

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- Ογκομετρήσεις καταβύθισης

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΜΕ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

✓ Ετερογενείς ισορροπίες μεταξύ δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους σε κορεσμένα διαλύματα τους:



✓ Η σταθερά της χημικής ισορροπίας ονομάζεται σταθερά γινομένου διαλυτότητας (solubility constant) ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (solubility product) και συμβολίζεται K_{sp} . Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} του AgCl δίνεται από τη σχέση: $K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$

✓ Γενικότερα, για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη της μορφής M_xA_ψ ισχύει:



Διαλυτότητα

Διαλυτότητα (s) μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη, ονομάζεται η συγκέντρωση σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ του αντίστοιχου κορεσμένου διαλύματος.



- ✓ Θερμοκρασία
- ✓ Επίδραση κοινού ιόντος
- ✓ Επίδραση μη κοινού ιόντος (αύξηση ιοντικής ισχύος με προσθήκη ηλ/τη ξένου προς το δ/μα, αυξάνει τη διαλυτότητα)
- ✓ pH
- ✓ Σχηματισμός συμπλόκων
- ✓ Πίεση
- ✓ Μέγεθος σωματιδίων
- ✓ Φύση Δ/τη
- ✓ Υδρόλυση ιόντων ηλ/τη

Σχέση μεταξύ διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας

Έστω s mol/l η διαλυτότητα του άλατος



$$K_{sp} = (x \cdot s)^x \cdot (y \cdot s)^y = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y}$$



Να υπολογιστεί η μοριακή διαλυτότητα S (mol/L) του Ag_2CrO_4 α) στο νερό, β) σε διάλυμα Na_2CrO_4 0,05M και γ) σε διάλυμα AgNO_3 0,05M ($K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,9 \times 10^{-12}$)

ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΙΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

- Η αντίδραση μεταξύ του τιτλοδότη (πρότυπου διαλύματος) και της ογκομετρούμενης ουσίας να είναι ποσοτική.
- Η ισορροπία μεταξύ του ιζήματος και των ιόντων που βρίσκονται στο κορεσμένο διάλυμα να αποκαθίσταται γρήγορα, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης καταβύθισης να είναι μεγάλη, ιδίως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου.
- Το σχηματιζόμενο ίζημα να έχει σταθερή στοιχειομετρική σύνθεση.
- Το ίζημα δεν προσροφά ιόντα από το πρότυπο διάλυμα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΕΙΣ

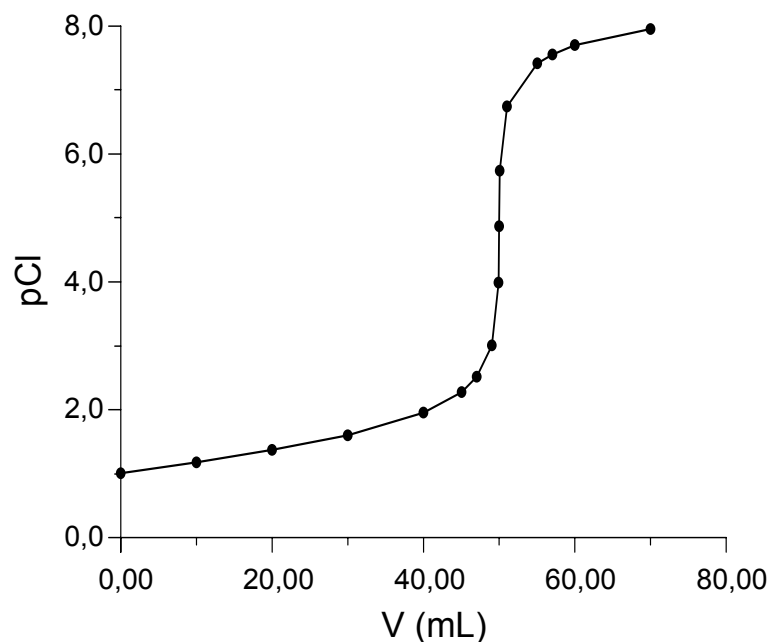
- Οι ογκομετρήσεις καθιζήσεως περιορίζονται πρακτικά στις αργυρομετρικές ογκομετρήσεις, δηλαδή στις ογκομετρήσεις με τιτλοδότη πρότυπο διάλυμα AgNO_3 , με τις οποίες προσδιορίζονται αλογονοϊόντα και παρόμοια με αυτά ιόντα (CN^- , SCN^-), άλλα δισθενή ανόργανα ανιόντα, καθώς και οργανικές ενώσεις όπως μερκαπτάνες και λιπαρά οξέα.

Καθορισμός του ΤΣ

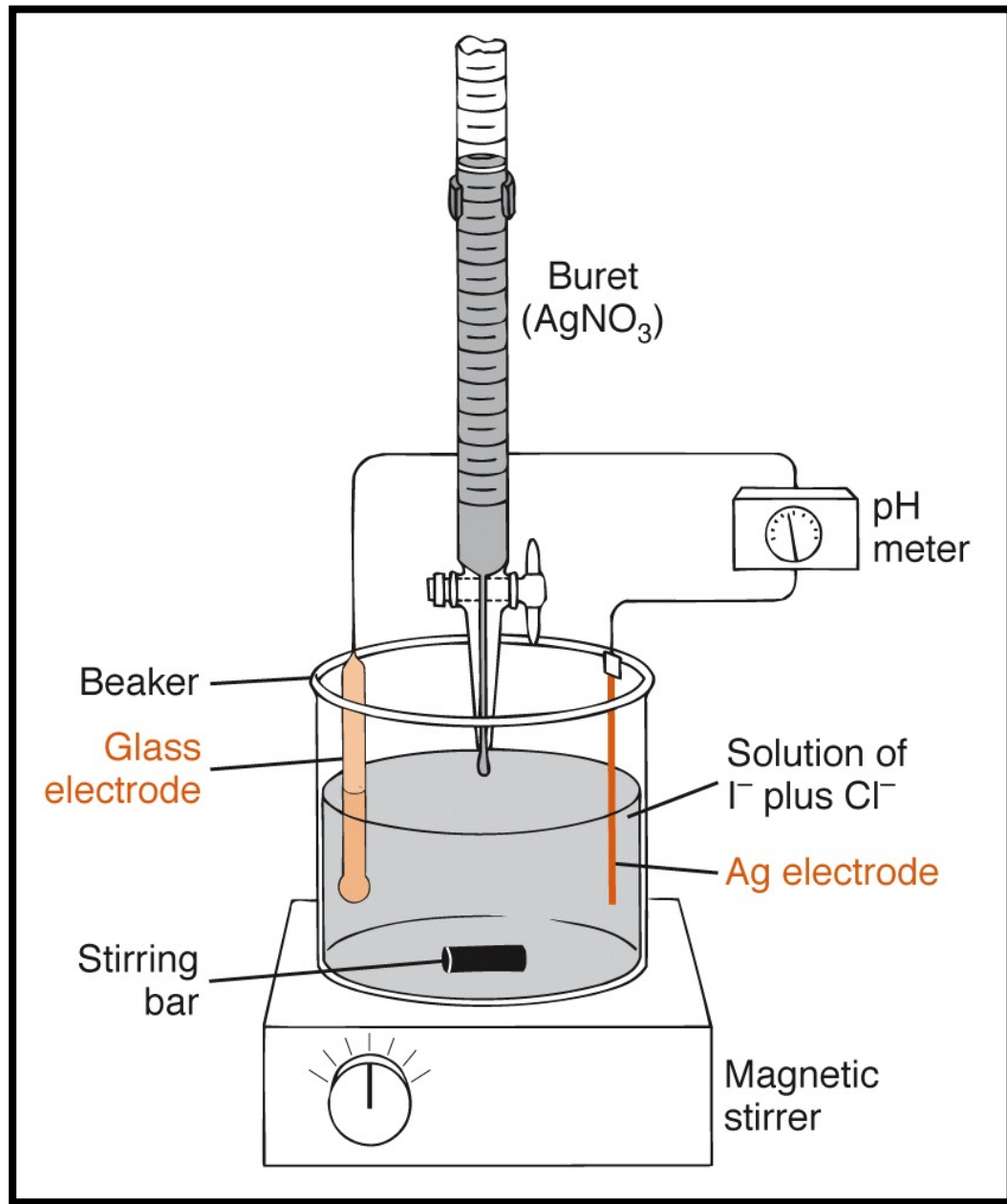
- Το ΤΣ στις ογκομετρήσεις καθιζήσεως καθορίζεται ως εξής:
- α. Γραφικά, με ποτενσιομετρική ή αμπερομετρική καταγραφή της καμπύλης ογκομετρήσεως.
- β. Από την παύση σχηματισμού ιζήματος.
- γ. Με χρήση δεικτών. Διακρίνονται διάφοροι μηχανισμοί καθορισμού του ΤΣ:
 - 1. Σχηματισμός εγχρώμου ιζήματος (Μέθοδος Mohr).
 - 2. Σχηματισμός ευδιαλύτου εγχρώμου συμπλόκου ιόντος (Μέθοδος Volhard).
 - 3. Προσρόφηση δείκτη από το ίζημα (Μέθοδος Fajans).
 - 4. Χρήση πρωτεολυτικών δεικτών.
 - 5. Χρήση οξειδοαναγωγικών δεικτών.

Καμπύλες ογκομετρήσεως

- Στις ογκομετρήσεις καθιζήσεως οι καμπύλες ογκομετρήσεως απεικονίζουν τη μεταβολή του pX (X: ιόν ογκομετρούμενης ουσίας ή τιτλοδότη), συναρτήσει του όγκου του τιτλοδότη.

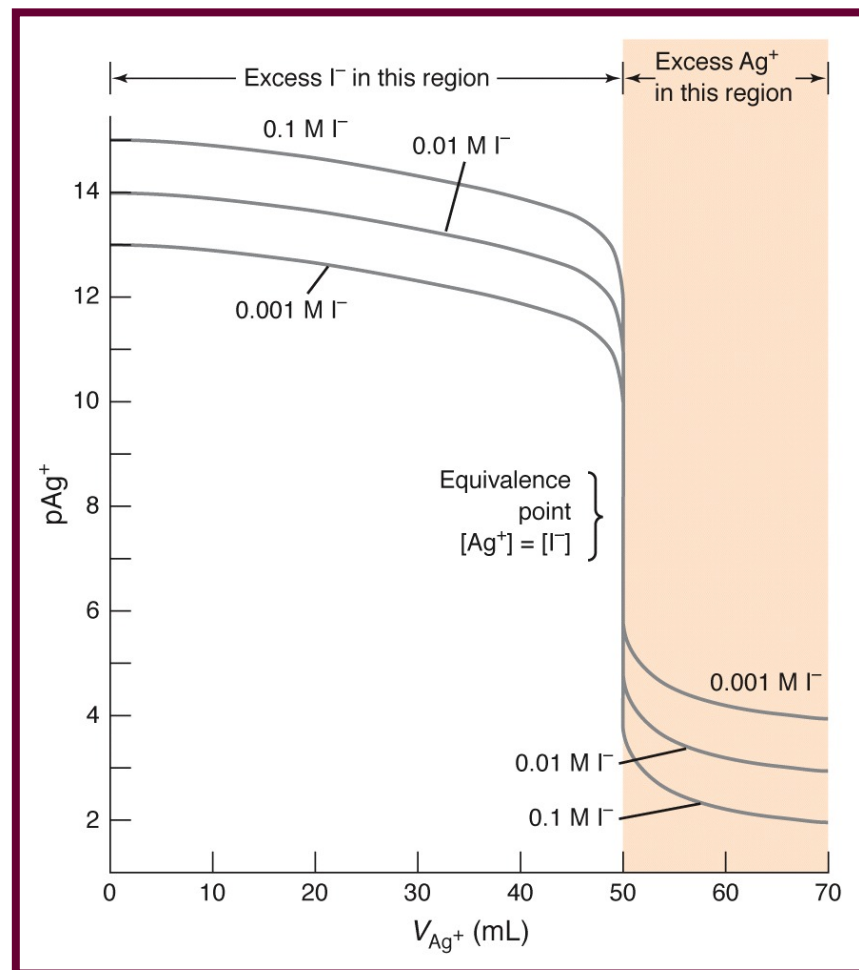


Καμπύλη ογκομετρήσεως **50,00** mL NaCl 0,1000 M με AgNO₃ 0,1000 M.



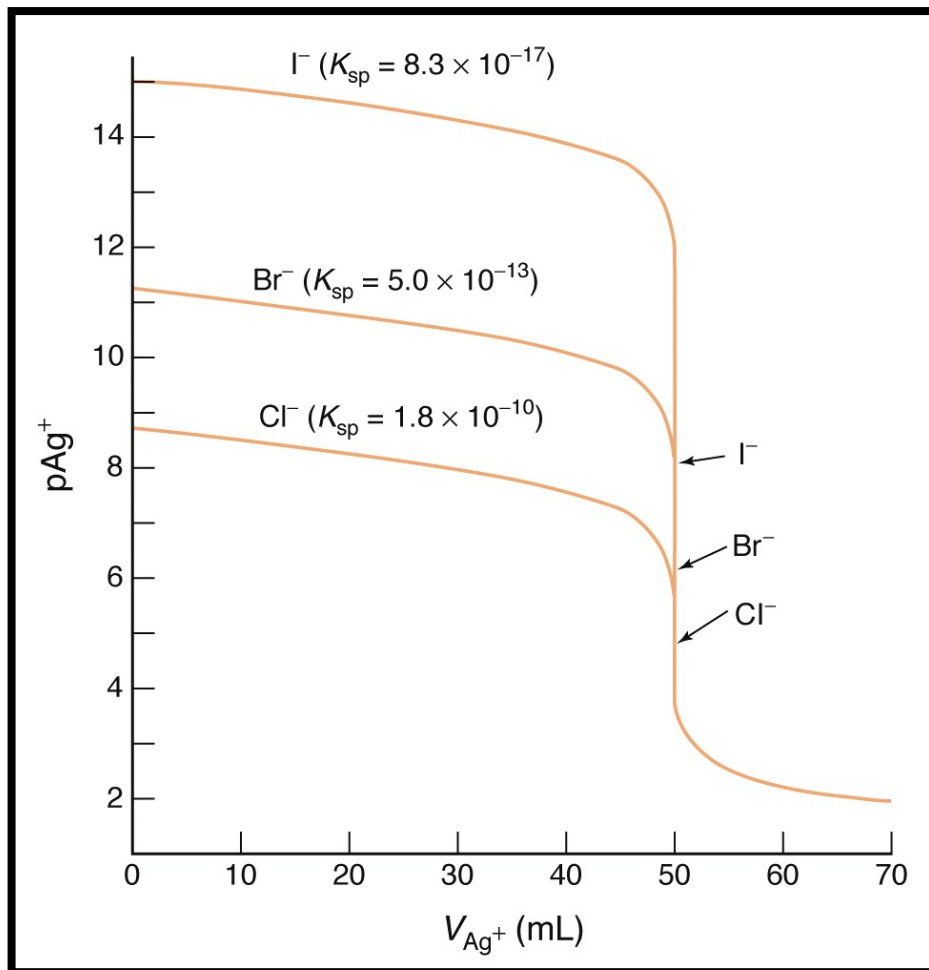
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Όσο πιο πυκνό είναι το ογκομετρούμενο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερο είναι το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης. Αυτό σημαίνει μεγάλη μεταβολή του pAg στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου, οπότε η χρωματική αλλαγή του δείκτη γίνεται πιο απότομη και κατά συνέπεια η ογκομέτρηση ακριβέστερη.



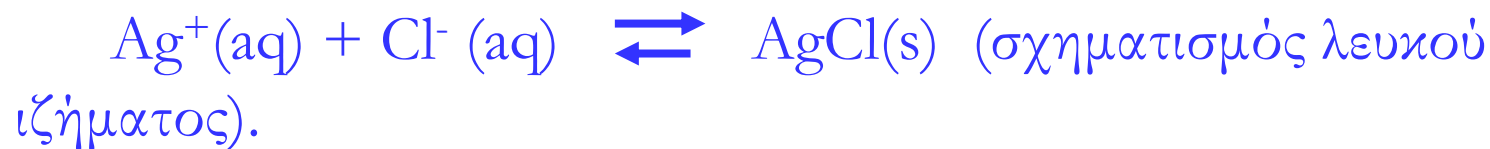
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Όσο μικρότερη είναι η τιμή του K_{sp} τόσο περισσότερο ποσοτική γίνεται η αντίδραση καταβύθισης, οπότε το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης είναι μεγαλύτερο και η επιλογή του δείκτη ακριβέστερη



Αργυρομετρία

Στην αργυρομετρία προσδιορίζονται ιόντα αλογόνου, π.χ. Cl^- , Br^- , I^- , με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 , αλλά και αντίστροφα μπορούμε να προσδιορίσουμε ιόντα Ag^+ με πρότυπο διάλυμα ιόντων Cl^- (οπισθογκομέτρηση). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στις περιπτώσεις αυτές είναι:



1. Mohr - Άμεση ογκομέτρηση
2. Volhard – Έμμεση με οπισθογκομέτρηση
3. Fajans - Άμεση ογκομέτρηση

Το Ι.Σ προσδιορίζεται με ακρίβεια ποτενσιομετρικά αλλά και με δείκτες.

Μέθοδος Mohr

- Η μέθοδος Mohr βασίζεται στην κλασματική καθίζηση των Cl^- σε διάλυμα που περιέχει CrO_4^{2-} ως δείκτη. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:
 - $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ αντίδραση ογκομετρήσεως
 - $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ενδεικτική αντίδραση
- Η $[\text{CrO}_4^{2-}]$ πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε η καθίζηση του Ag_2CrO_4 να αρχίσει στο ΙΣ, δηλαδή όταν η $[\text{Ag}^+]$ γίνει:
- $[\text{Ag}^+]_{\text{ΙΣ}} = \sqrt{K_{\text{spAgCl}}} = \text{Άρα, η } [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ πρέπει να είναι: } = 0,011 \text{ M}$

Στη μέθοδο Mohr επιβάλλεται ρύθμιση του pH στην περιοχή 6,5 - 10.

- Στη μέθοδο Mohr δρουν παρεμποδιστικά έγχρωμα κατιόντα, (Cu^{2+} , Ni^{2+}), κατιόντα τα οποία καθιζάνουν με τα CrO_4^{2-} (Ba^{2+} , Pb^{2+}), κατιόντα τα οποία σε ουδέτερα διαλύματα σχηματίζουν ιζήματα βασικών χλωριούχων αλάτων (Bi^{3+} , Sn^{2+}), κατιόντα τα οποία σχηματίζουν σταθερά χλωριοσύμπλοκα (Cd^{2+} , Hg^{2+}), ιόντα τα οποία ανάγουν τον Ag^+ προς Ag (Fe^{2+}), και ανιόντα τα οποία σε ουδέτερο περιβάλλον σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα αργύρου (S^{2-}).

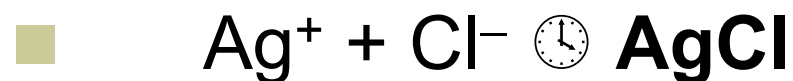
Μέθοδος Volhard

- Η μέθοδος Volhard χρησιμοποιείται για τον άμεσο ογκομετρικό προσδιορισμό των Ag^+ με πρότυπο διάλυμα SCN^- και για τον έμμεσο προσδιορισμό των αλογονοϊόντων, και άλλων ιόντων, τα οποία καταβυθίζονται ποσοτικά με AgNO_3 . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ογκομέτρηση Cl^- είναι:
 - Ag^+ (περίσσεια) + Cl^- ⌚ **AgCl** + περίσσεια Ag^+
αντίδραση ογκομετρήσεως
 - SCN^- + Ag^+ (περίσσεια) ⌚ **AgSCN**
αντίδραση οπισθοογκομετρήσεως
 - SCN^- + Fe^{3+} ⌚ **$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$**
ενδεικτική αντίδραση

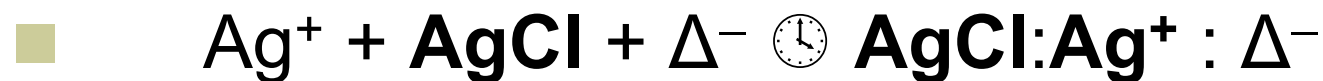
- Η μέθοδος Volhard πλεονεκτεί ως προς τις μεθόδους Mohr και Fajans κατά το ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ογκομετρικό προσδιορισμό αλογονοϊόντων σε ισχυρώς όξινα διαλύματα, όπου είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν οι άλλες μέθοδοι, μειονεκτεί όμως ως προς αυτές κατά το ότι απαιτούνται δύο πρότυπα διαλύματα.
- Η μέθοδος Volhard δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν στο ογκομετρούμενο διάλυμα συνυπάρχουν οξειδωτικές ουσίες, καθώς τα SCN^- έχουν αναγωγικές ιδιότητες, ούτε όταν συνυπάρχουν κατιόντα που σχηματίζουν αδιάλυτα θειοκυανικά άλατα (Hg^{2+}).

Μέθοδος Fajans

- Κατά τη μέθοδο Fajans τα Cl^- ογκομετρούνται με Ag^+ παρουσία δείκτη προσροφήσεως (διχλωροφλουορεσκεΐνη) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



αντίδραση ογκομετρήσεως



ενδεικτική αντίδραση

Δείκτης προσρόφησης $\text{H}\Delta$ (ασθενές οξύ):

