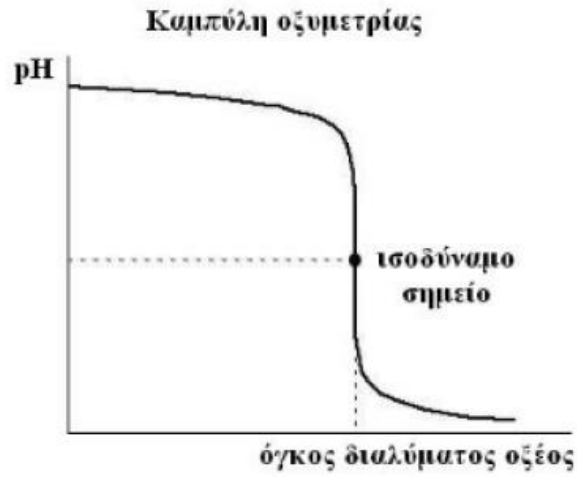
Στην περίπτωση ογκομέτρησης βάσης από οξύ, γίνεται μέτρηση του pH με ηλεκτρόδιο υάλου βυθισμένου στο άγνωστο διάλυμα βάσης. Κατά την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος του οξέος, το pH μειώνεται σταδιακά και στο ισοδύναμο σημείο εξουδετέρωσης συμβαίνει απότομη και γραμμική αλλαγή του pH.

Με τις τιμές του pH σαν τεταγμένη και τον όγκο του διαλύματος σαν τετμημένη κατασκευάζεται καμπύλη ογκομέτρησης του pH συναρτήσεως του όγκου V (ml) του οξέος.

Καμπύλη ογκομέτρησης



Καμπύλη ογκομέτρησης

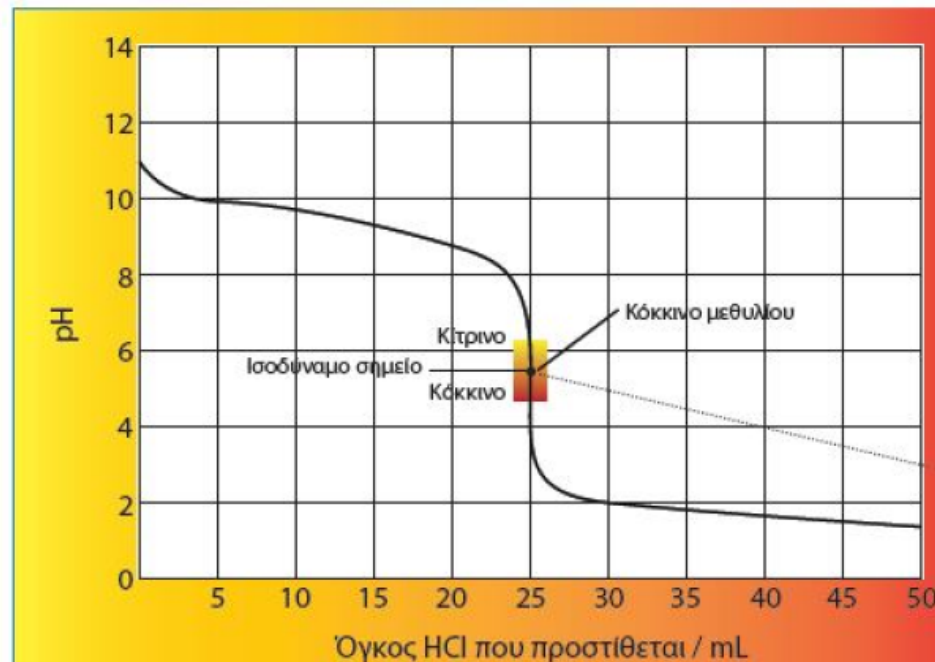


Καμπύλη ογκομέτρησης

ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΓΙΝΕΙ Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ.

Πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης).

Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

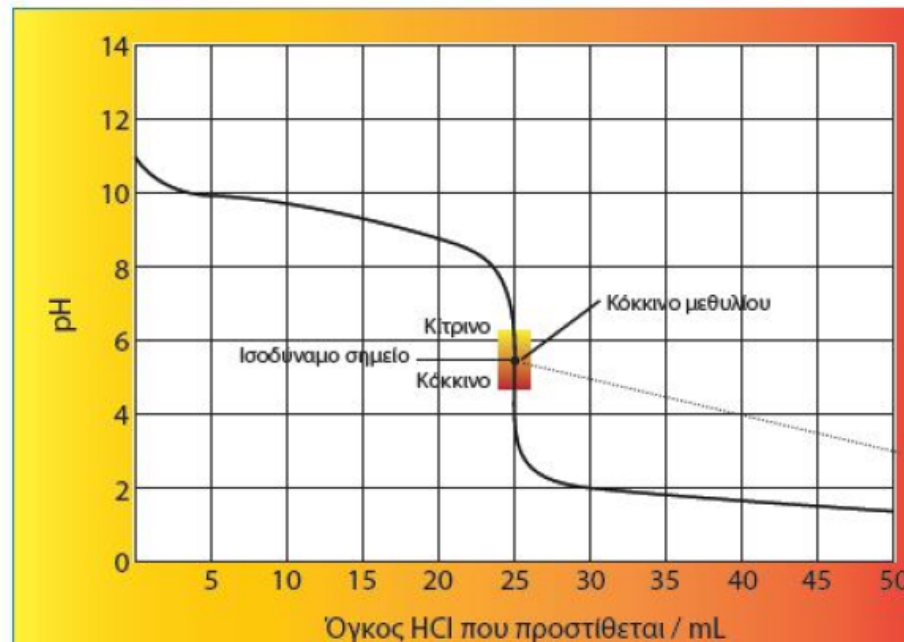


Καμπύλη ογκομέτρησης

ΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ ΜΙΑΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΕΤΑΙ ΕΙΤΕ ΑΠΟ ΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΚΑΜΠΗΣ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΕΙΤΕ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΔΕΙΚΤΗ.

Οι κυριότεροι δείκτες που χρησιμοποιούνται στις εξουδετερώσεις ισχυρών οξέων από ισχυρές βάσεις είναι:

- (a) Φαινολοφθαλείνη: $\text{pH}=8,2-10$ άχρωμο – κόκκινο
- (b) κόκκινο του μεθυλίου: $\text{pH}=3,1-4,4$ κόκκινο-κίτρινο



Καμπύλη ογκομέτρησης

Δείκτης	pK	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			Όξινο περιβάλλον	Αλκαλικό περιβάλλον
Μπλε θυμόλης	1,6	1,1 - 2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί μεθυλίου	3,5	3,1 - 4,5	κόκκινο	κίτρινο
Ερυθρό μεθυλίου	5,0	4,2 - 6,3	κόκκινο	κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	7,0	5,0 - 8,0	κόκκινο	μπλε
Μπλε βρωμοθυμόλης	7,3	6,0 - 7,6	κίτρινο	μπλε
Φαινολοφθαλείνη	9,5	8,3 - 10,0	άχρωμο	ρόδινο (ροζ)

!!! Όπως αποδεικνύεται θεωρητικά, οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH για χρωματική αλλαγή περίπου 2 μονάδων pH, όπως προβλέπεται από τη σχέση $pH = pK \pm 1$

Προσδιορισμός της κανονικότητας (N) οξέων και βάσεων με ογκομέτρηση

Για την εξουδετέρωση έχουμε: greqs οξέως = greqs βάσης ή
$$N_{\text{οξέος}} V_{\text{οξέος}} = N_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}$$

Κανονικότητα (N): εκφράζει τον αριθμό των greqs της διαλυμένης ουσίας σε 1 lt διαλύματος.

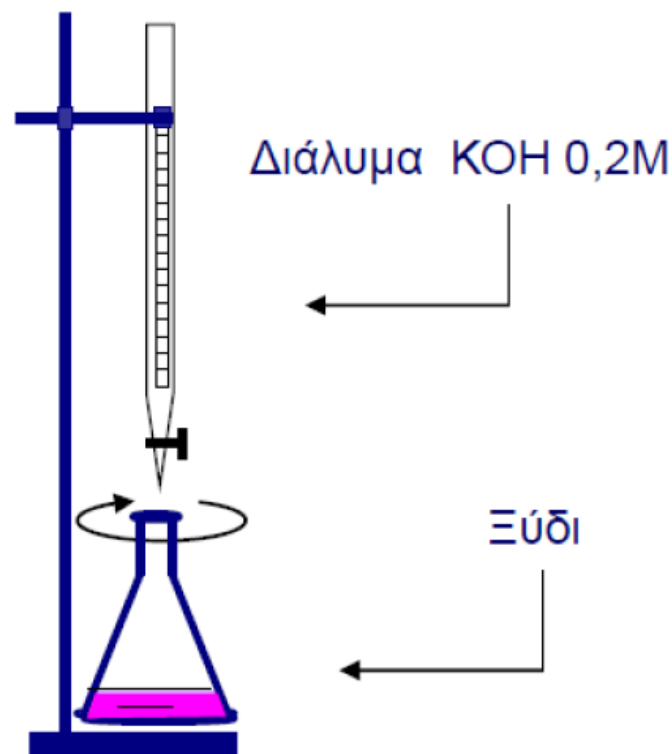
1 greq=1 mole/a. Για οξύ a=αριθμός H⁺. Για βάση a=αριθμός OH⁻.

Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του ξυδιού σε οξικό οξύ με την ογκομετρική μέθοδο

Το ξίδι συνήθως περιέχει 4 -7 g οξικού οξέος (CH₃COOH) σε 100 ml (4 -7 % w/v)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του οξικού οξέος στο ξίδι γίνεται με τη μέθοδο της ογκομετρικής ανάλυσης, χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα NaOH.



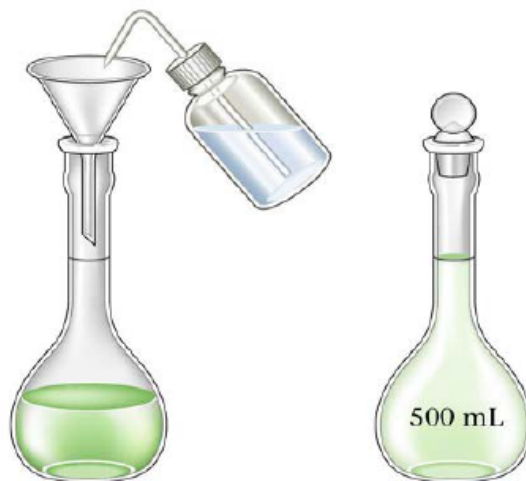
Η αντίδραση εξουδετέρωσης γίνεται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

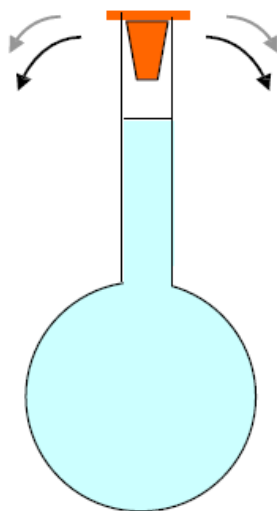
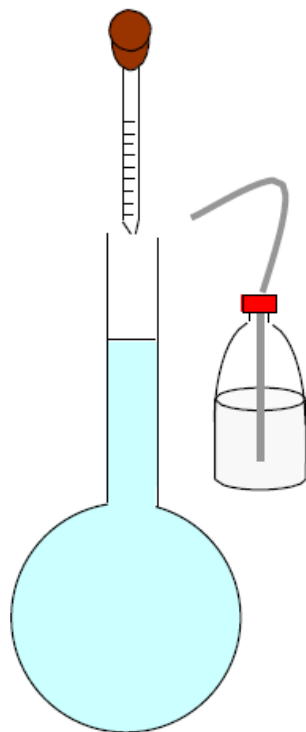
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 0,5L ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΟΗ: 0.20M

- Αρχικά, υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητα στερεού ΚΟΗ, ώστε να προκύψει αραιό διάλυμα συγκεντρώσεως 0.2M. Την ποσότητα αυτή του ΚΟΗ τη διαλύουμε αρχικά σε ποτήρι ζέσεως ή κωνική φιάλη με μια ποσότητα απιονισμένου νερού όγκου $\ll 0,5$ L.
- Στη συνέχεια ο όγκος αυτός εισάγεται σε ογκομετρική φιάλη 0,5 Lit, αναδεύεται και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

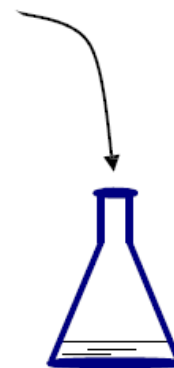


Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

- Σε ογκομετρική φιάλη ή κύλινδρο των 250 ml βάζουμε με το σιφώνιο 2 ml ξυδιού και αραιώνονται με απιονισμένο νερό στα 250 ml.
- Από το αραιωμένο διάλυμα βάζουμε 25 ml σε κωνική φιάλη και προσθέτουμε 3 – 4 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης



50 ml ξυδιού
+
δείκτης



Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

- Γεμίζουμε την προχοΐδα με ΚΟΗ μέχρι τη χαραγή και σημειώνουμε την αρχική ένδειξη
- Τοποθετούμε την κωνική με τα 25 ml ξυδιού κάτω από την προχοΐδα
- Αρχίζουμε την ογκομέτρηση, αρχικά 2-3 σταγόνες/sec στη συνέχεια πιο αργά ανακινώντας διαρκώς την κωνική φιάλη
- Σταματάμε την ογκομέτρηση μόλις το διάλυμα χρωματιστεί ιώδες και σημειώνουμε την ένδειξη της προχοΐδας.

Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

α/α δείγματος	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο
Αρχική ένδειξη προχοίδας(ml)	29	35,1	31,5
Τελική ένδειξη προχοίδας(ml)	40,9	46,6	42,9
Υδτος ΚΟΗ(ml)	11,9	11,5	11,4
Μέση τιμή	11,6 ml		

