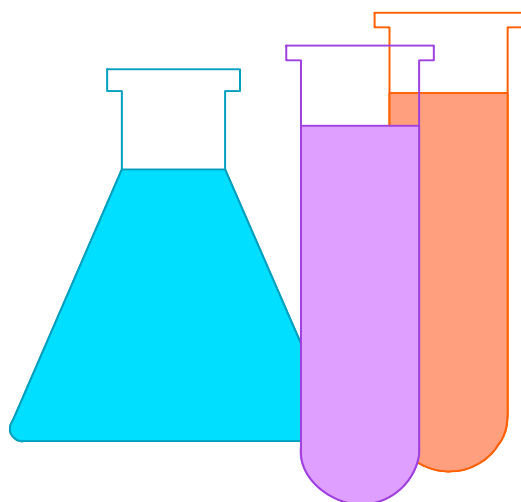


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ
ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Αθανάσιος Κ. Λάνταβος
Καθηγητής



ΑΓΡΙΝΙΟ 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
- Εισαγωγή	3
1. Κανόνες ασφαλείας εργαστηρίου	3
2. Γενικές οδηγίες προς τον φοιτητή	4
3. Ατυχήματα-Πρώτες βοήθειες	4
4. Χειρισμός χημικών αντιδραστηρίων	5
5. Συνήθη εργαστηριακά σκεύη	7
6. Καθαριότητα σκευών	11
- Εργαστηριακές ασκήσεις	
Βασικές εργαστηριακές τεχνικές	
1α. Ζύγιση ακριβείας	12
1β. Παρασκευή διαλυμάτων	16
2. Μέθοδοι διαχωρισμού	21
Ποιοτική ανάλυση	
3. Αναγνώριση χημικών της καθημερινής ζωής	26
4. Ανίχνευση κατιόντων - Ανίχνευση ανιόντων	27
Χημική Ισορροπία	
5. Χημική Ισορροπία και αρχή Le Chatelier	31
Οξειδωση - Αναγωγή	
6. Η σειρά δραστηκότητας των μετάλλων	32
Ποσοτική ανάλυση	
7. Προσδιορισμός του pH διαλυμάτων	33
8. Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης	39
9. Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις	45
10. Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις	48
11. Αγωγιμομετρία	54
12. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός νιτρωδών ιόντων	59
13. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός σιδήρου	64
14. Αγωγιμομετρικός προσδιορισμός ηλεκτρολυτών	67
- Βιβλιογραφία	70

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Κανόνες ασφαλείας εργαστηρίου

1. Απαγορεύεται το κάπνισμα, το φαγητό και το ποτό μέσα στους εργαστηριακούς χώρους.
2. Κάθε φοιτητής πρέπει να φορά την εργαστηριακή του ποδιά, γάντια και προστατευτικά γαλιά.
3. Κάθε επισκέπτης πρέπει να οδηγείται αμέσως στον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
4. Μη δοκιμάζετε ποτέ τις χημικές ουσίες εκτός αν σας έχει δοθεί άδεια.
5. Αναφέρατε αμέσως οποιοδήποτε προσωπικό ατύχημα στον διδάσκοντα.
6. Μην κάνετε ποτέ πειράματα δικής σας επινόησης ή πειράματα που δεν συμφωνούν με τις εργαστηριακές οδηγίες εφόσον δεν σας έχει δοθεί η άδεια.
7. Χρησιμοποιείτε πάντοτε τις απαιτούμενες ποσότητες των αντιδραστηρίων και όχι παραπάνω.
8. Μην κατευθύνετε ποτέ το στόμιο ενός δοκιμαστικού σωλήνα που θερμαίνετε προς εσάς ή ένα άλλο πρόσωπο στο εργαστήριο.
9. Όλα τα πειράματα που προκαλούν την έκλυση δηλητηριωδών ή τοξικών ατμών πρέπει να εκτελούνται στους απαγωγούς.
10. Θερμά ή διάπυρα αντικείμενα πρέπει πρώτα να ψύχονται σε πλέγμα ασβέστου.
11. Μην φέρνετε στο εργαστήριο τσάντες, μπλούζες, μπουφάν ή βιβλία που δεν χρειάζονται για την πειραματική σας δουλειά.
12. Προσθέτετε πάντα το οξύ στο νερό και ποτέ το ανάποδο.
13. Σε περίπτωση που χυθεί κάποια χημική ουσία πάνω σας ξεπλύνετε αμέσως με νερό και φωνάξτε τον υπεύθυνο.
14. Για να μυρίσετε μια ουσία κρατάτε το δοχείο σε κάποια απόσταση και χρησιμοποιείτε το χέρι σας για να φέρετε τους αρωματικούς ατμούς προς το μέρος σας.
15. Με εξαίρεση το νερό οι περισσότεροι συνηθισμένοι διαλύτες είναι εύφλεκτοι και δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται κοντά σε φωτιά.
16. Πριν φύγετε από το εργαστήριο καθαρίσατε την εργαστηριακή σας θέση με ένα σφουγγάρι και πλύνετε τα χέρια σας με σαπούνι και νερό.

Επιπρόσθετα κάθε φοιτητής θα πρέπει να εξοικειωθεί με την θέση και λειτουργία του εξοπλισμού ασφαλείας και ιδιαίτερα με : τον καταωνιστήρα (ντουζ), οφθαλμόλουτρο, συναγερμό πυρκαγιάς, κουβέρτα αμιάντου και τον πυροσβεστήρα.

2. Γενικές εργαστηριακές οδηγίες προς τον φοιτητή

1. Διάβασε πολύ καλά την άσκηση που θα κάνεις πριν έρθεις στο εργαστήριο.
2. Προσπάθησε να καταλαβαίνεις τι κάνεις στο εργαστήριο και να σκέφτεσαι όταν πειραματίζεσαι. Να εργάζεσαι ανεξάρτητα από τους άλλους εκτός αν υπάρχει αντίθετη οδηγία. Μια λανθασμένη απάντηση που προέρχεται από έντιμη εργασία είναι προτιμότερη από μια σωστή αλλά ανέντιμη.
3. Η διάρκεια του εργαστηρίου είναι αρκετή για να τελειώσεις την πειραματική σου εργασία και να σημειώσεις τις παρατηρήσεις σου στο πειραματικό τετράδιο. Αυτές θα σε βοηθήσουν να συντάξεις την εργασία την οποία πρέπει να παραδώσεις την επόμενη εργαστηριακή περίοδο.
4. Ο βαθμός της κάθε εργασίας καθώς και η όλη παρουσία και το ενδιαφέρον του φοιτητή για το εργαστήριο θα συνυπολογίζονται για την έκδοση του τελικού βαθμού του εργαστηρίου.
5. Εκμεταλλεύσου σωστά το χρόνο στο εργαστήριο προγραμματίζοντας την εργασία σου.
6. Να διατηρείς καθαρά τον πάγκο και τα σκεύη που χρησιμοποιείς. Οι στερεές ουσίες και οι ηθμοί δεν ρίχνονται ποτέ στους νεροχύτες αλλά στα ειδικά δοχεία αποριμμάτων. Οι υγρές ουσίες αποχύνονται στον νεροχύτη έχοντας την βρύση ανοικτή.
7. Τα σκεύη πλένονται πρώτα με νερό βρύσης και ξεπλένονται έπειτα με μικρές ποσότητες απεσταγμένου νερού. Το απεσταγμένο νερό δεν χρησιμοποιείται ποτέ για το πλύσιμο των σκευών.
8. Στο τέλος κάθε εργαστηριακής περιόδου καθάρισε τον πάγκο και τον απαγωγό με ένα σφουγγάρι και έλεγξε αν ο νεροχύτης είναι καθαρός.
9. Μην παίρνεις τα σκεύη των συναδέλφων σου. Ο χρυσός κανόνας ισχύει και εδώ.
10. Προετοιμασία, σκέψη, σοβαρότητα και υπευθυνότητα είναι τα συστατικά της επιτυχίας κάθε ατομικής προσπάθειας.

3. Ατυχήματα-Πρώτες βοήθειες

Σε αντίθεση με την διαδεδομένη άποψη, τα χημικά πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς να συμβούν ατυχήματα με την προϋπόθεση ότι κανείς ακολουθεί τις εργαστηριακές οδηγίες και διαθέτει κοινή λογική. Παρ'όλο που η πιθανότητα να συμβεί κάποιο ατύχημα σε ένα εργαστήριο που δίνει έμφαση στην αναλυτική χημεία είναι μικρή ωστόσο ο κάθε σπουδαστής θα πρέπει να είναι έτοιμος να βοηθήσει αν αυτό καταστεί αναγκαίο.

Εάν συμβεί ατύχημα σε σας ή σε κάποιο συνάδελφό σας, αυτό θα πρέπει να αναφερθεί αμέσως στον υπεύθυνο του εργαστηρίου ακόμη και αν εκτιμάται ως ασήμαντο.

Αν χυθεί οξύ, ρίξε αμέσως μια μεγάλη ποσότητα νερού και κατόπιν μια μικρή ποσότητα διαλύματος Na_2CO_3 . Σκούπισε αμέσως με ένα σφουγγάρι. Θυμήσου ότι τα πυκνά οξέα προκαλούν εγκαύματα στο δέρμα και πρέπει να τα χειρίζεσαι με εξαιρετική προσοχή.

Τα χημικά που πέφτουν πάνω στο δέρμα πρέπει να ξεπλυθούν αμέσως με άφθονο νερό και κατόπιν να δοθεί η κατάλληλη αγωγή :

Οξέα : διάλυμα NaHCO_3 5 %

Αλκάλια (Βάσεις) : διάλυμα βορικού οξέος 1 % (για αραιά διαλύματα)

διάλυμα CH_3COOH 1 % (για πυκνά διαλύματα)

Για γδαρσίματα ή κοψίματα : αντισηπτικό (διάλυμα I_2) και κάλυψη της πληγής με επίδεσμο.

Για καψίματα : διάλυμα NaHCO_3 1 % ή ειδική αλοιφή από το φαρμακείο του εργαστηρίου.

4. Χειρισμός χημικών αντιδραστηρίων

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο είναι καθαρές ουσίες οι οποίες δεν πρέπει να μολυνθούν με ξένες προσμίξεις έτσι ώστε τα αποτελέσματα των πειραμάτων να είναι ακριβή και επαναλήψιμα. Για να μειωθεί ο κίνδυνος αυτός πρέπει να γίνονται σεβαστοί οι παρακάτω κανόνες :

1. Μην παίρνεις ποτέ στην θέση σου μπουκάλια χημικών αντιδραστηρίων αλλά μόνο την ποσότητα που χρειάζεσαι σε ένα φιαλίδιο ή σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα. Μην επιστρέφεις ποσότητες ουσιών που περίσσεψαν στα δοχεία των χημικών αντιδραστηρίων.
2. Εάν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων δεν διευκρινίζονται, χρησιμοποίησε μικρές ποσότητες. Μην χρησιμοποιείς μεγαλύτερες ποσότητες από αυτές που αναφέρονται στις οδηγίες.
3. Να πλένετε τα γιάλινα σκεύη όσο είναι ακόμη υγρά : οι χημικές ουσίες που αφήνονται επί μακρόν πάνω στο γυαλί απομακρύνονται δυσκολότερα.
4. Τα σκεύη αφού πλυθούν, ξεπλένονται με μικρές ποσότητες απεσταγμένου νερού.
5. Μην χρησιμοποιείται ποτέ την ίδια σπαθίδα ζύγισης για να ζυγίσετε διαφορετικές χημικές ουσίες εάν προηγουμένως δεν την έχετε πλύνει καλά.
6. Μην ακουμπάτε ποτέ τα πόματα των δοχείων των χημικών αντιδραστηρίων πάνω στον εργαστηριακό πάγκο. Τα κρατάτε στο χέρι μέχρι να πάρετε την επιθυμητή ποσότητα ουσίας.



Δεν κατευθύνουμε ποτέ το στόμιο ενός δοκιμαστικού σωλήνα προς κάποιον άλλον.

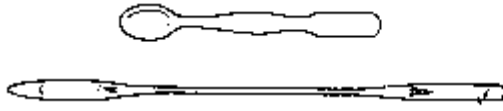


Ο σωστός τρόπος για να μυρίσουμε μια ουσία.



Ο σωστός χειρισμός των δοχείων των χημικών αντιδραστηρίων.

5. Συνήθη εργαστηριακά σκεύη



1. Σπαθίδες ζύγισης



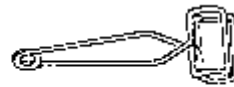
2. Εργαστηριακή μπλούζα



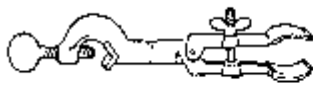
3. Ποράγρα



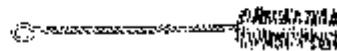
4. Λαβίδα



5. Λαβίδα δοκιμαστικών σωλήνων



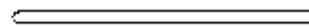
6. Κλέμη στήριξης



7. Ψήκτρα



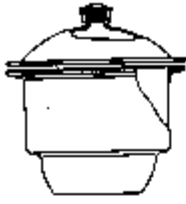
8. Υδροβολέας από πολυαιθυλένιο



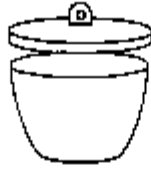
9. Γιάλινη ράβδος



10. Ύαλος ωρολογίου



11. Ξυραντήρας



12. Χωνευτήριο



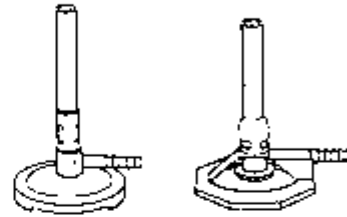
13. Γουδί



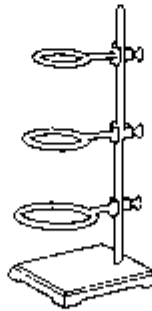
14. Τρίγωνο



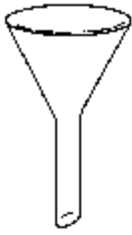
15. Πλέγμα αμιάντου



16. Λόχνοι Bunsen

17. Διαχωριστική
χοάνη18. Στήριγμα και δακτύλιοι
για τα χωνιά και τις δια-
χωριστικές χοάνες

19. Θερμόμετρο



20. Χωνί



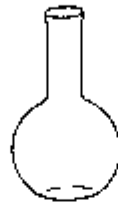
21. Χωνί Gooch



22. Χωνί Buchner



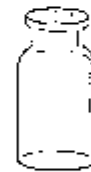
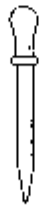
23. Σφαιρική φιάλη

24. Σφαιρική φιάλη με
επίπεδη βάση25. Σφαιρική φιάλη
με εσορισμένο
στόμιο

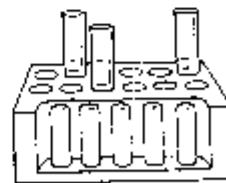
26. Κωνική φιάλη



27. Ποτήρι ζέσεως

28. Γιάλινο δοχείο
για αντιδραστήρια29. Δοκιμαστικοί
σωλήνες

30. Σταγονόμετρο

31. Στήριγμα δοκιμαστικών
σωλήνων



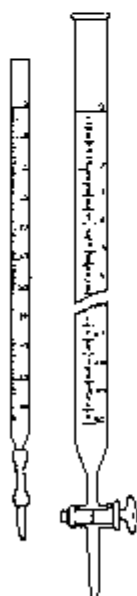
32. Σιφώνι σταθερού όγκου



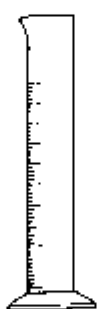
33. Σιφώνι βαθμονομημένο



34. Πουάρ



35. Προχοϊδες



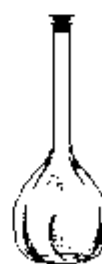
36. Ογκομετρικός κύλινδρος



37. Κάθετος ποκτήρας



38. Δοχείο κρυστάλλωσης



39. Ογκομετρική φιάλη

6. Καθαριότητα εργαστηριακών σκευών

Ο τέλειος και σχολαστικός καθαρισμός των χρησιμοποιούμενων στο εργαστήριο σκευών αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη σωστή διεξαγωγή κάθε πειράματος. Αυτός πρέπει να επιτελείται αμέσως μετά το πέρας κάθε ανάλυσης και περιλαμβάνει απομάκρυνση στερεών ή υγρών καταλοίπων στην αρχή με μηχανικό καθαρισμό με ψήκτρα. Στη συνέχεια το σκεύος πλένεται καλά με απορρυπαντικό, με νερό βρύσης και στο τέλος με απεσταγμένο νερό.

Αν αυτό δεν είναι αρκετό τότε το γιάλινο σκεύος πλένεται με μικρές ποσότητες χρωμοθειικού οξέος, το οποίο καταστρέφει γρήγορα τους ρύπους (**ΠΡΟΣΟΧΗ** : το χρωμοθειικό οξύ προσβάλλει τα πλαστικά σκεύη) και στη συνέχεια πλένεται με τη βοήθεια ψήκτρας και απορρυπαντικού και ξεπλένεται με νερό βρύσης και απεσταγμένο.

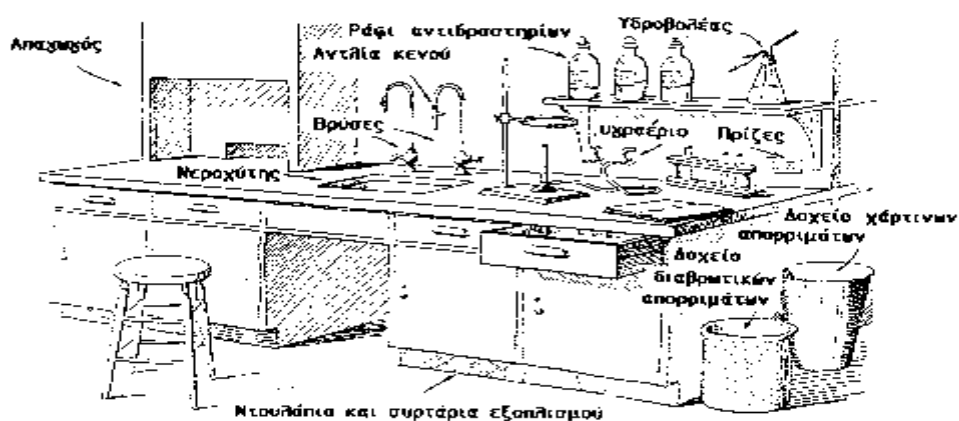
Σε ειδικές περιπτώσεις ρύπων χρησιμοποιούμε τα παρακάτω διαλύματα :

Ρύποι όξινου χαρακτήρα : διάλυμα NaOH

Ρύποι αλκαλικού χαρακτήρα : διάλυμα οξέος

Ρύποι οφειλόμενοι σε λίπη : οργανικοί διαλύτες όπως: ακετόνη, αιθέρας κλπ.

Τέλος τα σκεύη πριν χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι ξηρά. Για το σκοπό αυτό αφήνονται να στραγγίσουν σε ειδικές θήκες ή ξηραίνονται σε πυριαντήριο (**ΠΡΟΣΟΧΗ** : δεν τοποθετούμε ποτέ σκεύη μέτρησης όγκου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος γιατί προκαλείται μόνιμη παραμόρφωση αυτών και δεν θα παρέχουν στο εξής τον αναγραφόμενο σ'αυτά όγκο).



Εργαστηριακός πάγκος

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**ΑΣΚΗΣΗ 1α. ΖΥΓΙΣΗ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ****A. Θεωρητικό μέρος****1. Εισαγωγή**

Ο ζυγός είναι το απαραίτητο όργανο κάθε χημικού εργαστηρίου. Τα αναλυτικά αποτελέσματα που λαμβάνονται από οποιαδήποτε μέθοδο πρέπει να αναφέρονται σε συγκεκριμένη ποσότητα της δοθείσας ουσίας (πχ σαν % ποσοστό του βάρους της). Αρα, η ζύγιση αποτελεί το πρώτο στάδιο κάθε χημικής ανάλυσης.

Το βάρος w ενός σώματος ορίζεται σαν την δύναμη με την οποία έλκεται από την γη και υφίσταται μικρές μεταβολές από τόπο σε τόπο. Ισχύει ότι : $w = m g$, όπου m =μάζα του σώματος (σταθερή ποσότητα) και g =επιτάχυνση της βαρύτητας (μεταβλητή ποσότητα). Πρέπει να διευκρινιστεί ότι στη χημική ορολογία οι όροι μάζα και βάρος ταυτίζονται.

Υπάρχουν εργαστηριακοί ζυγοί πολλών τύπων. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι ζυγοί απεικονίζονται στο σχήμα 1.

Τα χαρακτηριστικά ενός ζυγού είναι :

α. η μέγιστη φόρτιση (εκφράζεται σε g): είναι το μέγιστο ποσό μάζας που μπορεί να ζυγίσει ο ζυγός.

β. η ευαισθησία (εκφράζεται σε mg): είναι το ελάχιστο ποσό που μπορεί να ζυγίσει σωστά ένας ζυγός.

γ. η ακρίβεια ανάγνωσης (εκφράζεται σε mg).

2. Κανόνες χρήσης του αναλυτικού ζυγού

Ο αναλυτικός ζυγός είναι ευαίσθητο όργανο μεγάλης αξίας. Παρακάτω αναφέρονται οι βασικοί κανόνες χρήσης του, οι οποίοι πρέπει να εφαρμόζονται αυστηρά προκειμένου να αποφεύγονται βλάβες και να λαμβάνονται ακριβή αποτελέσματα.

1) Πριν τη ζύγιση ελέγχεται αν ο ζυγός είναι οριζοντιωμένος στην θέση ασφάλισης καθώς επίσης και η θέση του μηδενός.

2) Τα προς ζύγιση αντικείμενα δεν μεταφέρονται ποτέ με τα δάκτυλα. Χρησιμοποιούνται ειδικές λαβίδες ή πυράγρες για τα χωνευτήρια ή θηλειές από διηθητικό χαρτί για τα φιαλίδια ζύγισης. Αυτά τοποθετούνται στο μέσο του ζυγού. Δεν υπερβαίνεται ποτέ το μέγιστο φορτίο του ζυγού.

- 3) Τα προς ζύγιση αντικείμενα πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 4) Η προς ζύγιση ουσία δεν τοποθετείται ποτέ απ'ευθείας πάνω στο δίσκο του ζυγού, αλλά πάντα πάνω σε ύαλο ωρολογίου ή μέσα σε φιαλίδιο ζύγισης. Η προσθήκη ή αφαίρεση ουσίας γίνεται με σπαθίδες ζύγισης. Αν χυθούν ουσίες κατά λάθος, αυτές πρέπει ν'απομακρυνθούν αμέσως.
- 5) Η προσθήκη ή η αφαίρεση βαρών ή ουσιών γίνεται μόνο όταν ο ζυγός είναι ακινητοποιημένος.
- 6) Τα βάρη καταγράφονται στο εργαστηριακό τετράδιο αμέσως μόλις ασφαλιστεί ο ζυγός.
- 7) Μέσα στο χώρο ζύγισης υπάρχει πάντα ξηραντική ουσία ώστε ν'αποφεύγεται η υγρασία.
- 8) Μετά τη ζύγιση, καθαρίζεται ο χώρος ζύγισης, μηδενίζεται ο ζυγός και ασφαρίζεται.
- 9) Οποιαδήποτε ανωμαλία ή βλάβη κατά τη χρήση του ζυγού αναφέρεται αμέσως στους υπεύθυνους του εργαστηρίου.

3. Σφάλματα ζύγισης

Κατά τη ζύγιση ενός αντικειμένου είναι δυνατό να προκύψουν σφάλματα που οφείλονται σε διάφορα αίτια. Μερικά από αυτά είναι :

- 1) Άνωση : κατά τη ζύγιση στον αέρα το ζυγιζόμενο αντικείμενο υφίσταται άνωση. Τα προκαλούμενα από την άνωση σφάλματα είναι αμελητέα για τις συνήθεις ζυγίσεις σ'ένα αναλυτικό εργαστήριο ενώ αυτά είναι μεγάλα κατά την βαθμονόμηση των γιάλινων σκευών (πχ μιας ογκομετρικής φιάλης). Τα σφάλματα αυτά είναι δυνατό να υπολογιστούν και να γίνει η απαιτούμενη διόρθωση του βάρους.
- 2) Θερμοκρασία : όταν το ζυγιζόμενο αντικείμενο είναι θερμότερο από το περιβάλλον τότε βρίσκεται μικρότερο βάρος λόγω ρευμάτων που οφείλονται στις διαφορές θερμοκρασίας. Για να αποφευχθούν αυτά τα σφάλματα, ο ζυγός τοποθετείται μακριά από θερμαντικές πηγές (καλοριφέρ, άμεσο ηλιακό φως κλπ) ενώ το αντικείμενο φέρεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν τη ζύγιση.
- 3) Ηλεκτροστατικό φορτίο: το διαθέτουν συνήθως αντικείμενα από γιάλι ή πορσελάνη και προκαλεί ανώμαλες αιωρήσεις της φάλαγγας του ζυγού και κατά συνέπεια σφάλμα ζύγισης.
- 4) Μεταβολή της περιεκτικότητας σε υγρασία και CO₂: μερικές ουσίες απορροφούν νερό και CO₂ από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της ζύγισης.
- 5) Προσωπικά σφάλματα: οφείλονται σε απροσεξία και κακούς χειρισμούς του πειραματιστή. Τέτοια είναι: το χύσιμο διαβρωτικών ουσιών πάνω στο δίσκο του ζυγού, η προσθήκη ή αφαίρεση βαρών ή ουσιών ενόσω ο ζυγός είναι σε αιώρηση, η λανθασμένη ανάγνωση της κλίμακας του ζυγού.
- 6) Κατασκευαστικά ελαττώματα του ζυγού.

B. Πειραματικό μέρος

Όργανα-Υλικά

1. Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας ταχείας ζύγισης
2. Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός υψηλής ευαισθησίας (0.1 mg)
3. Διάφορα αντικείμενα
4. Στερεή ουσία
5. Σπαθίδες ζύγισης

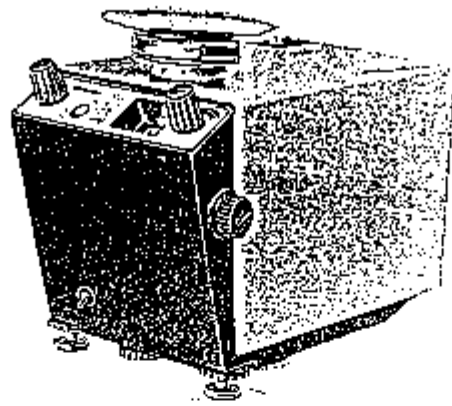
Εκτέλεση του πειράματος

1. Άμεση ζύγιση ενός αντικειμένου και με τους δύο ζυγούς. Σημειώνονται οι τιμές των ευρεθέντων βαρών.

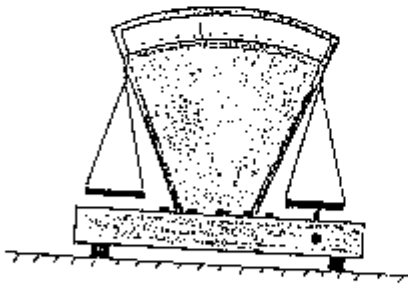
Ερώτηση: Να σχολιαστούν οι ληφθείσες τιμές.

2. Ζύγιση εκ διαφοράς μιας ποσότητας στερεής ουσίας και μεταφορά αυτής σε ποτήρι ζέσεως.

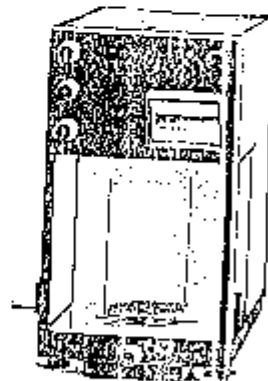
Σχήμα 1. Τύποι εργαστηριακών ζυγών



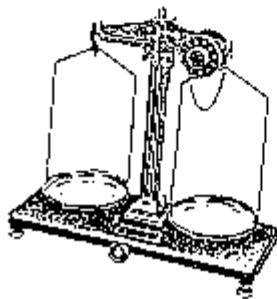
ηλεκτρικός ζυγός
ταχείας ζύγισης



σταθμικοί ζυγοί



ηλεκτρικός ζυγός
υψηλής ακρίβειας



ΑΣΚΗΣΗ 1β. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Στις διάφορες πειραματικές διεργασίες (πχ σύνθεση μιας ένωσης, ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας κλπ) απαιτείται συνήθως η παρασκευή κάποιων διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων ως προς κάποια ουσία.

Διάλυμα ονομάζεται κάθε ομογενές σύστημα, αποτελούμενο από δύο ή περισσότερες χημικές ουσίες, το οποίο έχει την ίδια σύσταση σ'όλη τη μάζα του. Είναι δυνατό να υπάρχουν αέρια, υγρά και στερεά διαλύματα. Σ'ένα διάλυμα, η ουσία που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία λέγεται διαλυτικό μέσο ή διαλύτης, ενώ αυτή που βρίσκεται σε μικρότερη λέγεται διαλυμένη ουσία. Στην περίπτωση διάλυσης στερεού σε υγρό, ο όρος διαλύτης αναφέρεται στο υγρό συστατικό, ανεξάρτητα από την αναλογία του στο διάλυμα. Το νερό είναι ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος διαλύτης στην Αναλυτική Χημεία. Η εξαιρετικά μεγάλη διαλυτική του ικανότητα για πλήθος χημικών ουσιών μπορεί να εξηγηθεί με βάση την δομή των μορίων του και ειδικότερα την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ αυτών.

2. Έκφραση συγκέντρωσης διαλυμάτων

Συγκέντρωση ενός διαλύματος ονομάζεται η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που υπάρχει σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος ή διαλύτη. Οι κυριότεροι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης είναι οι εξής :

Με φυσικές μονάδες :

- 1) % κατά βάρος (% w/w) : g διαλυμένης ουσίας ανά 100 g διαλύματος.
- 2) % κατ' όγκο (% v/v): ml διαλυμένης ουσίας ανά 100 ml διαλύματος.
- 3) % κατά βάρος προς όγκο (% w/v) : g διαλυμένης ουσίας ανά 100 ml διαλύματος.

Με χημικές μονάδες:

- 1) Μοριακότητα, (Molarity, M): αριθμός γραμμομορίων διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος, mol/l (ή mmol/ml).
- 2) Κανονικότητα, (Normality, N): αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος, greq/l (ή mgreq/ml).
- 3) Μέρη βάρους ανά εκατομμύριο, (Parts per million, ppm): μέρη βάρους διαλυμένης ουσίας ανά 1.000.000 μέρη βάρους ή όγκου διαλύματος. Συνήθως το ppm είναι ίσο με mg/l ή mg/kg.

Γραμμομόριο (mol) μιας ουσίας είναι η ποσότητα αυτής σε g αριθμητικά ίση με το μοριακό της βάρος.

Παράδειγμα: Το MB του NaOH είναι ίσο με 40. Όταν ένα διάλυμα περιέχει 40 g NaOH ανά λίτρο, τότε αυτό έχει μοριακότητα 1 M. Αν περιέχει 80 g/l έχει μοριακότητα 2 M ενώ αν περιέχει 20 g/l, η μοριακότητά του είναι 0.5 M.

Το γραμμοϊσοδύναμο (greq) είναι η ποσότητα μιας ουσίας, η οποία παρέχει, δέχεται ή αντικαθιστά ή είναι χημικά ισοδύναμη προς ένα greq υδρογόνου δηλαδή 1.008 g υδρογόνου. Γενικά ισχύει ο τύπος :

$$1 \text{ greq} = 1 \text{ mol} / n$$

Το n ορίζεται ως εξής :

Για τις μεταθετικές αντιδράσεις :

α. για οξύ: n = αριθμός H^+ που δίνει κάθε μόριο "οξέος".

β. για βάση: n = αριθμός OH^- που δίνει (ή αριθμός H^+ που παίρνει) κάθε μόριο βάσης.

γ. για άλας: n = ολικό θετικό ή αρνητικό φορτίο των ιόντων του άλατος που αντιδρούν.

Για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:

Για το οξειδωτικό και το αναγωγικό: n = συνολική μεταβολή του αριθμού οξείδωσης ανά μόριο ουσίας.

Παραδείγματα

Μεταθετικές αντιδράσεις

1. Οξύ

$$HCl : \text{greq} = \text{mol} / 1 = 36.46 \text{ g}$$

$$H_2SO_4 : \text{greq} = \text{mol} / 2 = 49.04 \text{ g}$$

2. Βάση

$$NH_3 : \text{greq} = \text{mol} / 1 = 17.03 \text{ g}$$

$$Ba(OH)_2 : \text{greq} = \text{mol} / 2 = 85.68 \text{ g}$$

3. Άλας

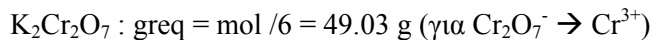
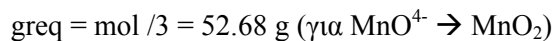
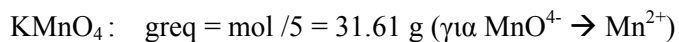
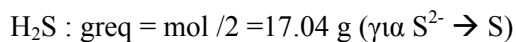
$$Al_2(SO_4)_3 : \text{greq} = \text{mol} / 6 = 57.02 \text{ g}$$

$$Na_2HPO_4 : \text{greq} = \text{mol} / 1 = 141.96 \text{ g για το } H^+$$

$$\text{greq} = \text{mol} / 2 = 70.98 \text{ g για το } Na^+$$

$$\text{greq} = \text{mol} / 3 = 47.32 \text{ g για τα } PO_4^{3-}$$

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

1. Οξειδωτικό**2. Αναγωγικό**

Έστω ότι θέλουμε να παρασκευάσουμε 500 ml διαλύματος Na_2SO_4 κανονικότητας 1 N.

Έχουμε ότι :

$$1 \text{ greq } \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ mol} / 2 = 142.04 / 2 = 71.02 \text{ g}$$

Άρα : 1 N διάλυμα $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 71.02 \text{ g/l}$ ή $35.51 \text{ g} / 500 \text{ ml}$ διαλύματος

3. Παρασκευή αραιότερων διαλυμάτων από πυκνότερα

Ισχύει ο τύπος :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

όπου: N_1 = συγκέντρωση αρχικού πυκνού διαλύματος

V_1 = όγκος πυκνού διαλύματος που παίρνουμε προς αραιώση

N_2 = επιθυμητή συγκέντρωση τελικού αραιού διαλύματος

V_2 = επιθυμητός όγκος τελικού αραιού διαλύματος.

B. Πειραματικό μέρος**Αντιδραστήρια - Σκεύη**

1. Στερεές χημικές ουσίες
2. Πυκνά διαλύματα διαφόρων ουσιών
3. Απεσταγμένο νερό
4. Σιφόνια, ποτήρια ζέσης, χωνιά, γιάλινες ράβδοι, ογκομετρικές φιάλες, πουάρ.

Εκτέλεση του πειράματος

Ζυγίζεται μια ποσότητα στερεού, μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και διαλύεται με απεσταγμένο νερό. Το περιεχόμενο του ποτηριού μεταφέρεται με τη βοήθεια γιάλινης ράβδου και χωνιού σε

ογκομετρική φιάλη και προστίθεται απεσταγμένο νερό μέχρι λίγο κάτω από την χαραγή. Ο όγκος συμπληρώνεται σταγόνα-σταγόνα μέχρι τη χαραγή. Η φιάλη πωματίζεται και αναδεύεται προς ομογενοποίηση του διαλύματος. (Βλέπε Σχήμα 3)

Ερώτηση 1 : Ποιά η μοριακότητα και ποιά η κανονικότητα του διαλύματος που παρασκευάσατε; Ποιά είναι τώρα η συγκέντρωση σε ppm; (Να θεωρηθεί ότι :ppm=mg/l)

2. Ένας όγκος του παραπάνω διαλύματος μεταφέρεται με τη βοήθεια σιφωνιού σε νέα ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό.

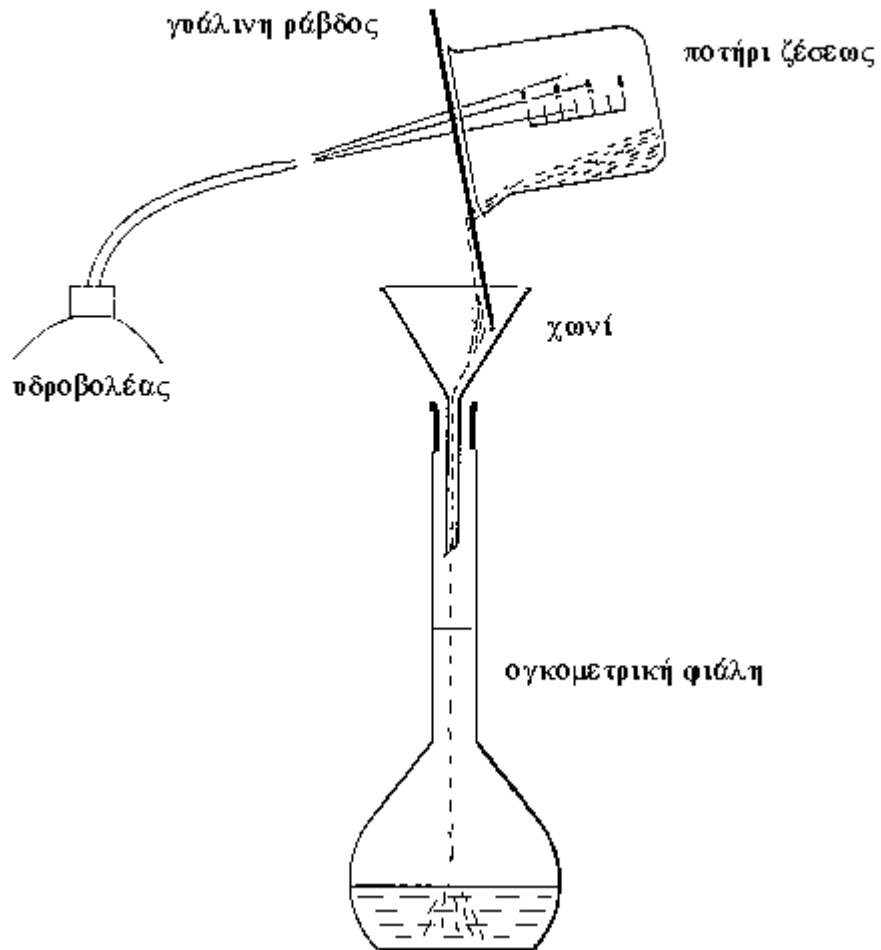
Ερώτηση 2 : Ποιά η μοριακότητα και ποιά η κανονικότητα του αραιού διαλύματος; Ποιά είναι τώρα η συγκέντρωση σε ppm ; Τι παρατηρείτε για την ισχύ της σχέσης :

$N_1 V_1 = N_2 V_2$; Ισχύει μόνο για κανονικότητες ;

3. Με τη βοήθεια σιφωνιού και πουάρ λαμβάνεται μια ποσότητα πυκνού οξέος και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη που περιέχει απεσταγμένο νερό μέχρι τα μισά. Ακολουθεί προσθήκη απεσταγμένου νερού, ανάδευση και αρραίωση μέχρι τη χαραγή.

Ερώτηση 3 : Με βάση τα στοιχεία που αναγράφονται στην ετικέτα του μπουκαλιού να υπολογίσετε την κανονικότητα αυτού του διαλύματος.

Σχήμα 3. Παρασκευή διαλυμάτων



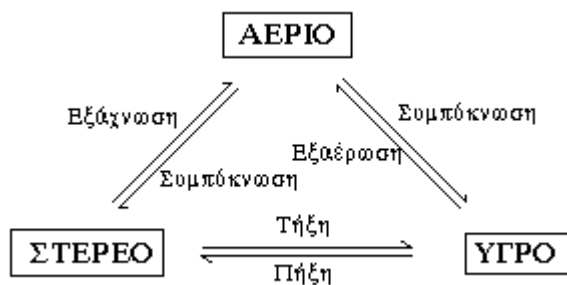
ΑΣΚΗΣΗ 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Χρήση των μεταβολών των φάσεων στην ανάλυση

Η μελέτη της χημικής ανάλυσης αρχίζει με μια από τις παλιότερες παρατηρήσεις : οι ουσίες λειώνουν και βράζουν σε ορισμένες θερμοκρασίες, αλλάζοντας έτσι μορφή από στερεή σε υγρή ή από υγρή σε αέρια και αντίστροφα. Η μεταβολή μεταξύ αυτών των καταστάσεων της ύλης ή φάσεων μας δίνει πληροφορίες που βοηθούν στην αναγνώριση της ουσίας και στον προσδιορισμό της καθαρότητάς της. Επιπλέον, επειδή ο μηχανικός διαχωρισμός των δύο φάσεων είναι σχετικά απλός, η μελέτη της κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων αποτελεί τη βάση για όλες τις τεχνικές διαχωρισμού.

Η μεταβολή των φάσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1 συμβαίνει τόσο με απλές καθαρές ουσίες ή στοιχεία όσο και με μείγματα δύο ή περισσότερων ουσιών.



Σχήμα 1. Μεταβολές μεταξύ φάσεων

2. Μέθοδοι διαχωρισμού

Οι σπουδαιότερες μέθοδοι και τεχνικές διαχωρισμού είναι οι εξής :

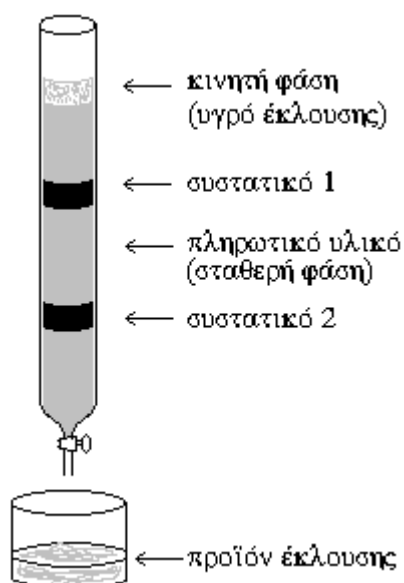
- Διήθηση
- Φυγοκέντριση
- Καταβύθιση
- Εκχύλιση
- Ιονανταλλαγή
- Απόσταξη
- Χρωματογραφία

3. Χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μείγματος χημικών ουσιών και στηρίζεται στη διαφορετική προσροφητικότητα των διαφόρων ουσιών. Στη μέθοδο αυτή διακρίνουμε δύο φάσεις: α) τη σταθερή ή στατική φάση που αποτελείται από το κατάλληλο προσροφητικό μέσο, στερεό ή υγρό και β) την κινητή φάση που αποτελείται συνήθως από ένα διαλύτη και από το μίγμα των συστατικών που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Η κινητή φάση είναι πάντα σε υγρή ή αέρια μορφή.

Ανάλογα με τους συνδυασμούς των διαφόρων καταστάσεων της σταθερής και της κινητής φάσης διακρίνουμε τους παρακάτω τύπους χρωματογραφικών μεθόδων.

- χρωματογραφία στήλης (σχήμα 2)
- χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
- χρωματογραφία ιονανταλλαγής
- υγρή χρωματογραφία
- αέρια χρωματογραφία
- χρωματογραφία σε χαρτί



Σχήμα 2. Διαχωρισμός ενός μείγματος δύο συστατικών με μια απλή χρωματογραφική στήλη.

4. Χρωματογραφία σε χαρτί

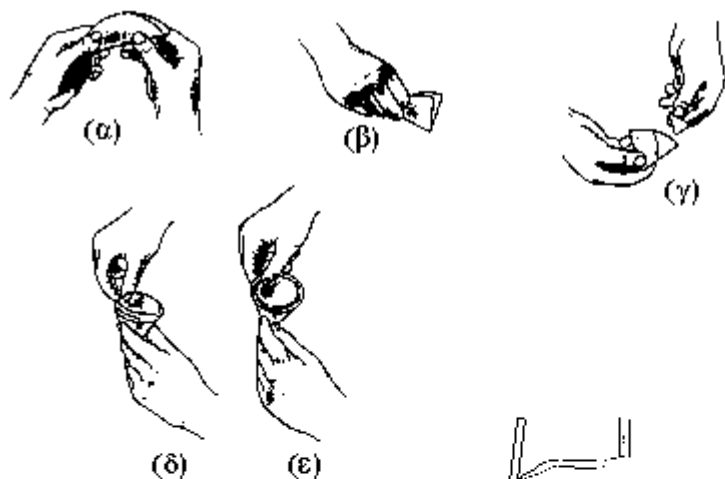
Η χρωματογραφία σε χαρτί είναι η απλούστερη απ'όλα τα είδη της χρωματογραφίας, ανήκει στη χρωματογραφία υγρού-υγρού και η σταθερή φάση της είναι ένα λεπτό στρώμα νερού (ή άλλου υγρού) που έχει προσροφηθεί σ' ένα κομμάτι χαρτί (δηλαδή στις ίνες κυτταρίνης αυτού). Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης και τα τριχοειδή φαινόμενα που εμφανίζουν οι ίνες της κυτταρίνης.

Το χαρτί που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι το συνηθισμένο διηθητικό χαρτί αλλά για καλύτερα αποτελέσματα προτιμάται το ειδικά επεξεργασμένο χαρτί Whatman No 1.

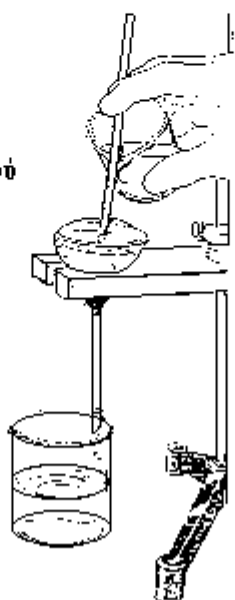
B. Πειραματικό μέρος

B1. Διήθηση

Κατασκευάζουμε σύμφωνα με το σχήμα 3 έναν απλό και έναν πτυχωτό ηθμό ταχείας διήθησης και εκτελούμε διήθηση ενός ιζήματος πχ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σύμφωνα με το σχήμα 4.



Σχήμα 3. Κατασκευή ηθμού



Σχήμα 4. Διήθηση

B2. Φυγοκέντρωση

Εκτελείται φυγοκέντριση ενός ιζήματος πχ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στη φυγόκεντρο και διαχωρίζεται το διήθημα από το υπερκείμενο διάλυμα.

B3. Χρωματογραφία σε χαρτί

Εκτελείται διαχωρισμός μίγματος δεικτών με χρωματογραφία σε χαρτί.

Υλικά-Σκεύη

1. Ένα ποτήρι ζέσεως των 50 ml
2. Ηθμός Whatman No 1 : προετοιμάζεται όπως φαίνεται στο σχήμα 5.
3. Γιάλινη ράβδος
4. Πυριαντήριο

Διαλύματα

Διάλυμα δεικτών : σε ογκομετρική φιάλη του 1 lt φέρονται :

20 ml διαλύματος κυανού του μεθυλενίου 0.05 % w/v,

30 ml διαλύματος ερυθρού του μεθυλίου 0.05 % w/v και

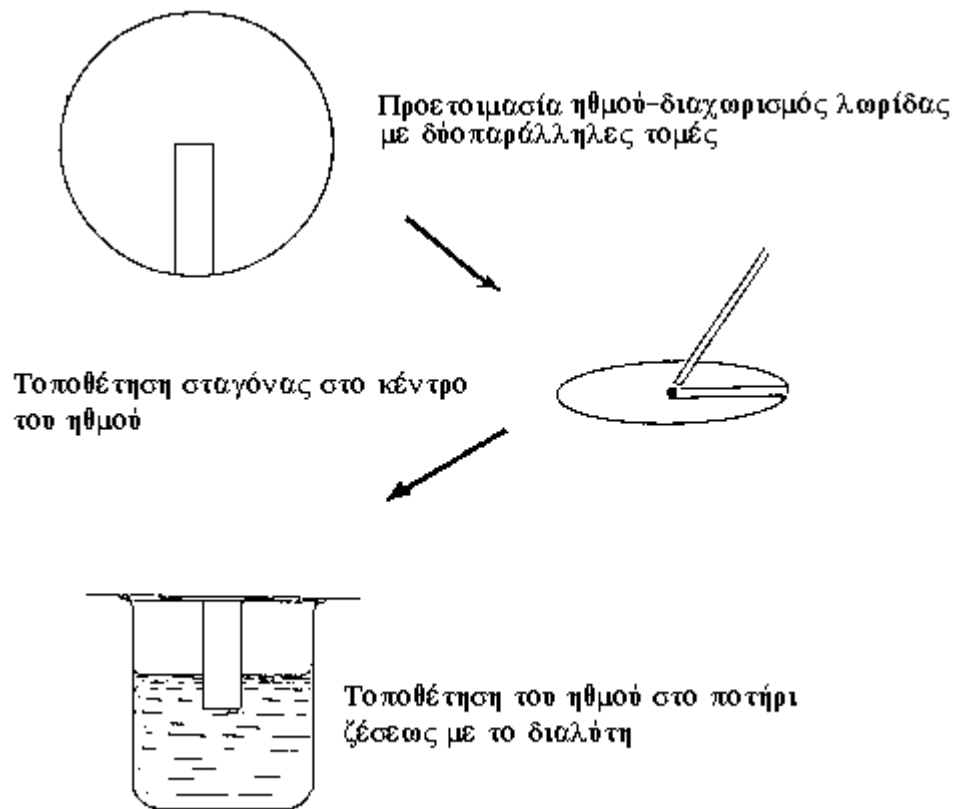
ο όγκος συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό.

Εκτέλεση πειράματος

1. Παίρνουμε τον ηθμό Whatman No 1 και διαχωρίζουμε μια λωρίδα όπως φαίνεται στο σχήμα 5.
2. Φέρνουμε στο ποτήρι ζέσεως 20 ml απεσταγμένου νερού.
3. Σκουπίζουμε προσεκτικά τα χείλη του ποτηριού με μαλακό χαρτί.
4. Τοποθετούμε στο κέντρο του ηθμού μια σταγόνα του διαλύματος δεικτών και βυθίζουμε το άκρο της λωρίδας μέσα στο ποτήρι με το απεσταγμένο νερό.
5. Αφήνουμε τον ηθμό για 20 λεπτά.
6. Απομακρύνουμε και ξηραίνουμε για 5 min τον ηθμό σε πυριαντήριο θερμοκρασίας 90 °C.

Σημείωση : Εάν δεν είναι εμφανές το κόκκινο χρώμα του δείκτη ερυθρού του μεθυλίου, τοποθετούμε τον ηθμό πάνω από ατμούς HCl.

Ερώτηση. Να αναγνωρισθούν οι ουσίες που διαχωρίστηκαν.



Σχήμα 5. Πειραματική πορεία

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**ΑΣΚΗΣΗ 3. ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗΣ ΖΩΗΣ**

Βιβλιογραφία : «Εργαστηριακές ασκήσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας», Μ.Λουλούδη, Σ.Χατζηκακού και Ν.Χατζηλιάδη, Ιωάννινα 1998, σελ.9-16.

ΑΣΚΗΣΗ 4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ - ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Αναλυτική Χημεία

Η Αναλυτική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των σχετικών ποσοτήτων των συστατικών ενός χημικού συστήματος. Η Αναλυτική Χημεία διακρίνεται στη ποιοτική και στη ποσοτική ανάλυση.

Η ποιοτική ανάλυση είναι ο κλάδος της Αναλυτικής Χημείας που έχει ως αντικείμενο έρευνας την ταυτοποίηση των στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων από τα οποία αποτελείται ένα δείγμα ύλης.

Η ποσοτική ανάλυση είναι ο κλάδος της Αναλυτικής Χημείας που έχει ως αντικείμενο έρευνας τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός ή περισσοτέρων συστατικών του δείγματος.

Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση στηρίζονται βασικά στις ίδιες θεωρητικές αρχές και είναι πρακτικά αλληλένδετες, εξετάζονται όμως χωριστά για λόγους διδακτικής και πρακτικής σκοπιμότητας. Στην αναλυτική εργασία η ποιοτική ανάλυση προηγείται σταδιακά της ποσοτικής. Συνήθως η μελέτη της ποιοτικής ανάλυσης αρχίζει με την ανόργανη ποιοτική ανάλυση που περιλαμβάνει τις αρχές και μεθόδους ανεύρεσης των ανόργανων ιόντων, τα οποία μπορεί να συνυπάρχουν σε ένα χημικό μίγμα.

Πρέπει να τονιστεί ότι η χημική ανάλυση δεν είναι απλά μια αυτόνομη χημική πράξη περιοριζόμενη στη διαπίστωση της σύνθεσης των διαφόρων ουσιών, αλλά αποτελεί, γενικότερα, αναπόσπαστο μέρος κάθε χημικής μελέτης.

2. Θεωρητικές βάσεις της ποιοτικής ανάλυσης

Ολες σχεδόν οι δοκιμές της ποιοτικής ανάλυσης βασίζονται σε αντιδράσεις μεταξύ ιόντων σε υδατικά διαλύματα. Συνήθως επιτελούνται κάποιες προκαταρκτικές διεργασίες για τον διαχωρισμό του ανιχνευόμενου συστατικού από τα υπόλοιπα, τα οποία μπορεί να δρουν παρεμποδιστικά κατά την πορεία της ανάλυσης. Στην ποιοτική ανάλυση είναι ανεκτή μια μικρή απώλεια του ανιχνευόμενου συστατικού κατά τους διαχωρισμούς μόνο εάν η απομένουσα ποσότητα είναι επαρκής για την τελική αντίδραση ανίχνευσης.

Η αντίδραση πάνω στην οποία βασίζεται μια δοκιμή ανίχνευσης κάποιου ιόντος μπορεί να είναι αμφίδρομη ή ακόμη να συνίσταται από πολλές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και παρέχουν πλήθος προϊόντων.

3. Αντιδράσεις ανίχνευσης ιόντων

Οι αντιδράσεις ανίχνευσης κατιόντων και ανιόντων που θα μελετηθούν εδώ αποτελούν τμήμα της ανόργανης ποιοτικής ανάλυσης με υγροχημική οδό. Οι βασικές τεχνικές της υγροχημικής οδού είναι η δημιουργία χαρακτηριστικών ίζημάτων με προσθήκη αντιδραστηρίων ή η παραγωγή (έκλυση) χαρακτηριστικών αερίων.

B. Πειραματικό μέρος

1.1. Ανίχνευση IV ομάδας κατιόντων : Ba^{2+} , Ca^{2+}

Τα κατιόντα της τέταρτης ομάδας (ομάδα αλκαλικών γαιών) καταβυθίζονται ως αδιάλυτες ανθρακικές ενώσεις με ανθρακικό αμμώνιο, παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας - χλωριούχου αμμωνίου. Στην ομάδα αυτή καθιζάνει και το στρόντιο, κάτω δε από ειδικές συνθήκες και το μαγνήσιο.

1.2. Απαιτούμενα αντιδραστήρια - σκεύη

1. $BaCl_2$ ή $Ba(NO_3)_2$ 0,1 M, $CaCl_2$ ή $Ca(NO_3)_2$ 0,1 M, $(NH_4)_2CO_3$ 1M, K_2CrO_4 0,1 M, H_2SO_4 2M, $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,5 M, CH_3COONH_4 6 M, CH_3COOH 4 M, NH_3 4M και 15 M, NH_4Cl 6 M, δ/μα φαινολοφθαλεΐνης.

2. Δοκιμαστικοί σωλήνες, στατώ δοκιμαστικών σωλήνων, γιάλινη ράβδος.

1.3. Πορεία προσδιορισμού.

Τα κατιόντα της IV ομάδας καταβυθίζονται από αμμωνιακά διαλύματα με προσθήκη $(NH_4)_2CO_3$ 1M. Εάν το υπό ανάλυση δείγμα είναι όξινο ή ουδέτερο, αυτό στην αρχή γίνεται αλκαλικό με NH_3 . Η καθίζηση εκτελείται παρουσία αμμωνιακών αλάτων για να παρεμποδιστεί η καθίζηση των ιόντων Mg^{2+} . Μεγάλη περίσσεια αμμωνιακών αλάτων πρέπει να αποφεύγεται, γιατί αφενός μεν περιορίζουν τη διάσταση του $(NH_4)_2CO_3$, αφετέρου Δε με την υδρόλυσή τους καθιστούν το διάλυμα όξινο, παρεμποδίζοντας έτσι την ποσοτική καταβύθιση των κατιόντων της IV ομάδας.

Καθίζηση των κατιόντων της τέταρτης ομάδας. Η καθίζηση επιτελείται εν θερμώ με περίσσεια $(NH_4)_2CO_3$ από αμμωνιακά διαλύματα, που περιέχουν και αμμωνιακά άλατα. Πρέπει όμως να αποφεύγεται ζέση ή παρατεταμένη θέρμανση του μείγματος, που περιέχει το ίζημα, γιατί προκαλείται διάσπαση του $(NH_4)_2CO_3$ και μερική διαλυτοποίηση του ιζήματος από τα αμμωνιακά άλατα.

Διαχωρισμός και ανίχνευση των ιόντων Ba^{2+} . Το ίζημα των ανθρακικών αλάτων διαλύεται σε CH_3COOH και το διάλυμα, που λαμβάνεται μετά τη ρύθμιση του pH, προστίθεται διάλυμα K_2CrO_4 , οπότε καθιζάνει κίτρινο ίζημα από $BaCrO_4$. Η ρύθμιση της οξύτητας του διαλύματος

(pH~5) είναι απαραίτητη, γιατί εάν αυτό είναι πολύ όξινο, η καθίζηση του BaCrO_4 είναι ατελής και τα ιόντα Ba^{2+} , που διαφεύγουν την καθίζηση, παρεμποδίζουν την ανίχνευση των ιόντων Ca^{2+} .

Διαχωρισμός και ανίχνευση των ιόντων Ca^{2+} . Μετά το διαχωρισμό των ιόντων βαρίου επακολουθεί καταβύθιση του ασβεστίου υπό μορφή CaCO_3 , διήθηση και διάλυση του ιζήματος σε CH_3COOH , ώστε να διαχωριστούν τα ιόντα ασβεστίου από τα κλιτρινα χρωμικά ιόντα, τα οποία μπορούν να παρεμποδίσουν την μετέπειτα ανίχνευση των ιόντων ασβεστίου. Τα ιόντα ασβεστίου ανιχνεύονται με καθίζηση υπό μορφή CaC_2O_4 .

Συστηματική ανάλυση των κατιόντων της τέταρτης ομάδας.

Σε 2 ml διαλύματος προστίθενται 1 στυ NH_4Cl 6M και 1 στυ NH_3 15 M.

Θέρμανση του δ/τος σε υδρόλουτρο 60-65 °C, προσθήκη 10 στυ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M, θέρμανση επί 2 min ακόμη και διήθηση ή φυγοκέντριση.

Στο ίζημα (BaCO_3 , CaCO_3) προστίθεται 1 ml H_2O και 6-7 στυ CH_3COOH 4 M, το όλο αναδεύεται με ράβδο και διηθείται. Στο διήθημα προστίθεται 1 στυ δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και έπειτα κατά σταγόνες NH_3 4M μέχρι εμφάνισης ρόδινης χροιάς. Προστίθενται 1 στυ CH_3COOH 4M, 1 στυ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 6 M και 1 στυ K_2CrO_4 0,1 M. Συνεχίζεται η προσθήκη K_2CrO_4 σε σταγόνες μέχρι παύσης σχηματισμού ιζήματος (3-5 στυ επαρκούν). Το ίζημα διηθείται, το διήθημα συλλέγεται. Κίτρινο ίζημα φανερώνει παρουσία Ba^{2+} .

Το διήθημα τοποθετείται σε σωλήνα σε υδρόλουτρο, προστίθεται 1 στυ NH_3 4 M και 5 στυ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M, το όλο θερμένεται επί 2 ακόμη λεπτά και διηθείται. Προστίθεται στο ίζημα 4-5 στυ CH_3COOH 4M, το όλο αναδεύεται με ράβδο και διηθείται. Το διήθημα θερμαίνεται επί 1 λεπτό και προστίθενται 2-3 στυ. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M. Λευκό ίζημα φανερώνει παρουσία Ca^{2+} .

2.1. Ανίχνευση ανιόντων της δεύτερης ομάδας (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-})

Η ανάλυση των ανιόντων της δεύτερης ομάδας, που καταβυθίζονται με ιόντα Ba^{2+} , δεν παρουσιάζει καμιά δυσκολία.

2.2. Απαιτούμενα αντιδραστήρια - σκεύη.

1. Na_2SO_4 0,1M, K_2CrO_4 0,1 M, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M, HCl 4 M, H_2O_2 3%
2. Δοκιμαστικοί σωλήνες, στατώ δοκιμαστικών σωλήνων, γιάλινη ράβδος.

2.3. Πορεία προσδιορισμού.

Καθίζηση των ανιόντων της δεύτερης ομάδας. Η καθίζηση επιτελείται από ασθενώς αλκαλικά διαλύματα με $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Διαχωρισμός και ανίχνευση θειϊκών. Με κατεργασία του ιζήματος των ανιόντων της II ομάδας με αραιό υδροχλωρικό οξύ διαλύεται το BaCrO_4 , ενώ το BaSO_4 παραμένει αδιάλυτο. Σε περίπτωση υπέρξεως μεγάλης περιόσεως χρωμικών, είναι δυνατόν να απαιτηθεί επανελημμένη έκπλυση του

ιζήματος με HCl 4M για πλήρη απομάκρυνση του κίτρινου χρώματος, γιατί αυτό παρεμποδίζει την παρατήρηση του λευκού BaSO₄.

Ανίχνευση χρωμικών. Κίτρινος χρωματισμός του ιζήματος της II ομάδας φανερώνει παρουσία χρωμικών. Η ύπαρξη αυτών διαπιστώνεται περαιτέρω με μετατροπή των ιόντων Cr₂O₇²⁻, που σχηματίζονται κατά τη διάλυση του BaCrO₄ στο HCl, με H₂O₂ προς το ασταθές κυανό υπεροξείδιο CrO₅. Η διαπίστωση μπορεί να γίνει και με προσθήκη CH₃COONa στο διάλυμα, που ελήφθη με HCl, οπότε η συγκέντρωση των ιόντων H⁺ μειώνεται και επανακαθαρίζει BaCrO₄.

Συστηματική ανάλυση των ανιόντων της δεύτερης ομάδας.

Σε δ/μα 2-5 ml προστίθεται κατά σταγόνες Ba(NO₃)₂ 0,25 M, μέχρι παύσεως σχηματισμού ιζήματος, το όλο θερμαίνεται σε υδρόλουτρο και διηθείται. Στο ίζημα (BaSO₄ και BaCrO₄) προστίθενται 1 ml ύδατος και 3-5 στυ HCl 4M, το ίζημα αναδεύεται με υάλινη ράβδο και διηθείται. Ύπαρξη λευκού υπολείμματος (BaSO₄) δηλώνει παρουσία SO₄²⁻. Στο διήθημα προστίθενται 5 στυ αιθέρα και 1-2 στυ H₂O₂ 3%. Ο σωλήνας αναταράζεται, οπότε παρουσία CrO₄²⁻ η οργανική στιβάδα χρωματίζεται κυανή (CrO₅).

ΑΣΚΗΣΗ 5. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΑΡΧΗ LE CHATELIER

Βιβλιογραφία : «Εργαστηριακές ασκήσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας», Μ.Λουλούδη, Σ.Χατζηκακού και Ν.Χατζηλιάδη, Ιωάννινα 1998, σελ.34-38.

ΑΣΚΗΣΗ 6. ΟΞΕΙΔΩΣΗ-ΑΝΑΓΩΓΗ. Η ΣΕΙΡΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

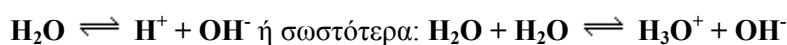
Βιβλιογραφία : «Εργαστηριακές ασκήσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας», Μ.Λουλούδη, Σ.Χατζηκακού και Ν.Χατζηλιάδη, Ιωάννινα 1998, σελ.167-172.

ΑΣΚΗΣΗ 7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ pH ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Ιονισμός του νερού

Έχει διαπιστωθεί ότι το εντελώς καθαρό νερό παρουσιάζει μια πολύ μικρή αγωγιμότητα, η οποία δείχτηκε ότι οφείλεται στον ιονισμό πολύ μικρού αριθμού μορίων νερού σύμφωνα με την εξίσωση:



$$\text{Η σταθερά ιονισμού του νερού είναι: } K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

Είναι : $[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{g/l} / 18\text{g/mol} = 55.55 \text{ mol/l}$ δηλαδή πολύ μεγάλη σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- στο οποία δίσταται ελάχιστα. Αρα η $[\text{H}_2\text{O}]$ είναι πρακτικά σταθερή. Οπότε από την (1) :

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \text{σταθερό} = K_w \text{ Αρα: } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (στους } 25 \text{ }^\circ\text{C)} \quad (2)$$

Από την (2) μπορούμε να υπολογίσουμε τις $[\text{H}^+]$ και $[\text{OH}^-]$ όχι μόνο στο νερό αλλά σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα.

Για την διευκόλυνση των πράξεων (με αποφυγή των αρνητικών δυνάμεων του 10) σε υπολογισμούς που περιλαμβάνουν $[\text{H}^+]$ ή $[\text{OH}^-]$ ο Sorensen εισήγαγε το 1909 τον όρο pH (πε-χα).

Σαν pH ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος.

$$\text{Δηλαδή: } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log(1/[\text{H}^+])$$

$$\text{Όμοια ορίζεται το pOH : } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \log(1/[\text{OH}^-])$$

$$\text{Ισχύει ότι : } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (στους } 25 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Αν σε ένα διάλυμα στους 25 °C:

α) $\text{pH} = \text{pOH}$ το διάλυμα είναι **ουδέτερο**

β) $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$ το διάλυμα είναι **αλκαλικό**

γ) $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$ το διάλυμα είναι **όξινο**

Η σχέση pH, $[\text{H}^+]$ και $[\text{OH}^-]$ φαίνεται στο σχήμα 1.

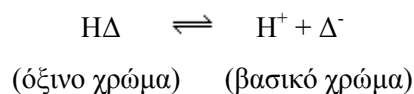
Πρέπει να τονιστεί ότι το pH παρέχει την ενεργό οξύτητα ενός διαλύματος και όχι την ολική (στοιχειακή) οξύτητά του. Αποτελεί μέτρο της ισχύος κάποιου οξέος. Πχ δύο ισομοριακά διαλύματα μονοπρωτικών οξέων διαφορετικής ισχύος διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το pH (το διάλυμα του ισχυρότερου οξέος έχει το μικρότερο pH) αλλά έχουν την ίδια ολική οξύτητα δηλαδή καταναλώνουν την ίδια ποσότητα βάσης για την εξουδετέρωσή τους.

2. Χρησιμότητα του pH

Η γνώση και ο έλεγχος της $[H^+]$ είναι συχνά απαραίτητα στην ποιοτική ανάλυση γιατί ο διαχωρισμός ορισμένων ιόντων επιτυγχάνεται μόνο σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες οξύτητας. Κατά την διερεύνηση μιας αντίδρασης ή κατά την ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου είναι αναγκαία η μελέτη της επίδρασης του pH. Η $[H^+]$ στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την αφομοίωση των θρεπτικών στοιχείων, την τοξική επίδραση κάποιων στοιχείων και την δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους. Τέλος, πολλές βιοχημικές διεργασίες τελούνται σε ορισμένες τιμές pH ενώ η δράση κάποιων φαρμάκων μπορεί να καθοριστεί από την οξύτητά τους.

3. Προσδιορισμός του pH

Μπορεί να επιτευχθεί με χρωματομετρικές και με ηλεκτρομετρικές μεθόδους. Στις χρωματομετρικές μεθόδους χρησιμοποιούνται ειδικές οργανικές ουσίες που λέγονται πρωτολυτικοί δείκτες (πίνακας 1), οι οποίες έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν χρώμα μέσα σε καθορισμένα όρια pH. Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις των οποίων τα αδιάστατα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα των ανιόντων (για οξέα) ή των κατιόντων (για βάσεις). Έστω HΔ ένα ασθενές οξύ που ιονίζεται σύμφωνα με την εξίσωση :



Σε όξινο περιβάλλον η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και υπερισχύει το χρώμα των αδιάστατων μορίων HΔ (όξινο χρώμα) ενώ σε αλκαλικό μετατοπίζεται προς τα δεξιά και υπερισχύει το χρώμα των ανιόντων Δ^- (βασικό χρώμα).

Πρακτικά το pH ενός διαλύματος προσδιορίζεται με τη βοήθεια δεικτών ως εξής: σε σειρά δοκιμαστικών σωλήνων τοποθετείται ποσότητα του εξεταζόμενου διαλύματος, προστίθενται σταγόνες δείκτη και παρατηρείται ποιος δείκτης αλλάζει χρώμα. Το pH θα βρίσκεται μεταξύ των τιμών pH στις οποίες αλλάζει χρώμα ο δείκτης. Ακριβέστερος προσδιορισμός του pH μπορεί να γίνει με σύγκριση του χρώματος που παίρνει ο δείκτης στο εξεταζόμενο διάλυμα με τα χρώματα που παίρνει ο ίδιος δείκτης σε μια σειρά ρυθμιστικών διαλυμάτων γνωστού pH.

Αντί για διαλύματα δεικτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πεχαμετρικό χαρτί δηλαδή ένα ειδικό χαρτί διαποτισμένο με ένα δείκτη ή με μίγμα δεικτών. Το χαρτί εμβαπτίζεται στο εξεταζόμενο διάλυμα και χρωματίζεται χαρακτηριστικό ανάλογα με το pH του διαλύματος.

Στις ηλεκτρομετρικές μεθόδους ο προσδιορισμός του pH γίνεται με ειδικά όργανα, τα πεχάμετρα (σχήμα 2) τα οποία δίνουν πολύ ακριβείς τιμές pH. Η αρχή των μεθόδων αυτών είναι η εξής : στο εξεταζόμενο διάλυμα εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια, ένα ενδεικτικό ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό είναι συνάρτηση της ενεργότητας των ιόντων H^+ (συνήθως ηλεκτρόδιο υάλου) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς σταθερού δυναμικού (συνήθως ηλεκτρόδιο καλομέλανα) και μετράται η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων η οποία αποτελεί μέτρο του pH του διαλύματος.

B. Πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια - Σκεύη - Όργανα

1. Πεχαμετρικό χαρτί ευρείας περιοχής pH =0-14
2. Ηλεκτρικό πεχάμετρο
3. Standard διαλύματα (buffer) βαθμονόμησης του πεχαμέτρου
4. Υδατικά διαλύματα: HCl 0,1 N, NaOH 0,1 N, KCl 0,1 N, CH₃COOH 0,1 N
5. Γιάλινη ράβδος, ποτήρι ζέσης

Εκτέλεση του πειράματος

1. Χρωματομετρικός προσδιορισμός

Εμβαπτίζουμε για λίγο ένα κομμάτι πεχαμετρικού χαρτιού σε κάθε διάλυμα ή με την γιάλινη ράβδο μεταφέρουμε μικρή ποσότητα διαλύματος πάνω στο χαρτί. Αναμένουμε για λίγο, συγκρίνουμε τον χρωματισμό με την κλίμακα χρωμάτων που απεικονίζεται στο κουτί και βρίσκουμε την τιμή pH.

2. Ηλεκτρομετρικός προσδιορισμός

α. Συνδέουμε το όργανο με το ηλεκτρικό ρεύμα και το αφήνουμε να θερμανθεί για 10 min τουλάχιστον πριν το χρησιμοποιήσουμε.

β. Βαθμονομούμε το όργανο με τα standard διαλύματα. Είναι επιθυμητό οι τιμές των buffer να βρίσκονται κοντά στις τιμές pH των διαλυμάτων που θέλουμε να μετρήσουμε (πχ για αλκαλικά διαλύματα το όργανο ρυθμίζεται με buffer pH=10)

γ. Ρυθμίζουμε την θερμοκρασία του οργάνου σύμφωνα με την θερμοκρασία των εξεταζομένων διαλυμάτων.

δ. Πλένουμε το ηλεκτρόδιο με απεσταγμένο νερό.

ε. Στεγνώνουμε το ηλεκτρόδιο με απαλό διηθητικό χαρτί.

ζ. Εμβαπτιζουμε το ηλεκτρόδιο στο εξεταζόμενο διάλυμα και σημειώνουμε την τιμή του pH.

η. Μεταξύ δύο μετρήσεων πλένουμε και στεγνώνουμε το ηλεκτρόδιο.

θ. Μεταξύ δύο μετρήσεων διακόπτουμε την λειτουργία μέτρησης (επαναφέρουμε τον διακόπτη) για λόγους ασφαλείας του οργάνου.

Σε 10 ml διαλύματος HCl 0,1 N προσθέτουμε: α) 0 ml, β) 10 ml, γ) 30 ml NaOH 0,1 N και προσδιορίζονται ηλεκτρομετρικά οι τιμές pH.

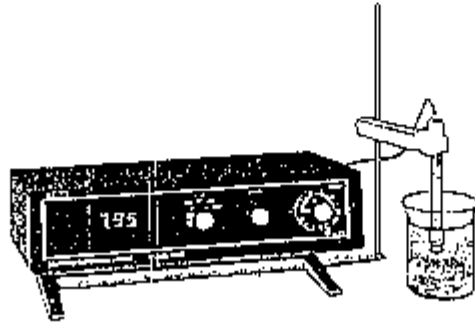
Σε 10 ml διαλύματος NaOH 0,1 N προσθέτουμε: α) 0 ml, β) 10 ml, γ) 30 ml CH₃COOH 0,1 N και προσδιορίζονται ηλεκτρομετρικά οι τιμές pH.

Ερώτηση: Να υπολογιστούν θεωρητικά και πειραματικά οι τιμές των pH όλων των παραπάνω διαλυμάτων και να σχολιαστούν οι παρατηρούμενες διαφορές.

Σχήμα 1. Σχέση pH, $[H^+]$ και $[OH^-]$

$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	πολύ			ελαφρά				ελαφρά				πολύ			
	όξινο						βασικό								

Σχήμα 2. Πεχόμετρο



Πίνακας 1. Πρωτολυτικοί δείκτες

Δείκτες, ΗΔ	pK _{ΗΔ}	Περιοχή αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			Όξινο περιβάλλον	Αλκαλικό περιβάλλον
Ιώδες του μεθυλίου		0,0-3,2	Κίτρινο	Ιώδες
Ερυθρό κρεσόλης (όξινο πεδίο)		0,2-1,8	Ερυθρό	Κίτρινο
Πράσινο μαλαχίτη (όξινο πεδίο)		0,2-1,8	Κίτρινο	Πρασινοκυανό
Κυανό θυμόλης (όξινο πεδίο)	1,6	1,2-2,8	Ερυθρό	Κίτρινο
2,4-Δινιτροφαινόλη		2,6-4,4	Άχρωμο	Κίτρινο
Κυανό βρωμοφαινόλης	4,2	3,0-4,6	Κίτρινο	Κυανοϊώδες
Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (ηλιανθίνη)	3,5	3,2-4,4	Ερυθρό	Κιτρινοπορτοκαλί
Ερυθρό του Κογκό		3,0-5,2	Κυανοϊώδες	Ερυθρό
Πράσινο βρωμοκρεσόλης	4,9	3,9-5,4	Κίτρινο	Κυανό
Ερυθρό του μεθυλίου	5,0	4,2-6,2	Ερυθρό	Κίτρινο
π-Νιτροφαινόλη		5,0-7,0	Άχρωμο	Κίτρινο
Πορφυρό βρωμοκρεσόλης	6,4	5,2-6,8	Κίτρινο	Πορφυρό
Κυανό βρωμοθυμόλης	7,3	6,0-7,6	Κίτρινο	Κυανό
Ερυθρό φαινόλης	8,0	6,8-8,2	Κίτρινο	Ερυθρό
Ερυθρό κρεσόλης	8,4	1,2-8,8	Κίτρινο	Ερυθρό
Ηλιοτρόπιο		5,0-8,0	Ερυθρό	Κυανό
Κυανό θυμόλης (βασικό πεδίο)	9,0	8,0-9,6	Κίτρινο	Κυανό
Φαινολοφθαλεΐνη	9,5	8,0-9,8	Άχρωμο	Ερυθρό
Θυμολοφθαλεΐνη	9,5	9,3-10,5	Άχρωμο	Κυανό
Κίτρινο αλιζαρίνης		10,1-12,0	Κίτρινο	Ερυθρό
Πράσινο μαλαχίτη (βασικό πεδίο)		11,4-13,0	Πράσινο	Άχρωμο
Τρινιτροβενζόλιο		12,0-14,0	Άχρωμο	Πορτοκαλί

ΑΣΚΗΣΗ 8. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

Αλκαλιμετρία

A. Θεωρητικό μέρος

1. Ογκομετρική Ανάλυση

Η ογκομετρική ανάλυση είναι μια από τις πιο χρήσιμες και πιο ευρέως εφαρμοσμένες αναλυτικές μεθόδους. 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.

2. Ορισμένες έννοιες χρήσιμες στην ογκομετρική ανάλυση

Πρότυπο διάλυμα ή τιτλοδότης : Διάλυμα αντιδραστηρίου του οποίου η συγκέντρωση είναι γνωστή με ακρίβεια.

Προχοΐδα : όργανο προσθήκης και μέτρησης όγκου του προτύπου (συνήθως) διαλύματος (σχ. 1).

Ογκομέτρηση ή τιτλοδότηση : η διαδικασία κατά την οποία ένα πρότυπο διάλυμα προστίθεται αργά από μια προχοΐδα σε ένα διάλυμα ουσίας (σχήμα 2) μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Ο όγκος που απαιτείται για την τιτλοδότηση βρίσκεται από την διαφορά της αρχικής από την τελική ένδειξη της προχοΐδας (σχήμα 3).

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 να προσδιοριστεί πειραματικά.

Οπισθοογκομέτρηση : μερικές φορές είναι απαραίτητο να προσθέσουμε περίσσεια προτύπου διαλύματος στο αναλυόμενο δείγμα και να προσδιορίσουμε κατόπιν την ποσότητα του προτύπου διαλύματος που δεν αντέδρασε με προσθήκη ενός νέου προτύπου διαλύματος.

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 ιδιότητές 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 (βλέπε άσκηση 2) 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.

3. Προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί μια χημική αντίδραση στην ογκομετρική ανάλυση.

- 1) Η αντίδραση πρέπει να είναι στοιχειομετρική.
- 2) Η αντίδραση πρέπει να είναι ποσοτική.
- 3) Η αντίδραση πρέπει να είναι ταχεία.
- 4) Πρέπει να υπάρχει τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου (δείκτες ή φυσικοχημικές μέθοδοι).

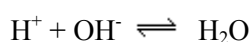
4. Ταξινόμηση των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσης

Ανάλογα με τον τύπο της χημικής αντίδρασης διακρίνονται σε:

- 1) Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης.
- 2) Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις.
- 3) Ογκομετρήσεις καθιζήσεως (σχηματισμός ιζήματος).
- 4) Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις (σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων πχ Ca^{2+} με EDTA)

5. Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης (Οξυμετρία-Αλκαλιμετρία)

Με την οξυμετρία προσδιορίζονται ογκομετρικά οι βάσεις ενώ με την αλκαλιμετρία τα οξέα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής :



Στο σχήμα 4 δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

Στη σημερινή άσκηση θα γίνει ο προσδιορισμός της οξύτητας διαλύματος υδροχλωρικού οξέως άγνωστης κανονικότητας (αλκαλιμετρία).

B. Πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια-Σκεύη

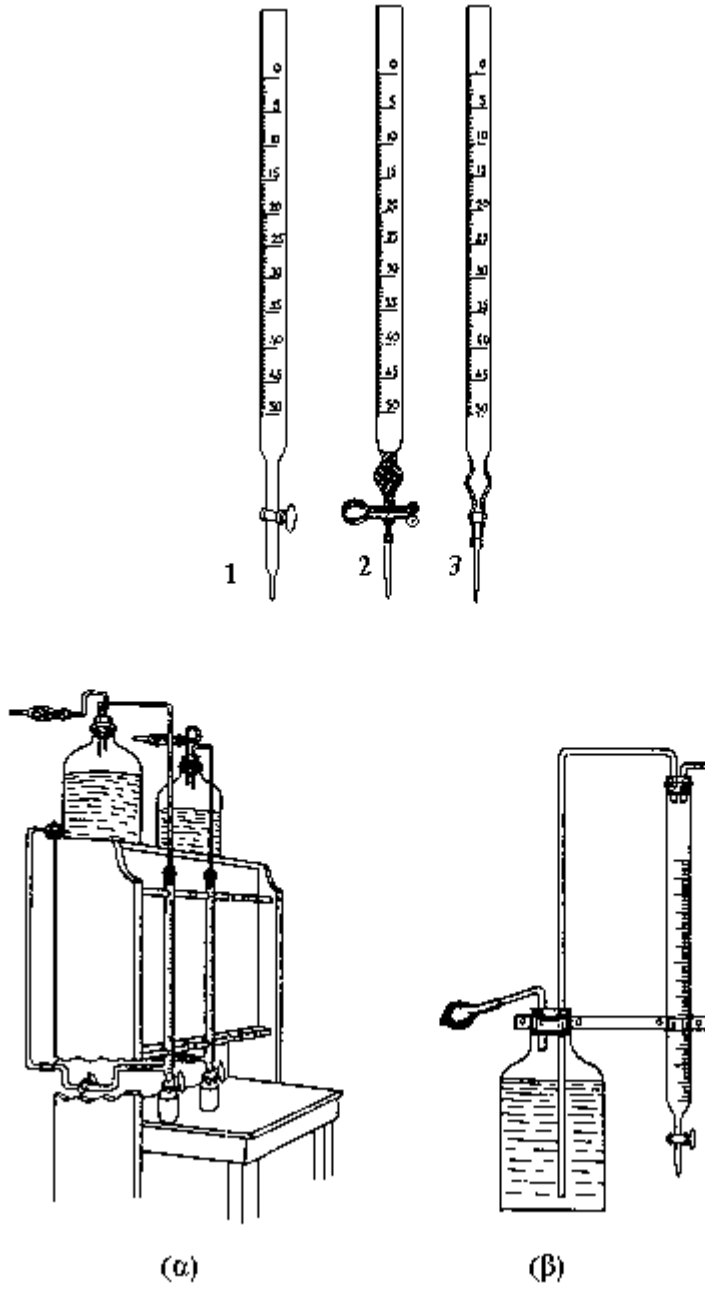
1. Πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1000 N
2. Διαλύματα HCl διαφόρων κανονικοτήτων.
3. Διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 0.5 % σε αιθανόλη 50 %
4. Προχοΐδα των 50.00 ml
5. Κωνικές φιάλες των 250 ml

6. Σιφώνιο των 20.00 ml

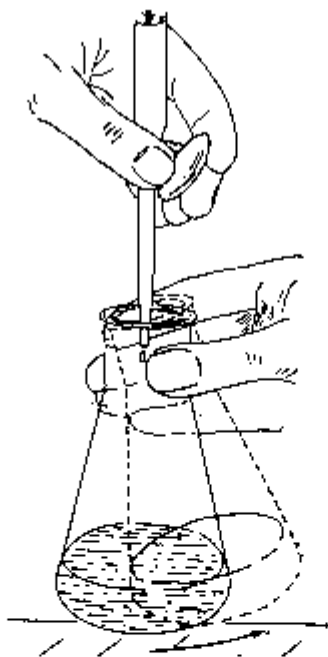
Εκτέλεση προσδιορισμού

Σε κωνική φιάλη των 250 ml φέρονται 20.00 ml του διαλύματος HCl, άγνωστης κανονικότητας, 30 ml απεσταγμένου νερού και 3-4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και το μίγμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH μέχρι το διάλυμα να πάρει ρόδινο χρώμα. Η ανάλυση επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές.

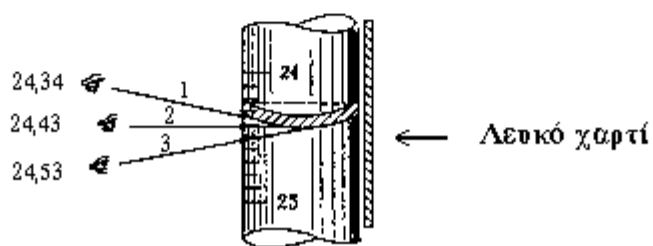
Ερώτηση: Να υπολογιστούν οι τιμές της κανονικότητας (με βάση τη σχέση $N_1V_1=N_2V_2$) και να εξαχθεί ο μέσος όρος των τιμών αυτών.



Σχήμα 1. 1,2,3 : Διάφοροι τύποι προχοϊδων. α,β : Σύνδεση προχοϊδων με φιάλες που περιέχουν πρότυπο διάλυμα

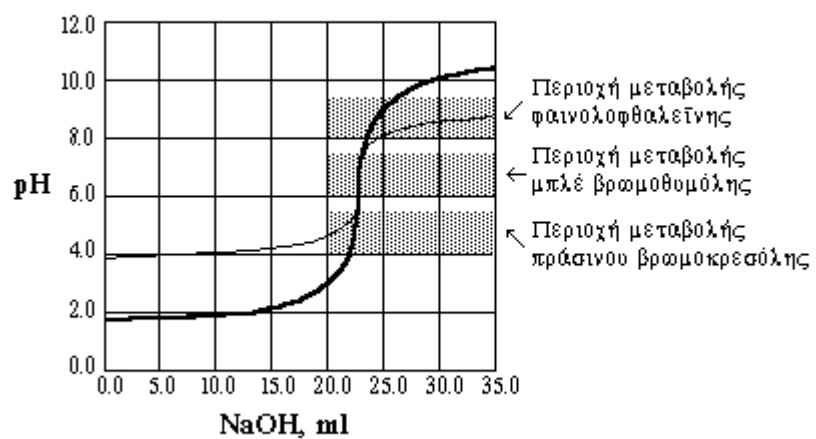


Σχήμα 2. Ορθός χειρισμός της στρόφιγγας της προχοΐδας κατά την ογκομέτρηση



Σχήμα 3. Ανάγνωση προχοΐδας. Το μάτι πρέπει να βρίσκεται σε ευθεία σε σχέση με το κάτω μέρος του μηνίσκου (για άχρωμα διαλύματα) ή σε σχέση με το πάνω μέρος του (για έγχρωμα διαλύματα).

1 : χαμηλή ανάγνωση, 2 : ορθή ανάγνωση, 3 : υψηλή ανάγνωση.



Σχήμα 4. Καμπύλη ογκομέτρησης διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH

Παχιά καμπύλη : 50.0 ml διαλύματος HCl 0.0500 N με 0.1000 N NaOH.

Λεπτή καμπύλη : 50.0 ml διαλύματος HCl 0.0005 N με 0.0010 N NaOH.

ΑΣΚΗΣΗ 9. ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Μαγγανομετρία

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Οι οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσης και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τόσο ανοργάνων στοιχείων όσο και χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών μορίων.

Εκτός από τις γενικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί στην ογκομετρική ανάλυση (βλέπε άσκηση 5), επιπλέον θα πρέπει να λαμβάνει χώρα μια μόνο στοιχειομετρική αντίδραση (ή τουλάχιστο να μπορεί να καθοριστεί ποια στοιχειομετρική αντίδραση θα συμβεί με αυστηρή ρύθμιση των πειραματικών συνθηκών) και αυτό γιατί πολλές ουσίες είτε αντιδρούν σύμφωνα με περισσότερες από μια αντιδράσεις είτε δίνουν δευτερεύουσες αντιδράσεις (πχ αντιδρούν με το νερό ή με το οξυγόνο).

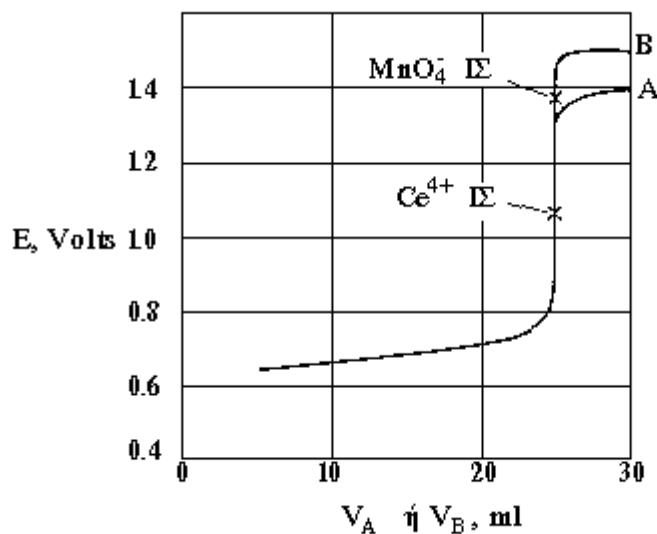
Οι οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις σε ιονικά συστήματα είναι ταχείες και σ'αυτά εφαρμόζεται η τεχνική της άμεσης ογκομέτρησης. Αντίθετα κατά τον προσδιορισμό των περισσότερων οργανικών ενώσεων εφαρμόζεται η τεχνική της οπισθοογκομέτρησης. Σε κάθε οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση η προσδιοριζόμενη ουσία πρέπει να βρίσκεται ποσοτικά (100%) στην ίδια οξειδωτική κατάσταση. Αλλιώς θα πρέπει πριν την ογκομέτρηση να αναχθεί ή να οξειδωθεί με προσθήκη του κατάλληλου αναγωγικού ή οξειδωτικού μέσου σε περίσσεια (δεδομένου ότι η ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας δεν είναι γνωστή). Οι ουσίες αυτές για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να μην παρεμποδίζουν την ογκομέτρηση ή να μπορούν να απομακρυνθούν ή να καταστραφούν εύκολα λχ με ζέση του διαλύματος (πχ Cl_2 , Br_2), με θέρμανσή του (πχ H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) ή με διήθηση (πχ NaBiO_3).

Στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις ο καθορισμός του τελικού σημείου γίνεται με χρήση δεικτών ή γραφικά από την καμπύλη ογκομέτρησης (Σχήμα 1).

2. Ουσίες που χρησιμοποιούνται στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις

Οι οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις πρέπει να είναι σταθερές στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη (συνήθως νερό) ή τουλάχιστον να αντιδρούν με πολύ μικρή (αμελητέα) ταχύτητα με αυτόν. Πρέπει επίσης να είναι εύκολη η παρασκευή και ο χειρισμός των προτύπων διαλυμάτων. Τα συνηθέστερα οξειδωτικά

είναι : KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, άλατα του Ce(IV) , I_2 , KBrO_3 , HIO_4 . Τα συνηθέστερα αναγωγικά είναι : ιόντα Fe^{2+} , αρσενικόδη, οξαλικά και $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Σχήμα 1. Καμπύλες ογκομέτρησης 50.00 ml διαλύματος Fe^{2+} 0.05000 M με:

(A) διάλυμα Ce(IV) 0.1000 M και

(B) διάλυμα KMnO_4 0.02000 M

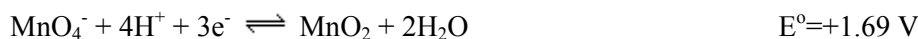
3. Μαγνηιομετρία

Το KMnO_4 είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση αναγωγικών ουσιών ενώ χρησιμεύει ταυτόχρονα και σαν δείκτης επειδή μικρή περίσσεια αυτού μετά το ισοδύναμο σημείο δίνει ρόδινη χροιά στο διάλυμα. Οι συνήθεις ημιαντιδράσεις αναγωγής των υπερμαγνητικών ιόντων είναι οι εξής:

α) σε ισχυρά όξινα διαλύματα:



β) σε ασθενή όξινα, ουδέτερα και ασθενή αλκαλικά διαλύματα (pH=2-12):

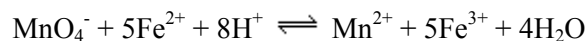


γ) σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα:



Στις ογκομετρήσεις η ανάλυση γίνεται συνήθως σε ισχυρά όξινο περιβάλλον.

Στη σημερινή άσκηση θα γίνει ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{2+} σε άγνωστο δείγμα. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής : Τα ιόντα Fe^{2+} ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0.1000 N σε ισχυρά όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την αντίδραση :



B. Πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια-Σκεύη

1. Στερεή ουσία : FeSO₄
2. Πρότυπο διάλυμα KMnO₄ 0.1000 N (παρατήρηση 1)
3. Διάλυμα H₂SO₄ 1 : 5
4. Προχοΐδα των 50.00 ml
5. Κωνική φιάλη των 250 ml
6. Σιφόνιο των 50.00 ml

Εκτέλεση του προσδιορισμού

Σε περίπου 0.5 g FeSO₄ προστίθενται 75 ml διαλύματος H₂SO₄ 1:5, ακολουθεί ανάδευση μέχρι διαλυτοποίησης του στερεού και προσθήκη 150 ml απεσταγμένου νερού. Λαμβάνονται με σιφόνιο 50.00 ml του παραπάνω μίγματος, μεταφέρονται σε κωνική φιάλη και ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα KMnO₄ 0.1000 N υπό συνεχή και έντονη ανάδευση (παρατήρηση 2) μέχρι το διάλυμα να πάρει ρόδινο χρώμα που να παραμένει σταθερό για 30 sec (παρατηρήσεις 3,4). Η ανάλυση επαναλαμβάνεται δύο φορές ακόμη.

Παρατηρήσεις

1. Παρασκευάζεται από αμπούλα με αραίωση με βραστό και ψυχθέν απεσταγμένο νερό. Η ζέση του νερού αποσκοπεί στην πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών που πιθανόν να περιέχει και που προκαλούν σφάλμα στην ανάλυση.
2. Απαιτείται έντονη ανάδευση για την αποφυγή τοπικής περίσσειας MnO₄⁻, η οποία μπορεί να προκαλέσει τοπική ελάττωση της συγκέντρωσης H⁺. Αν το τελευταίο συμβεί είναι πιθανόν να έχουμε αναγωγή των MnO₄⁻ σε MnO₂.
3. Το διάλυμα αποχρωματίζεται κατά την παραμονή λόγω της αντίδρασης :



4. Επειδή έχουμε έγχρωμο διάλυμα, κατά την λήψη της ένδειξης της προχοΐδας λαμβάνουμε υπόψη την κορυφή του σχηματιζόμενου μηνίσκου και όχι την βάση του (βλέπε άσκηση 8).

Ερώτηση: Με βάση τη σχέση: $N_{\text{αναγ}} \cdot V_{\text{αναγ}} = N_{\text{οξειδ}} \cdot V_{\text{οξειδ}}$, να υπολογίσετε τις τρεις τιμές συγκεντρώσεων και να εξάγετε το μέσο όρο αυτών.

ΑΣΚΗΣΗ 10. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σκληρότητα νερού

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

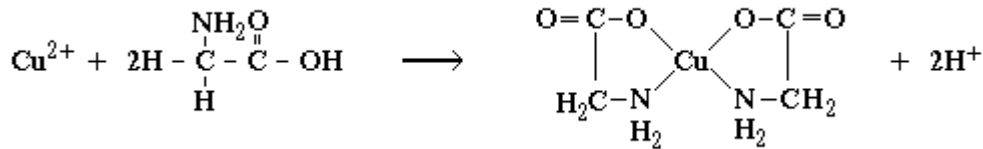
Οι συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ως αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις στο μόριο των οποίων περιέχονται ορισμένες ομάδες δότες ηλεκτρονίων, οι οποίες σχηματίζουν σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μεταλλοϊόντα.

2. Αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων

Τα περισσότερα μεταλλοϊόντα αντιδρούν με ενώσεις που έχουν διαθέσιμα ένα ή περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων και σχηματίζουν ενώσεις ένταξης ή σύμπλοκα ιόντα. Η ένωση δότης λέγεται υποκαταστάτης και πρέπει να έχει ένα τουλάχιστον ζεύγος ηλεκτρονίων διαθέσιμο για τον σχηματισμό του δεσμού. Συνήθεις ανόργανοι υποκαταστάτες είναι το νερό, η αμμωνία και τα ιόντα των αλογόνων.

Αριθμός ένταξης ενός κατιόντος ονομάζεται ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών που τείνει να σχηματίσει το κατιόν με τις ομάδες δότες ηλεκτρονίων. Συνήθεις τιμές του αριθμού ένταξης είναι 2,4 και 6. Οι ενώσεις που προκύπτουν μπορεί να έχουν ουδέτερο, θετικό ή αρνητικό φορτίο. Πχ ο Cu(II) που έχει αριθμό ένταξης 4 σχηματίζει: α) με την NH₃ το κατιονικό σύμπλοκο [Cu(NH₃)₄]²⁺, β) με την γλυκίνη το ουδέτερο σύμπλοκο [Cu(NH₂CH₂COO)₂] ενώ με τα Cl⁻ το ανιονικό σύμπλοκο [CuCl₄]²⁻.

Οι ογκομετρικές μέθοδοι που βασίζονται στον σχηματισμό συμπλόκων είναι γνωστές από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Η μεγάλη όμως διάδοσή τους στην Αναλυτική Χημεία επήλθε πρόσφατα μετά την ανακάλυψη μιας ειδικής κατηγορίας ενώσεων ένταξης, των χηλικών ενώσεων. Όταν ένα μεταλλοϊόν συμπλοκοποιείται με δύο ή περισσότερες ομάδες δότες ηλεκτρονίων ενός μόνο υποκαταστάτη τότε έχουμε το σχηματισμό ενός πενταμελούς ή εξαμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου, της χηλικής ένωσης. Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε το σύμπλοκο του χαλκού με την γλυκίνη. Εδώ ο χαλκός σχηματίζει δεσμούς με το οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας και το άζωτο της αμινομάδας :

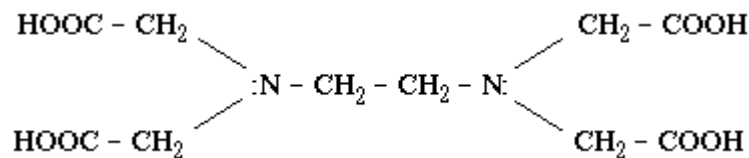


Ένας υποκαταστάτης που έχει μία μόνο ομάδα δότη ηλεκτρονίων λέγεται μονοδοντικός (πχ NH_3), ενώ άλλοι που έχουν δύο ομάδες λέγονται διδοντικοί (πχ γλυκίνη). Σήμερα είναι γνωστοί τρι-, τετρα-, πεντα- και εξα-δοντικοί υποκαταστάτες. Σαν αντιδραστήρια τιτλοδότησης, οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες παρουσιάζουν δύο πλεονεκτήματα έναντι των μονοδοντικών: α) αντιδρούν απότομα με τα κατιόντα και συνεπώς παρέχουν οξύτερα τελικά σημεία ογκομέτρησης και β) αντιδρούν με τα μεταλλοϊόντα σε ένα συνήθως στάδιο ενώ ο σχηματισμός συμπλόκων με μονοδοντικούς υποκαταστάτες περιλαμβάνει δύο περισσότερα ενδιάμεσα στάδια.

Από τα συνήθως χρησιμοποιούμενα στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις αμινοπολυκαρβοξυλικά οξέα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικό οξύ (συντμείται σε EDTA ή H_4Y) το οποίο εξετάζεται στην επόμενη ενότητα.

3. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ - EDTA

Το EDTA έχει την ακόλουθη δομή:



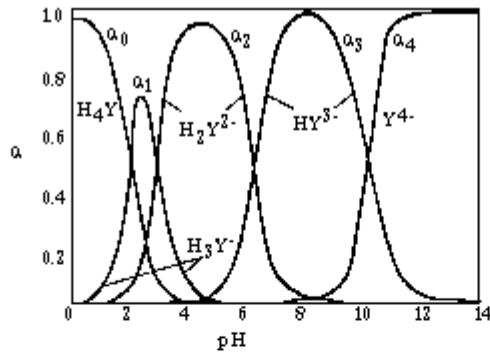
Το μόριό του έχει έξι δυνατές θέσεις δέσμευσης ενός μεταλλοϊόντος : 4 καρβοξυλικές ομάδες και 2 αμινοομάδες, συνεπώς είναι ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης. Οι διάφορες μορφές του EDTA παρίστανται συνήθως ως εξής :

H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} και Y^{4-} . Το ποιά μορφή θα επικρατήσει εξαρτάται συνήθως από το pH του διαλύματος (βλέπε σχήμα 1).

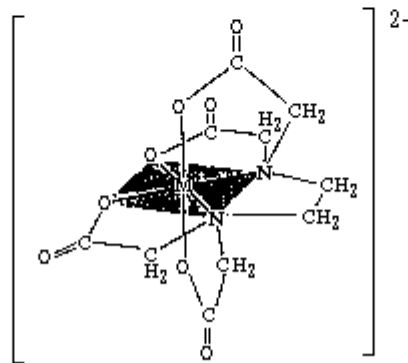
Η ευρεία χρησιμοποίηση του EDTA στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις οφείλεται σε ορισμένα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι των άλλων συμπλεκτικών αντιδραστηρίων :

α) Το τετρασθενές ανιόν του EDTA (Y^{4-}) σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα σε αναλογία 1 : 1.

β) Με αυστηρό έλεγχο του pH μπορούμε να επιλέξουμε ποιά μεταλλοϊόν θα συμπλοκοποιηθεί.



Σχήμα 1. Σύσταση διαλυμάτων EDTA ως συνάρτηση του pH



Σχήμα 2. Δομή συμπλόκου μετάλλου/EDTA

γ) Το EDTA κυκλοφορεί στο εμπόριο υπό την μορφή δινατρίου άλατος $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, το οποίο είναι πρότυπη ουσία ικανοποιητικού βαθμού καθαρότητας, παρέχουσα καλά τελικά σημεία ογκομέτρησης και επιπλέον κοστίζει σχετικά φθηνά. Το άλας αυτό χρησιμοποιείται για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων EDTA γιατί το οξύ H_4Y είναι δυσδιάλυτο σε νερό.

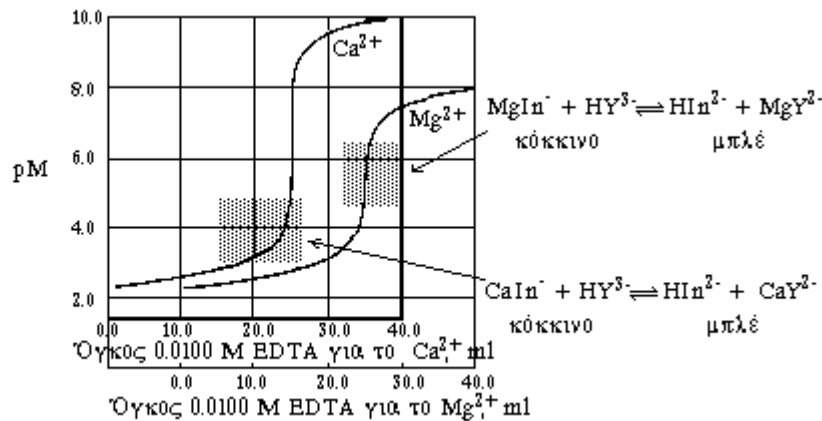
δ) Όλα τα σύμπλοκα μετάλλου/EDTA είναι ευδιάλυτα.

4. Καθορισμός του τελικού σημείου στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις

Το τελικό σημείο στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις καθορίζεται συνήθως με τη βοήθεια μεταλλικών δεικτών ή ποτενσιομετρικά ή φασματοφωτομετρικά.

Οι μεταλλικοί δείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζουν με τα μεταλλοϊόντα σύμπλοκα, $\text{M}\Delta$, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη Δ .

Θεωρητικά, είναι δυνατό να καθορισθεί το τελικό σημείο μιας συμπλοκομετρικής ογκομέτρησης από την ποτενσιομετρική καμπύλη ογκομέτρησης (E ή pM ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου του EDTA (βλέπε σχήμα 3).



Σχήμα 3. Καμπύλες ογκομέτρησης 50.00 ml διαλύματος 0.00500 M ως προς Ca^{2+} και ως προς Mg^{2+} σε $\text{pH}=10.00$. Οι σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στις περιοχές αλλαγής χρώματος του δείκτη EBT.

5. Προσδιορισμός της σκληρότητας νερού

Η χρήση σκληρού νερού, δηλαδή νερού που περιέχει υπερβολικές ποσότητες διαλυμένων αλάτων κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου δημιουργεί πολλά προβλήματα. Πχ το σκληρό νερό προκαλεί προβλήματα στους ατμολέβητες και σε παρόμοια μηχανήματα διότι αποτίθεται CaCO_3 στα τοιχώματα αυτών κατά την θέρμανση του νερού. Επίσης πολύ σκληρό νερό δεν είναι πόσιμο και προκαλεί διαταραχές στην υγεία. Για τους λόγους αυτούς επιβάλλεται ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού ώστε, όπου αυτό αποδειχθεί απαραίτητο, να λαμβάνονται μέτρα για την αποσκλήρυνσή του.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας νερού είναι η πιο σημαντική εφαρμογή των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων με EDTA. Συνήθως προσδιορίζεται η ολική σκληρότητα του νερού δηλαδή το σύνολο ασβεστίου και μαγνησίου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι (βαθμοί σκληρότητας ή σκληρομετρικοί βαθμοί) για να εκφράσουμε την σκληρότητα του νερού :

1 γερμανικός βαθμός σκληρότητας, $D^\circ = 1 \text{ mg CaO}/100 \text{ ml νερού}$

1 γαλλικός βαθμός σκληρότητας, $F^\circ = 1 \text{ mg CaCO}_3/100 \text{ ml νερού}$

1 αγγλικός βαθμός σκληρότητας, 1 κόκκος (grain=0.0648 g) CaCO_3 ανά γαλλόνι (10.000 κόκκοι) νερού.

Στις ΗΠΑ η σκληρότητα εκφράζεται σε $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ νερού δηλαδή μέρη CaCO_3 ανά εκατομμύριο (ppm).

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής : κατά την ογκομέτρηση διαλύματος που περιέχει ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} με EDTA, παρουσία δείκτη μαύρου εριοχρώματος T (EBT) σε $\text{pH}=10$ (παρατήρηση 1), συμπλοκοποιείται πρώτα το ασβέστιο και στη συνέχεια το μαγνήσιο. Στο τελικό σημείο λαμβάνει χώρα χρωματική αλλαγή από ερυθρό (χρώμα του συμπλόκου Mg-EBT) σε κυανό

3. Το EDTA διαλύεται αργά (~20 min ή παραπάνω). Για το λόγο αυτό η παρασκευή του θα πρέπει να γίνεται μία μέρα πριν να χρησιμοποιηθεί και αν παραμένουν αδιάλυτα σωματίδια τότε πρέπει να διηθείται γιατί αλλιώς η συγκέντρωσή του συνεχώς θα μεταβάλλεται όσο αυτά διαλύονται.

Ερώτηση: Με βάση τον τύπο :

$$\text{mg CaCO}_3 \text{ ανά } 100 \text{ ml ύδατος} = 100 \times (N_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}})$$

να υπολογιστούν οι τρεις τιμές περιεκτικότητας και να εξαχθεί ο μέσος όρος.

Πίνακας 1. Σκληρότητα του νερού ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε CaCO_3 .

	CaCO_3 mg/100ml ή F°	CaCO_3 ppm
Μαλακό	0-6	0-60
Μέτρια μαλακό	6-10	60-100
Ελαφρά σκληρό	10-15	100-150
Μέτρια σκληρό	15-20	150-200
Σκληρό	20-30	200-300
Πολύ σκληρό	>30	>300

ΑΣΚΗΣΗ 11. ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Αν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που είναι εμβαπτισμένα σε διάλυμα ηλεκτρολύτη (οξύ, βάση άλας) τότε παρατηρείται μετακίνηση των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια δηλαδή τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών είναι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ικανότητα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα δηλαδή η αγωγιμότητά του καθορίζεται από τον αριθμό των κατιόντων και των ανιόντων που περιέχονται στο διάλυμα καθώς επίσης και από το πόσο εύκολα ή δύσκολα μετακινούνται.

2. Σημαντικές σχέσεις στην αγωγιμομετρία

α) Αντίσταση, R. Κάθε αγωγός προβάλλει αντίσταση R στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$R = \rho l / S \quad (1)$$

όπου: R: η αντίσταση σε ohms (Ω)

ρ : ειδική αντίσταση που εξαρτάται από τη φύση του αγωγού

l: απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ή μήκος αγωγού σε cm

S: επιφάνεια των ηλεκτροδίων σε cm

β) Ηλεκτρική αγωγιμότητα ή απλά αγωγιμότητα διαλύματος, A.

$$A = R^{-1} \quad (2)$$

σε mhos ή Ω^{-1} ή Siemens, S.

γ) Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, κ

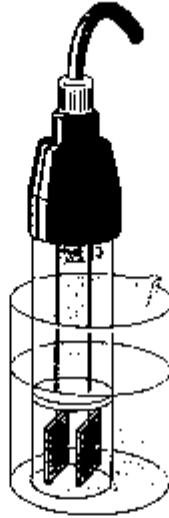
$$\kappa = \rho^{-1} = l / RS \quad (3)$$

σε $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ή S cm^{-1}

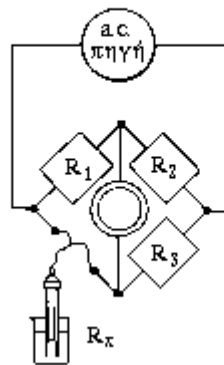
3. Μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων

Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος μετράται έμμεσα με μέτρηση της αντίστασης του διαλύματος συνδέοντας την κυψελίδα αγωγιμότητας (σχήμα 1) που περιέχει το διάλυμα με ένα κύκλωμα γέφυρας Wheatstone όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Η κυψελίδα είναι συνήθως κατασκευασμένη από σκληρό γυαλί και φέρει στο εσωτερικό μέρος ηλεκτρόδια λευκοχρύσου σε μορφή τετράγωνων ή

ορθογώνιων πλακών (φύλλων) επιφάνειας S , τοποθετημένων παράλληλα σε ορισμένη απόσταση l . Το πηλίκο l/S καθορίζει την σταθερά της κυψελίδας K .



Σχήμα 1. Κυψελίδα αγωγιμότητας



Σχήμα 2. Κύκλωμα γέφυρας Wheatstone συνδεδεμένο με την κυψελίδα αγωγιμότητας.

Μεταβάλλουμε την αντίσταση R_3 έως ότου τα σημεία A, B αποκτήσουν το ίδιο δυναμικό. Τότε ισχύει η σχέση:

$$R_x / R_1 = R_3 / R_2$$

$$R_x = R_3 R_1 / R_2$$

Οι αντιστάσεις R_1, R_2, R_3 είναι γνωστές άρα από την παραπάνω σχέση υπολογίζεται η αντίσταση R_x του διαλύματος και από αυτήν η αγωγιμότητα A_x .

Στην πραγματικότητα αυτό που ενδιαφέρει κυρίως είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα κ . Πρακτικά έχειδειχθεί ότι είναι πιο σωστό να βαθμονομηθεί η κυψελίδα αγωγιμότητας με χρήση ενός διαλύματος γνωστής αγωγιμότητας και κατόπιν να μετρηθεί η αγωγιμότητα του εξεταζόμενου διαλύματος. Απαιτείται συνεπώς διόρθωση των αποτελεσμάτων δηλαδή πολλαπλασιασμός αυτών με ένα συντελεστή διόρθωσης που ορίζεται ως το πηλίκο:

$$\kappa' / \kappa$$

όπου: κ' : τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαλύματος (KCl) γνωστής συγκέντρωσης όπως έχει βρεθεί σε ειδικούς βιβλιογραφικούς πίνακες σε $S\text{ cm}^{-1}$

κ : μετρηθείσα τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ίδιου διαλύματος (KCl) γνωστής συγκέντρωσης σε $S\text{ cm}^{-1}$

Η τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξαρτάται από την θερμοκρασία όπως φαίνεται στον πίνακα 1. Συνήθως εργαζόμαστε στην θερμοκρασία αναφοράς των $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 1. Τιμές ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαλυμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Θερμοκρασία $^\circ\text{C}$	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, $S\text{ cm}^{-1}$		
	KCl 1N	KCl 0.1N	KCl 0.01N
10	0.08319	0.00933	0.001020
15	0.09252	0.01048	0.001147
16	0.09441	0.01072	0.001173
17	0.09631	0.01095	0.001199
18	0.09822	0.01119	0.001225
19	0.10014	0.01143	0.001251
20	0.10207	0.01167	0.001278
21	0.10400	0.01191	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.001332
23	0.10789	0.01239	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.001413
26	0.11377	0.01313	0.001440
27	0.11574	0.01337	0.001467

4. Τύποι αγωγιμομετρικών μεθόδων

Υπάρχουν δύο τύποι μεθόδων που βασίζονται στην μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαλυμάτων:

α) Άμεσες αγωγιμομετρικές μέθοδοι

β) Αγωγιμομετρικές ογκομετρήσεις

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι η απλότητα και η σχετικά καλή ευαισθησία που εμφανίζουν.

5. Εφαρμογές των άμεσων αγωγιμομετρικών μεθόδων

Η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ιονικών διαλυμάτων εμφανίζει μερικές σημαντικές εφαρμογές. Πχ εφόσον η αγωγιμότητα συνδέεται με τις συγκεντρώσεις των ιόντων η μέτρησή της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό σταθερών ισορροπίας και την μελέτη αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ιόντα. Μια άλλη συνηθισμένη εφαρμογή είναι ο έλεγχος της καθαρότητας απεσταγμένου ή απιονισμένου νερού. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του καθαρού νερού πρέπει να είναι $5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (ίχνη ιοντικών ακαθαρσιών αυξάνουν την αγωγιμότητα). Σε ωκεανογραφικές μελέτες γίνονται μετρήσεις της αγωγιμότητας για τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε άλατα της θάλασσας. Στις γεωπονικές επιστήμες ο προσδιορισμός της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξυπηρετεί στην αξιολόγηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε άλατα.

B. Πειραματικό μέρος

Σκεύη-Όργανα

1. Φορητό αγωγιμόμετρο με κυψελίδα αγωγιμότητας
2. Θερμόμετρο
- 3 Ποτήρια ζέσεως, υδροβολέας

Διαλύματα

1. Διαλύματα KCl: 0.1 N και 0.01 N
2. Απεσταγμένο νερό
3. Νερό ύδρευσης

Εκτέλεση πειράματος

1. Μετρείται η θερμοκρασία των εξεταζόμενων διαλυμάτων και ρυθμίζεται η τιμή της θερμοκρασίας στο αγωγιμόμετρο.
2. Πλένεται η κυψελίδα αγωγιμότητας με απεσταγμένο νερό και σκουπίζεται με απαλό διηθητικό χαρτί.
3. Εμβαπτίζεται η κυψελίδα αγωγιμότητας στο διάλυμα KCl 0.01 N έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια να είναι πλήρως βυθισμένα σ'αυτό.
4. Σημειώνεται η ένδειξη της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε S cm^{-1} .
5. Επαναλαμβάνονται τα στάδια 1-4 για το διάλυμα KCl 0.1 N.

6. Επαναλαμβάνονται τα στάδια 1-3 για το απεσταγμένο νερό και για νερό ύδρευσης και σημειώνονται οι ενδείξεις της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε mS cm^{-1} και σε $\mu\text{S cm}^{-1}$ αντίστοιχα.

Ερώτηση 1 :Να συγκριθούν οι ληφθείσες τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων KCl 0.01 και 0.1 N με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές του πίνακα 1 υπολογίζοντας το % σχετικό σφάλμα σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \text{ Σχετικό σφάλμα} = \frac{[\text{Πειραματική τιμή} - \text{Θεωρητική τιμή}]}{\text{Θεωρητική τιμή}} \times 100$$

Ερώτηση 2: Να βρεθούν οι συντελεστές διόρθωσης κ'/κ για τις δύο περιπτώσεις.

ΑΣΚΗΣΗ 12. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Όταν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος λ διέρχεται διαμέσου ενός διαλύματος μιας ουσίας που έχει την δυνατότητα να απορροφά ένα ποσοστό αυτής, τότε η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής της στο δοχείο που περιέχει την ουσία. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διανύει η δέσμη φωτός μέσα στο διάλυμα (Σχήμα 1). Τα παραπάνω εκφράζονται από τον νόμο των Lambert-Beer:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T = abC = \epsilon bC \quad (1)$$

όπου:

A: απορρόφηση

I_0 : ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I: ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας

T: διαπερατότητα

a: σταθερά αναλογίας που ονομάζεται απορροφητικότητα (όταν η C εκφράζεται σε g/l)

b: μήκος διανυθείσας διαδρομής στο διάλυμα (ή εσωτερικό πάχος κυψελίδας)

C: συγκέντρωση διαλύματος

ϵ : σταθερά αναλογίας που ονομάζεται μοριακή απορροφητικότητα (όταν η C εκφράζεται σε mol/l)

Όταν η διαπερατότητα εκφράζεται % τότε ισχύει η σχέση:

$$A = 2 - \log T \quad (2)$$

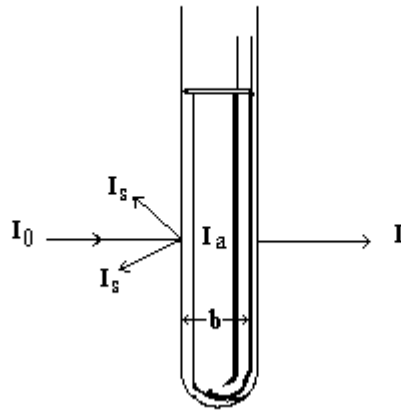
Ο νόμος των Lambert-Beer ισχύει όταν:

- 1) ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ διαλυμένης ουσίας και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι απορρόφηση,
- 2) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική,
- 3) η απορρόφηση λαμβάνει χώρα σε όγκο διαλύματος ομοιόμορφης διατομής και
- 4) τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και άσχετα με τον αριθμό και το είδος αυτών.

Πρακτικά ο νόμος των Lambert-Beer όπως δίνεται από την εξίσωση (1) δεν εφαρμόζεται γιατί είναι αδύνατη η μέτρηση των I και I_0 επειδή το διάλυμα βρίσκεται μέσα σε κυψελίδα και τα τοιχώματα αυτής προκαλούν ελάττωση της ισχύος της ακτινοβολίας λόγω ανακλάσεων της ή λόγω απορρόφησής της απ' αυτά. Επιπλέον μεγάλα μόρια ή ανομοιογενές διάλυμα μπορούν να

προκαλέσουν σκέδαση της ακτινοβολίας και συνεπώς μείωση της ισχύος της. Γι αυτό στην πραγματικότητα συγκρίνεται η ισχύς της διερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας προς την ισχύ της διερχόμενης ακτινοβολίας από το τυφλό διάλυμα (διάλυμα που περιέχει όλα τ'άλλα συστατικά πλην αυτών που απορροφούν). Οπότε:

$$A = \log (I_{\text{τυφλό}}/I_{\text{δείγμα}}) = \log (I_0/I) = \epsilon bC \quad (3)$$



Σχήμα 1. Μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από μία κυψελίδα που περιέχει διάλυμα ουσίας που απορροφά.

Μετρώντας τα A, b και βρίσκοντας το ϵ από την βιβλιογραφία μπορούμε να υπολογίσουμε την C . Στην πραγματικότητα αυτό είναι ανεφάρμοστο γιατί λαμβάνονται διάφορες τιμές για το ϵ με διάφορα φασματοφωτόμετρα. Συνεπώς στην πράξη χρησιμοποιείται η καμπύλη αναφοράς.

B. Πειραματικό μέρος

Προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά η συγκέντρωση αγνώστου διαλύματος σε NO_2^- .

Αρχή μεθόδου

Τα ιόντα NO_2^- αντιδρούν με την σουλφανιλαμίδα και την N-ναφθυλαιθυλενοδιαμίνη σε όξινο περιβάλλον προς σχηματισμό έγχρωμου προϊόντος το οποίο απορροφά έντονα σε μήκος κύματος $\lambda=543 \text{ nm}$.

Όργανα-Σκεύη

1. Φασματοφωτόμετρο

2. Κυψελίδες
3. Επτά ογκομετρικές φιάλες των 50.00 ml, σιφώνια διάφορων όγκων.

Διαλύματα

1. HCl 10% v/v
2. N-ναφθυλ-αιθυλενοδιαμίνη (υδροχλωρικό άλας) 0.1 % w/v
3. Σουλφανιλαμίδη 1 % w/v σε HCl 10 % v/v.
4. Διάλυμα A: NaNO_2 100 mg/l : 0.4928 g διαλύονται με λίγο απεσταγμένο νερό, το μίγμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1 lt και συμπληρώνεται ο όγκος με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή.
5. Διάλυμα B: NaNO_2 1 mg/l: 1 ml διαλύματος A μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώνεται ο όγκος με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Εκτέλεση του πειράματος

I. Κατασκευή καμπύλης αναφοράς

Σε έξι αριθμημένες ογκομετρικές φιάλες των 50.00 ml φέρονται κατά σειρά τα παρακάτω αντιδραστήρια:

Αντιδραστήρια	No φιάλης					
	Τυφλό	1	2	3	4	5
Διάλυμα B, ml	0	1	2.5	5	7.5	10
Απεσταγμένο νερό, ml	50	49	47.5	45	42.5	40
Διάλυμα σουλφανιλαμίδης 1% w/v, ml	1	1	1	1	1	1
Αναμονή για 5 min						
Διάλυμα N-ναφθυλ-αιθυλενοδιαμίνης 1% w/v, ml	1	1	1	1	1	1
Αναμονή για 10 min						
Απορρόφηση, $\lambda=543\text{nm}$						

Σχεδιάζουμε την καμπύλη αναφοράς $A=f(C)$ σε τετραγωνισμένο χαρτί, τοποθετώντας στον οριζόντιο άξονα τις τιμές των συγκεντρώσεων και στον κατακόρυφο άξονα τις αντίστοιχες μετρήσεις της απορρόφησης. Χαράζουμε την καμπύλη αναφοράς ενώνοντας τα σημεία. Προκύπτει

ευθεία γραμμή της οποίας η εξίσωση μπορεί να βρεθεί σύμφωνα με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

II. Προσδιορισμός συγκέντρωσης αγνώστου

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 50.00 ml φέρονται 5 ml αγνώστου διαλύματος, 45 ml απ. νερού και 1 ml διαλύματος σουλφανιλαμίδης. Αναμιγνύουμε καλά και αφήνουμε για 5 min. Προσθέτουμε 1 ml διαλύματος N-ναφθυλ-αιθυλενοδιαμίνης και αφήνουμε για 10 min. Μετράμε την απορρόφηση στα 543 nm και από την καμπύλη αναφοράς βρίσκουμε την συγκέντρωση του αγνώστου σε NO_2^- .

Ερώτηση. Έστω ότι σας δίνεται για ανάλυση ένα μίγμα ουσιών που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Μπορεί να γίνει φασματοφωτομετρικά ο προσδιορισμός όλων των συστατικών που απορροφούν και αν ναι με ποιές προϋποθέσεις;

Δ. Λειτουργία φασματοφωτομέτρου

- Συνδέουμε το όργανο με ηλεκτρικό ρεύμα 220V.
- Ανοίγουμε το διακόπτη λειτουργίας και αφήνουμε το όργανο να ζεσταθεί για 5 min.
- Τοποθετούμε στην κατάλληλη υποδοχή την δισκέττα με το λειτουργικό πρόγραμμα του οργάνου.
- Επιλέγουμε το μήκος κύματος που ορίζει η μέθοδος ανάλυσης.
- Τοποθετούμε στην υποδοχή κυψελίδας την κυψελίδα με το τυφλό δείγμα έτσι ώστε οι διαφανείς πλευρές της να διαπερνούνται από τη φωτεινή δέσμη του οργάνου και με το πλήκτρο zero μηδενίζουμε την ένδειξη της τιμής απορρόφησης.
- Αφαιρούμε την κυψελίδα με το τυφλό και τοποθετούμε στην ίδια θέση την κυψελίδα με το προς εξέταση δείγμα κατά τον ίδιο τρόπο και διαβάζουμε την τιμή της απορρόφησης. Πάντα η ένδειξη παίρνεται αφού έχουμε κλείσει το πορτάκι της περιοχής υποδοχής της κυψελίδας.
- Το τελευταίο στάδιο επαναλαμβάνεται για όλα τα προς εξέταση δείγματα.

Προσοχή. Η διαφανής πλευρά της κυψελίδας πρέπει να καθαρίζεται σχολαστικά με μαλακό διηθητικό χαρτί, ώστε να μην υπάρχουν σταγόνες του δείγματος ή αποτυπώματα δακτύλων στην εξωτερική πλευρά

ΑΣΚΗΣΗ 13. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

A. Θεωρητικό μέρος

1.Εισαγωγή

Ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων διαφόρων μεταλλοϊόντων συνήθως πραγματοποιείται με συμπλοκοποίησή τους με οργανικά αντιδραστήρια. Προτιμούνται εκλεκτικά αντιδραστήρια ως προς το προσδιοριζόμενο ιόν, αντιδρούν γρήγορα προς σχηματισμό σταθερών κυρίως έγχρωμων συμπλόκων. Επίσης είναι επιθυμητό η θέση ισορροπίας της αντίδρασης συμπλοκοποίησης να μην επηρεάζεται σημαντικά από μικρές μεταβολές των πειραματικών συνθηκών όπως pH, θερμοκρασία κλπ.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου αντιδραστηρίου αποτελεί η 1,10-φαινανθρολίνη, η οποία αντιδρά με τον δισθενή σίδηρο προς σχηματισμό του ερυθρού συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ το οποίο είναι γνωστό και ως φερροΐνη. Το σύμπλοκο είναι πολύ σταθερό και απορροφά έντονα, με μέγιστο απορρόφησης τα 510 nm. Η απορρόφηση του συμπλόκου είναι πρακτικά ανεξάρτητη του pH στην περιοχή 2-9.

Εάν στο προς ανάλυση δείγμα υπάρχει Fe(III) αυτός ανάγεται σε Fe(II), συνήθως με υδροχλωρική υδροξυλαμίνη, προστίθεται περίσσεια φαινανθρολίνης και το pH ρυθμίζεται στην περιοχή 3-6, συνήθως με προσθήκη CH_3COONa .

Είναι δυνατός και ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός Fe(II) και Fe(III) σε μίγμα. Σε pH 3.9 και σε μήκος κύματος 515 nm απορροφά μόνο το φαινανθρολικό σύμπλοκο του Fe(II), ενώ στα 396 nm απορροφούν εξίσου τα σύμπλοκα των Fe(II) και Fe(III). Από την απορρόφηση στα 396 nm προσδιορίζεται το άθροισμα των Fe(II) και Fe(III), από την απορρόφηση δε στα 515 nm ο Fe(II). Ο Fe(III) υπολογίζεται από τη διαφορά.

Η μέθοδος βρίσκει ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό μικροποσοτήτων σιδήρου σε κράματα, ορυκτά, καθαρά μέταλλα ή ενώσεις τους, φαρμακευτικά σκευάσματα, βιολογικά δείγματα (ορός αίματος) κλπ.

B. Πειραματικό μέρος

Αρχή μεθόδου

Ο σίδηρος υπό μορφή Fe (II) αντιδρά με την 1,10 φαινανθρολίνη προς σχηματισμό του ερυθρού συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$. Μετρείται η απορρόφηση του διαλύματος στα 510 nm και ο σίδηρος υπολογίζεται από καμπύλη αναφοράς.

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 10% (w/v).
2. Διάλυμα 1,10-φαινανθρολίνης 0,10% (w/v).
3. Διάλυμα άνυδρου οξικού νατρίου 10%(w/v).
4. Πρότυπο διάλυμα Fe(II) 10.00 ppm (10.00 μg Fe/ml). Διαλύονται 0.0702 g $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, σε 50 ml νερού, το οποίο περιέχει 1 ml πυκνού θειικού οξέος (παρατήρηση 1). Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 1 lt και αραιώνεται με απεστ. νερό μέχρι τη χαραγή.

Εκτέλεση προσδιορισμού

A. Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Σε τέσσερις ογκομετρικές φιάλες των 100 ml μεταφέρονται με σιφόνια, 10.00, 20.00, 30.00 και 40.00 ml πρότυπου διαλύματος σιδήρου. Σε άλλη ογκομετρική φιάλη των 100 ml μεταφέρονται 50 ml απεστ. νερού για το διάλυμα του τυφλού. Σε κάθε ογκομετρική φιάλη προστίθονται : 1 ml διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 10 ml διαλύματος 1,10-φαινανθρολίνης και 10 ml διαλύματος οξικού νατρίου. Όλα τα διαλύματα αραιώνονται με απεστ. νερό μέχρι τη χαραγή και αφήνονται για 10 λεπτά (παρατήρηση 2).

B. Κατασκευή καμπύλης αναφοράς

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, ρυθμίζεται το μηδέν της κλίμακας απορρόφησης του φασματοφωτομέτρου με το τυφλό δείγμα και στη συνέχεια μετρείται η απορρόφηση του καθενός απ' τα πρότυπα διαλύματα σε μήκος κύματος 510 nm. Τα πρότυπα διαλύματα σιδήρου περιέχουν 1,2,3 και 4 ppm Fe (στο τελικό διάλυμα). Κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς, απορρόφηση (τεταγμένη) σε συνάρτηση της συγκέντρωσης σιδήρου σε ppm.

Γ. Προσδιορισμός σιδήρου

Ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,08 g δείγματος και διαλύονται σε 50 ml απεστ. νερού το οποίο περιέχει 1 ml πυκνού H_2SO_4 . Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του λίτρου και αραιώνεται με απεστ. νερό μέχρι τη χαραγή. (διάλυμα X_1). 25,00 ml του διαλύματος X_1 μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml και προστίθεται 1,00 ml διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 10,00 ml διαλύματος 1,10-φαινανθρολίνης και 10,00 ml διαλύματος οξικού νατρίου. Το διάλυμα αραιώνεται με απεστ. νερό μέχρι τη χαραγή (διάλυμα X_2) και μετά 10 λεπτά μετρείται η απορρόφηση του σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω. Από την καμπύλη

αναφοράς βρίσκεται η συγκέντρωση C_2 του διαλύματος X_2 σε ppm Fe, με βάση την μετρηθείσα απορρόφησή του. Από αυτή υπολογίζεται η συγκέντρωση C_1 του διαλύματος X_1 ($C_1=4C_2$) και με βάση αυτή υπολογίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε σίδηρο.

Παρατηρήσεις

1. Το οξύ προστίθεται για αποφυγή καθίζησης του Fe(III) όταν το διάλυμα έρχεται σε επαφή με τον αέρα.

2. Για την πλήρη ανάπτυξη του χρώματος απαιτείται χρόνος μερικών λεπτών. Η ένταση του χρώματος παραμένει σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα, ανεξάρτητα του pH στην περιοχή 2-9.

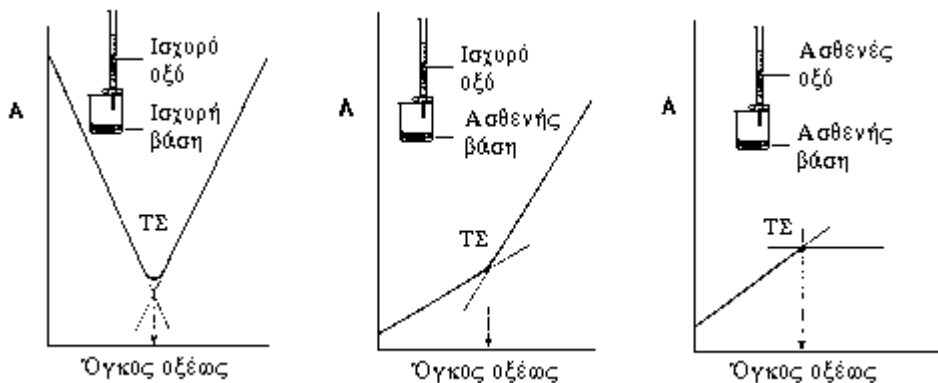
Ερώτηση. Πώς βρέθηκε πειραματικά η τιμή μήκους κύματος που απορροφά το έγχρωμο προϊόν της αντίδρασης;

ΑΣΚΗΣΗ 14. ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Γενικά η αγωγιμότητα δεν αποτελεί ειδική ιδιότητα και γι αυτό δεν χρησιμοποιείται για ανίχνευση διαλυμένων ουσιών ή καθαρών ουσιών. Η αγωγιμομετρική μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικό προσδιορισμό μιας μόνο ουσίας σε καθαρό διαλύτη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, σε μίγματα, καλά αποτελέσματα μπορούν να δώσουν οι αγωγιμομετρικές ογκομετρήσεις. Προϋπόθεση για την εφαρμογή των αγωγιμομετρικών ογκομετρήσεων είναι η ύπαρξη μιας εκλεκτικής αντίδρασης του προσδιοριζόμενου συστατικού, η οποία οδηγεί σε μεταβολή της αγωγιμότητας του διαλύματος. Παραδείγματα καμπυλών αγωγιμότητας που παίρνουμε κατά τις διάφορες ογκομετρήσεις διαφόρων ηλεκτρολυτών δείχνονται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Αγωγιμομετρικές ογκομετρήσεις: α) Ισχυρό οξύ/Ισχυρή βάση, β) Ισχυρό οξύ/Ασθενής βάση, γ) Ασθενές οξύ/Ασθενής βάση.

Η κλίση των καμπυλών είναι αρνητική όταν γρήγορα ιόντα αντικαθίστανται από βραδύτερα ή όταν ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης μετατρέπεται σε ένα ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην πράξη το σημείο καμψής της καμπύλης αγωγιμομετρικής ογκομέτρησης δεν μπορεί να βρεθεί παρά μόνο αφού το περάσουμε. Το ισοδύναμο σημείο βρίσκεται με προεκβολή των ευρύγραμμων τμημάτων γύρω από αυτό. Μετρήσεις κοντά στο ισοδύναμο σημείο δεν είναι απαραίτητες. Γι αυτό οι αγωγιμομετρικές ογκομετρήσεις εφαρμόζονται και σε σχετικά “ασθενείς αντιδράσεις”, όπως είναι η ογκομέτρηση ασθενούς οξέως με ασθενή βάση, όπου άλλες μέθοδοι δεν μπορούν να δώσουν σωστά αποτελέσματα.

2. Σημαντικές σχέσεις στην αγωγιμομετρία

Βλέπε “Άσκηση 11”.

3. Μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων

Βλέπε “Άσκηση 11”.

B. Πειραματικό μέρος

Προσδιορισμός αγνώστου διαλύματος υδροχλωρικού οξέως.

Σκεύη-Όργανα

1. Φορητό αγωγιμόμετρο με κυψελίδα αγωγιμότητας
2. Θερμόμετρο
3. Μαγνητικός αναδευτήρας
4. Προχοΐδα, σιφόνιο 5 ml.
5. Ποτήρια ζέσεως, υδροβολέας

Διαλύματα

Πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου 0,01 N

Εκτέλεση πειράματος

1. Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml φέρουμε 50 ml αγνώστου δείγματος υδροχλωρικού οξέως και αραιώνουμε με απεστ. νερό περίπου στα 200 ml έτσι ώστε να καλύπτονται τα ηλεκτρόδια της κυψελίδας αγωγιμότητας.
2. Τοποθετούμε στο ποτήρι ένα μαγνητάκι, το τοποθετούμε πάνω σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα και εμβαπτίζουμε την κυψελίδα αγωγιμότητας.
3. Γεμίζουμε την προχοΐδα με καυστικό νάτριο 0,01 N.
4. Διαβάζουμε την αγωγιμότητα του αρχικού διαλύματος και προσθέτουμε διαδοχικά από 1 ml NaOH καταγράφοντας την αγωγιμότητα του διαλύματος μετά από κάθε προσθήκη. Η αγωγιμότητα στην αρχή μειώνεται, ενώ μετά την πλήρη εξουδετέρωση αυξάνεται εξαιτίας της περίσσειας του NaOH. Συνεχίζουμε την τιτλοδότηση και λαμβάνουμε αρκετές τιμές ακόμα, για να μπορέσουμε να ορίσουμε την κλίση του ανερχόμενου τμήματος της καμπύλης.

5. Σχεδιάζουμε τη μεταβολή της αγωγιμότητας σε συνάρτηση του όγκου του διαλύματος NaOH και υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος καθώς και την περιεκτικότητά του σε g/100 ml.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D.A.Skoog, D.M.Wets, F.J.Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Fifth Edition, Saunders College Publishing, New York, 1988.
2. D.A.Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", Third Edition, Saunders College Publishing, New York, 1985.
3. V.N.Alexeyev, "Quantitative Chemical Semimicroanalysis, Mir Publishers, Moscow, 1980.
4. V.N.Alexeyev, "Quantitative Analysis, Mir Publishers, Moscow, 1979.
5. G.F.Lewis, "Analytical Chemistry-An Introduction", Second Edition MacMillan, London, 1985.
6. C.N.Banwell, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", Third Edition, McGraw-Hill, UK, 1983.
7. R.L.Pecsok, L.D.Shields, T.Cairns, I.G.McWilliam, "Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση", Δεύτερη έκδοση, Εκδόσεις Πνευματικός, Αθήνα, 1980.
8. Θ.Π.Χατζιωάννου, "Ποιοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία", ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1985.
9. Θ.Π.Χατζιωάννου, "Εργαστηριακά Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας", ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1984.
10. I.M.Kolthoff, E.B.Sandell, E.J.Meehan, S.Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, Fourth Edition, MacMillan, New York, 1969.
11. L.E.Malm, H.W.Frantz, "College Chemistry in the Laboratory", Freeman.
12. R.F.O'Connor, "Fundamentals of the Modern Laboratory", Scott, Foresman & company, London.
13. H.R.Hunt, Jr, "Introductory Chemistry Laboratory Manual", MacMillan, New York, 1974.
14. C.E.Bricker, "College Chemistry-A Laboratory Manual", Harcourt, Brace & World, Inc., New York, 1967.
15. Μ.Ι.Καραγιάννη, "Επεξεργασία, Αξιολόγηση και Παρουσίαση Αναλυτικών Δεδομένων", Αθήνα, 1978.
16. Σ.Τζουβάρα-Καραγιάννη, "Σύσταση, Χημική Ανάλυση και Προδιαγραφές Βασικών Τροφίμων", Ιωάννινα, 1986.
17. Μ.Λουλούδη, Σ.Χατζηκακού και Ν.Χατζηλιάδη, "Εργαστηριακές ασκήσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας", Ιωάννινα 1998, σελ.9-16.