

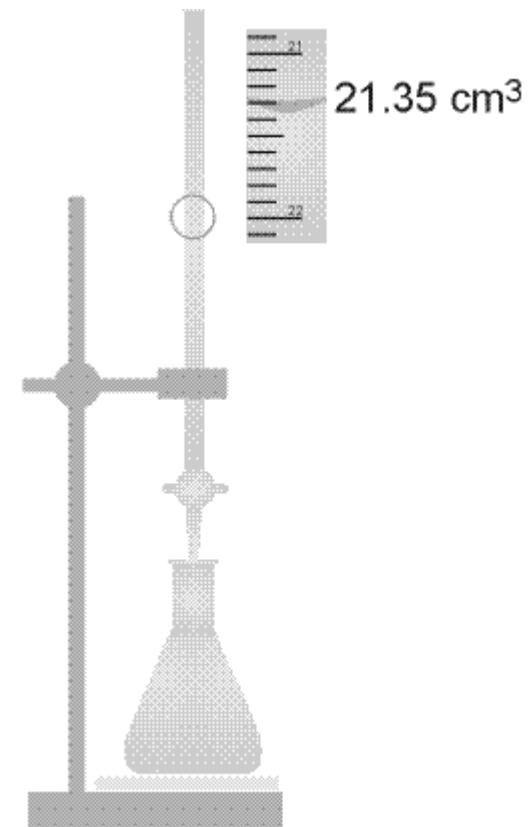


ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- Ορισμοί, ορολογία, περιγραφή τεχνικής
- Ογκομετρήσεις Εξουδετέρωσης

Ογκομέτρηση ή τιτλοδότηση (titration) είναι η διεργασία του προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση της ποσότητας ενός αντιδραστηρίου (τιτλοδότης, titrant), η οποία απαιτείται για ποσοτική αντίδραση με την ογκομετρούμενη ουσία (titrand).

Με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που είναι χημικά ισοδύναμος με την ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε.





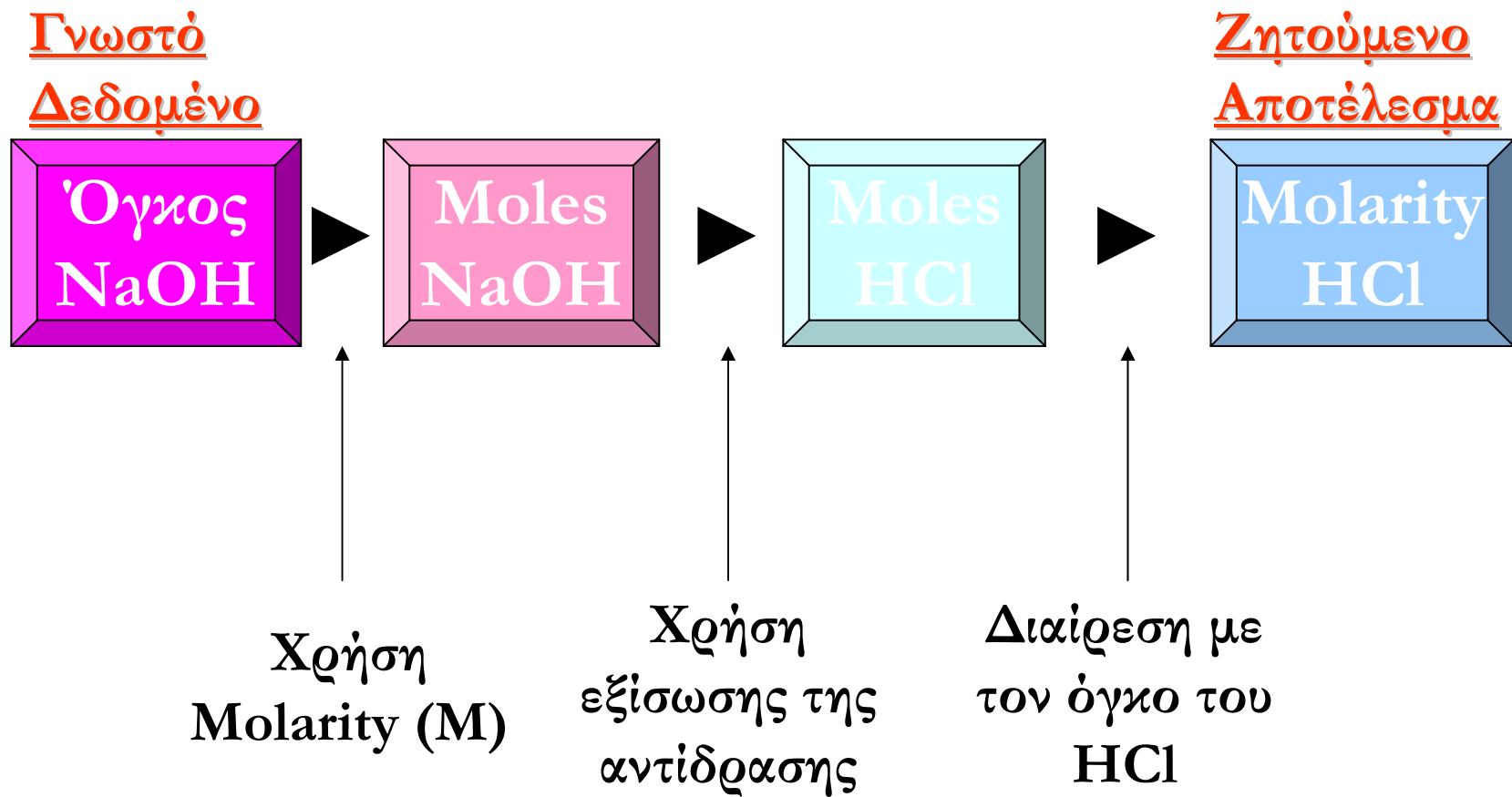
(a)



(b)

Η πιο συνηθισμένη διαδικασία ογκομέτρησης είναι: πρότυπο διάλυμα προστίθεται σταδιακά από την προχοΐδα στο προς ανάλυση δείγμα, που βρίσκεται αραιωμένο σε κωνική φιάλη. Η προσθήκη συνεχίζεται, με ταυτόχρονη ανάδευση, μέχρις ότου όλη η ποσότητα του συστατικού που προσδιορίζεται να αντιδράσει πλήρως.

Για την ισοσταθμισμένη αντίδραση:
 $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1. Η αντίδραση είναι ποσοτική. Δηλαδή, η ισορροπία της είναι σαφώς μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ώστε η περίσσεια του πρότυπου διαλύματος κατά την ογκομέτρηση να είναι αμελητέα.
2. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι καθορισμένη και γνωστή.
3. Η αντίδραση είναι ταχεία, ώστε η ισορροπία να αποκαθίσταται γρήγορα και ο απαιτούμενος χρόνος ογκομέτρησης να είναι ελάχιστος.
4. Να μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί το πέρας της αντίδρασης, π.χ. με χρήση δεικτών ή με πεχάμετρο.
5. Η αντίδραση να είναι εκλεκτική, ώστε να περιοριστεί ο αριθμός των δευτερευουσών αντιδράσεων που παρεμποδίζουν την ογκομέτρηση.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Το είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ τιτλοδότη και ογκομετρούμενης ουσίας.
- Τη φύση του διαλύτη
- Την ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας
- Τη διαδικασία ογκομέτρησης
- Με βάση τον τρόπο καθορισμού του τελικού σημείου
- Με βάση τον τρόπο διεξαγωγής των διαφόρων σταδίων της ογκομετρήσεως και κυρίως το βαθμό αυτοματοποιήσεώς τους

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Το είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ τιτλοδότη και ογκομετρούμενης ουσίας.
 1. Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης
 - a. οξύμετρία, όταν το πρότυπο διάλυμα είναι οξύ.
 - β. αλκαλιμετρία, όταν το πρότυπο διάλυμα είναι βάση.
 2. Οξειδομετρία – Αναγωγιμομετρία
Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από αναγωγικό σε οξειδωτικό
 - a. η υπερμαγγανομετρία, όταν το πρότυπο διάλυμα είναι $KMnO_4$
 - β. η ιωδιομετρία, όταν το πρότυπο διάλυμα είναι I_2
 - γ. η ιωδομετρία, όταν το πρότυπο διάλυμα είναι I^-
 3. Συμπλοκομετρία
Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές σχηματίζεται σύμπλοκη ένωση
 4. Ογκομετρικές καταβυθίσεις
Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές σχηματίζεται ίζημα

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Τη φύση του διαλύτη
 1. ογκομετρήσεις σε υδατικά διαλύματα
 2. ογκομετρήσεις σε μη υδατικά διαλύματα

- Την ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας
 1. μάκρο ογκομετρήσεις
 2. ημιμίκρο ογκομετρήσεις
 3. μικρό ογκομετρήσεις και
 4. υπερμίκρο ογκομετρήσεις

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

■ Τη διαδικασία ογκομέτρησης

1. άμεση ογκομέτρηση
2. έμμεση ογκομέτρηση

■ Με βάση τον τρόπο καθορισμού του τελικού σημείου:

α. Κλασικές μέθοδοι: σε αυτές γίνεται οπτικός καθορισμός του τελικού σημείου με χρησιμοποίηση δεικτών.

β. Ενόργανες μέθοδοι: βασίζονται στη μέτρηση διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος, όπως φασματοφωτομετρικές, ποτενσιομετρικές, αμπερομετρικές, αγωγιμομετρικές, θερμομετρικές και κουλομετρικές ογκομετρήσεις.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Με βάση τον τρόπο διεξαγωγής των διαφόρων σταδίων της ογκομετρήσεως και κυρίως το βαθμό αυτοματοποίησής τους: Διακρίνονται ογκομετρήσεις δια χειρός, ημιαυτόματες και αυτόματες.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1. Έχουν ακρίβεια (0,1%) μεγαλύτερη απ' αυτή που έχουν πολλές από τις τεχνικές ενόργανης ανάλυσης.
2. Έχουν χαμηλό κόστος.
3. Μπορούν εύκολα να αυτοματοποιηθούν, όπως άλλωστε συμβαίνει στις περισσότερες τεχνικές ενόργανης ανάλυσης.
4. Δεν απαιτούν πρότυπες ουσίες για τη βαθμονόμηση οργάνων, όπως συνήθως συμβαίνει στην ενόργανη ανάλυση.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1. Χαμηλή ευαισθησία
2. Χαμηλή ειλεκτικότητα και
3. Χαμηλή ταχύτητα ανάλυσης, με αποτέλεσμα να μη προτιμάται σε αναλύσεις ρουτίνας μεγάλου αριθμού δειγμάτων

ΟΡΙΣΜΟΙ

- Πρότυπο διάλυμα (standard solution): χαρακτηρίζεται το διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης.
- Πρωτεύον ή πρωτογενές πρότυπο διάλυμα (primary standard solution): είναι το πρότυπο διάλυμα που παρασκευάζεται με ακριβή ζύγιση μιας καθαρής ουσίας (primary standard compound) και διάλυση αυτής σε ορισμένο όγκο διαλύτη.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΥΣΙΩΝ:

- α. Να έχουν υψηλή καθαρότητα
- β. Να είναι σταθερές τόσο στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (π.χ. να μην είναι υγροσκοπικές), όσο και στις συνθήκες ξήρανσης τους
- γ. Να είναι εύκολα διαθέσιμες στο εμπόριο με σχετικά χαμηλό κόστος
- δ. Να είναι ευδιάλυτες στο διαλύτη που χρησιμοποιείται στην ογκομέτρηση, π.χ. νερό
- ε. Να έχουν σχετικά μεγάλη μοριακή μάζα, ώστε να ελαχιστοποιείται το σχετικό σφάλμα κατά τη ζύγιση τους

Μερικές από αυτές είναι το Na_2CO_3 στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στις ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής, ο AgNO_3 στις ογκομετρήσεις καταβύθισης και το CaCO_3 στις αντιδράσεις συμπλοκομετρίας.

ΟΡΙΣΜΟΙ

- **Δευτερογενές πρότυπο διάλυμα (secondary standard solution):** είναι το διάλυμα του οποίου η συγκέντρωση δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια άμεσα, δηλαδή από το βάρος της διαλυμένης ουσίας και τον όγκο του διαλύματος, αλλά με τιτλοδότηση με πρωτογενές πρότυπο διάλυμα. Παράδειγμα δευτερογενούς προτύπου είναι το διάλυμα NaOH , το οποίο δεν έχει σταθερή συγκέντρωση, καθώς απορροφά CO_2 από την ατμόσφαιρα.
- **Τιτλοδότηση (titration):** είναι η διεργασία που αποβλέπει στον ακριβή προσδιορισμό (π.χ. 0,1 %) της συγκέντρωσης ενός δευτερογενούς πρότυπου διαλύματος, με τη βοήθεια ενός πρωτογενούς.

ΟΡΙΣΜΟΙ

- **Ογκομέτρηση (volumetric analysis)**: είναι η διεργασία που αποβλέπει στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος σε κάποιο συστατικό του.
- **Τιτλοδότης (titrant)**: είναι το διάλυμα που βρίσκεται στην προχοΐδα και το οποίο χαρακτηρίζεται ως πρότυπο διάλυμα.
- **Τιτλοδοτούμενο (titrand)**: είναι η τιτλοδοτούμενη (ογκομετρούμενη) ουσία, της οποίας τη συγκέντρωση θέλουμε να υπολογίσουμε.

- **Ισοδύναμο σημείο ογκομέτρησης (equivalence point):** είναι το σημείο της ογκομέτρησης στο οποίο επιτυγχάνεται χημική ισοδυναμία, μεταξύ προτύπου διαλύματος και ογκομετρούμενης (άγνωστης) ουσίας. Στο σημείο αυτό δηλαδή ισχύει $e_{\text{q}} \text{ προτύπου} = e_{\text{q}} \text{ ογκομετρούμενης ουσίας}$
- **Τελικό σημείο ή πέρας ογκομέτρησης (end point):** είναι το σημείο στο οποίο σταματά η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος. Δηλαδή, είναι το πειραματικό σημείο που φαίνεται ότι έχει περατωθεί η ογκομέτρηση. Ο καθορισμός του σημείου αυτού γίνεται συνήθως είτε με δείκτες, είτε ηλεκτροχημικά, π.χ. με πεχάμετρο.

- Σφάλμα ογκομέτρησης (titration error): είναι η διαφορά μεταξύ του τελικού και του ισοδύναμου σημείου. Όσο πλησιέστερα βρίσκονται τα δύο αυτά σημεία, τόσο ακριβέστερη είναι η ογκομέτρηση.

$$E_{r,\%} = \frac{V_{\text{ΤΣ}} - V_{\text{ΙΣ}}}{V_{\text{ΙΣ}}} \cdot 100$$

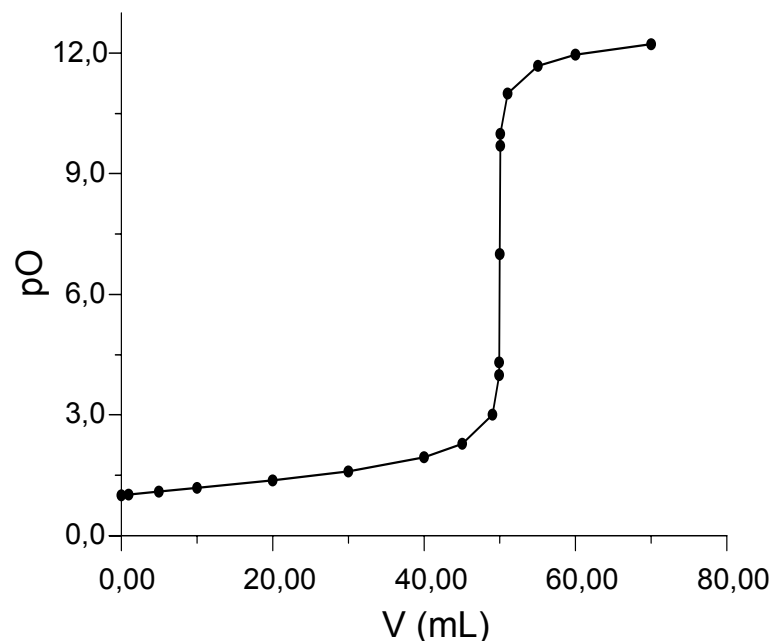
ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- α. στην επιλογή ακατάλληλου δείκτη
- β. στην μη καθαρότητα της πρότυπης ουσίας
- γ. σε σφάλματα κατά τη ζύγιση της πρότυπης ουσίας για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων
- δ. στην αλλοίωση των διαλυμάτων κατά την παραμονή τους
- ε. στην κακή βαθμονόμηση των ογκομετρικών οργάνων, π.χ. ογκομετρικών φιαλών

- **Τυφλό ή λευκό διάλυμα (blank solution):** είναι το διάλυμα που περιέχει όλα τα κύρια συστατικά του δείγματος εκτός αυτού που πρόκειται να προσδιοριστεί. Το διάλυμα αυτό μπορεί να παρασκευαστεί είτε συνθετικά, είτε από το προς ανάλυση δείγμα με εκλεκτική απομάκρυνση του προσδιοριζόμενου συστατικού, π.χ. με εκχύλιση.
- **Τυφλός ή λευκός προσδιορισμός (blank determination):** είναι η ογκομέτρηση που γίνεται στο τυφλό διάλυμα. Η κατανάλωση του τιτλοδότη που προσδιορίζεται σε αυτή την περίπτωση, αφαιρείται από την αντίστοιχη κατανάλωση που προκύπτει από την ογκομέτρηση του προς ανάλυση δείγματος, ώστε να γίνει η ανάλυση με μεγαλύτερη ακρίβεια, αποφεύγοντας μια σειρά συστηματικών σφαλμάτων.

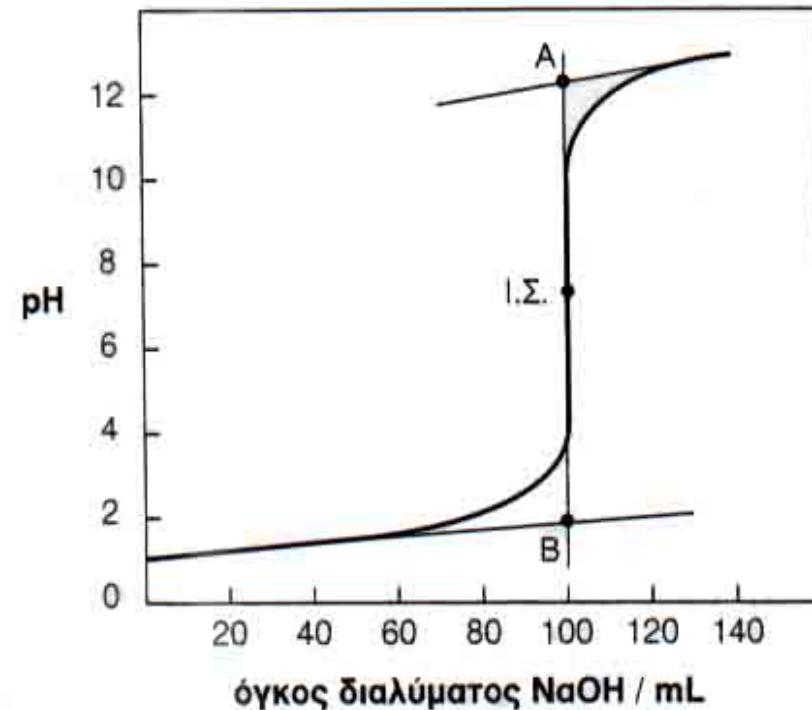
- **Οπισθοογκομέτρηση (back titration):** είναι ένας έμμεσος ογκομετρικός προσδιορισμός κατά τον οποίο προστίθεται γνωστή ποσότητα του τιτλοδότη σε περίσσεια και στη συνέχεια ογκομετρείται η πλεονάζουσα ποσότητα με ένα δεύτερο πρότυπο διάλυμα.
- **Έμμεση ογκομέτρηση (indirect titration):** Είναι η ογκομέτρηση που βασίζεται στον προσδιορισμό μιας ουσίας που συνδέεται στοιχειομετρικά με την ογκομετρούμενη ουσία και η οποία προκύπτει με επεξεργασία της ογκομετρούμενης ουσίας με κατάλληλο αντιδραστήριο.
- **Ογκομέτρηση αντικατάστασης:** Είναι ένα είδος έμμεσης ογκομέτρησης στην οποία η ογκομετρούμενη ουσία αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα μιας άλλης ουσίας, η οποία ογκομετρείται με το πρότυπο διάλυμα.

- Καμπύλη ογκομέτρησης (titration curve): είναι η γραφική παράσταση του φυσικού μεγέθους, π.χ. του pH, το οποίο μεταβάλλεται με την προσθήκη του τιτλοδότη. Η καμπύλη ογκομέτρησης είναι συνήθως σιγμοειδής. Το δε ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης αντιστοιχεί στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπου έχουμε τη μέγιστη μεταβολή του pH.



Προσδιορισμός τελικού σημείου με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης

- 1. Φέρουμε τις ευθείες των οριζόντιων τμημάτων της καμπύλης πριν και μετά το ισοδύναμο σημείο.
- 2. Φέρουμε την ευθεία του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης που τέμνει τις δύο προηγούμενες ευθείες στα σημεία Α και Β.
- 3. Το μέσο του ευθυγράμμου τμήματος ΑΒ λαμβάνεται ως το τελικό σημείο της ογκομέτρησης.



Ωστόσο ο πιο συνηθισμένος τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου είναι με τη βοήθεια των δεικτών, καθώς η προηγούμενη διαδικασία (μέσω καμπύλης ογκομέτρησης) είναι χρονοβόρα και επίπονη.

Προσδιορισμός τελικού σημείου με βάση την αλλαγή του χρώματος του ογκομετρούμενου διαλύματος

Μηχανισμοί με τους οποίους οι δείκτες προκαλούν τη χρωματική αλλαγή:

1. *Έγχρωμη ογκομετρούμενη ουσία ή έγχρωμος τιτλοδότης.* Η ένταση του χρώματος του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως της έγχρωμης ουσίας και συνεπώς μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως αντίστοιχα με τη συγκέντρωση της ουσίας. Αν ο τιτλοδότης είναι έγχρωμος, επειδή πριν το ΙΣ πρακτικώς καταναλώνεται πλήρως από την ογκομετρούμενη ουσία το διάλυμα παραμένει άχρωμο. Η πρώτη περίσσεια τιτλοδότη αμέσως μετά το ΙΣ, χρωματίζει το ογκομετρούμενο διάλυμα και η ογκομέτρηση διακόπτεται. Αν η ογκομετρούμενη ουσία είναι έγχρωμη, η ογκομέτρηση διακόπτεται όταν το διάλυμά της αποχρωματιστεί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα MnO_4^- το διάλυμα των οποίων είναι ερυθροϊώδες και η πρώτη περίσσειά του χρωματίζει ρόδινο το ογκομετρούμενο άχρωμο διάλυμα.

Προσδιορισμός τελικού σημείου με βάση την αλλαγή του χρώματος του ογκομετρούμενου διαλύματος

- Εξειδικευμένοι δείκτες.* Οι δείκτες αυτοί αντιδρούν με ένα από τα αντιδραστήρια σχηματίζοντας έγχρωμο προϊόν (ίζημα, σύμπλοκο). Π.χ. τα CrO_4^{2-} για την ογκομέτρηση Cl^- με τιτλοδότη Ag^+ . Πριν το ΙΣ τα Ag^+ αντιδρούν με τα ιόντα Cl^- και σχηματίζουν λευκό ίζημα AgCl . Η πρώτη περίσσεια ιόντων Ag^+ μετά το ΙΣ, αντιδρά με το δείκτη και σχηματίζεται καστανέρυθρο ίζημα Ag_2CrO_4 που καθορίζει το ΤΣ της ογκομετρήσεως.
- Μη εξειδικευμένοι δείκτες.* Οι δείκτες αυτοί υπάρχουν σε δύο μορφές, διαφορετικού χρώματος. Η θέση ισορροπίας μεταξύ των δύο μορφών του δείκτη, επομένως και το χρώμα που επικρατεί στο διάλυμα, εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της ογκομετρούμενης ουσίας ή του τιτλοδότη στο διάλυμα. Η μεγάλη και απότομη μεταβολή της συγκεντρώσεως στην περιοχή του ΙΣ προκαλεί μεγάλη μετατόπιση στη θέση ισορροπίας του δείκτη και μεταβολή του χρώματος του διαλύματος. Παραδείγματα τέτοιων δεικτών αποτελούν οι πρωτεολυτικοί και οι οξειδοαναγωγικοί δείκτες.

- Πρωτόκολλο ογκομέτρησης: είναι η καταγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων ογκομέτρησης

Ένδειξη προχοΐδας	Δοκιμαστική Μέτρηση	Ακριβείς Μετρήσεις			
		1	2	3	4
Αρχική					
Τελική					
Όγκος που προστέθηκε					
Μέση Τιμή					

Σημείωση:

- Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί καλό είναι να βασίζονται σε τουλάχιστον τρεις μετρήσεις όγκων που δε διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο από 0,1 mL.
- Αν έχουμε δύο ίδιες μετρήσεις, τότε οι υπολογισμοί βασίζονται στις μετρήσεις αυτές, π.χ. αν έχουμε τις μετρήσεις 23,20, 23,25 και 23,25 mL, τότε η βάση για τον υπολογισμό μας είναι το 23,25 mL.
- Αν υπάρχει μέτρηση που διαφέρει από τις άλλες περισσότερο από 0,2 mL, τότε αυτή δε λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό.

Πορεία αναλυτικής ογκομετρίας

Στάδια Ογκομετρικής Ανάλυσης:

- 1. Παρασκευή πρότυπου διαλύματος
- 2. Τιτλοδότηση δευτερογενούς πρότυπου με πρωτογενές πρότυπο διάλυμα
 - Ακριβής προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλύματος που παρασκευάστηκε στο στάδιο 1, εφόσον αυτό είναι δευτερογενές πρότυπο διάλυμα

- 3. Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος:
 - α. δειγματοληψία
 - β. ζύγιση
 - γ. διαλυτοποίηση
 - δ. απομάκρυνση ουσιών που παρεμποδίζουν την ανάλυση

- 4. Ογκομέτρηση δείγματος
 - Ορισμένος όγκος της ογκομετρούμενης ουσίας, εισάγεται σε κωνική φιάλη (φιάλη Erlenmeyer) με τη βοήθεια σιφωνίου στην οποία προστίθεται και ο δείκτης. Σημειώνεται η αρχική ένδειξη της προχοΐδας, όπου βρίσκεται το πρότυπο διάλυμα (τιτλοδότης) και αρχίζει η ογκομέτρηση η οποία επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τρεις φορές.

- 5. Υπολογισμοί - αποτελέσματα

Παράδειγμα 1

Παρασκευή πρωτογενούς πρότυπου διαλύματος

Πόσα g Na_2CO_3 (πρωτογενής πρότυπη ουσία) χρειάζονται παρασκευή 5,000 L, διαλύματος Na_2CO_3 0,100 M; Δίνεται $M_r \text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,99$.

Παράδειγμα 2

Παρασκευή πρότυπου διαλύματος με αραίωση
άλλου πρότυπου διαλύματος

Να υπολογιστεί ο όγκος διαλύματος Na_2CO_3 0,100
M που θα χρειαστεί για την παρασκευή:

α. 50,0 mL Na^+ 0,0500 M και

β. 50,0 mL Na^+ 0,00200 M.

Παράδειγμα 3

Τιτλοδότηση δευτερογενούς προτύπου διαλύματος με πρωτογενές πρότυπο διάλυμα

Διάλυμα 0,100 M Na_2CO_3 χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση διαλύματος HCl . Για την πλήρη εξουδετέρωση 35,00 mL του οξέος απαιτούνται 25,00 mL του πρωτογενούς προτύπου Na_2CO_3 . Να υπολογιστεί η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση του οξέος.

Παράδειγμα 4

Οπισθογκομέτρηση

Δείγμα 0,4755 g που περιέχει $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ και άλλες αδρανείς ουσίες διαλυτοποιείται σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα, οπότε τα NH_4^+ μετατρέπονται σε NH_3 . Η αμμωνία που αποστάζεται, συλλέγεται σε 50,00 mL, διαλύματος H_2SO_4 0,05035 M και η περίσσεια του οξέος οπισθογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1214 M. Για το σκοπό αυτό χρειάστηκαν 11,13 mL, πρότυπου διαλύματος. Να υπολογιστεί η % w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε άζωτο. Δίνεται $\text{Ar N} = 14,007$

Παράδειγμα 5

Τιτλοδότηση KMnO_4 με πρωτογενή πρότυπη ουσία $0,2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ αντιδρούν πλήρως με $43,31 \text{ mL KMnO}_4$. Να υπολογιστεί η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση του KMnO_4 .