

Τ.Ε.Ι. ΑΘΗΝΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ - ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

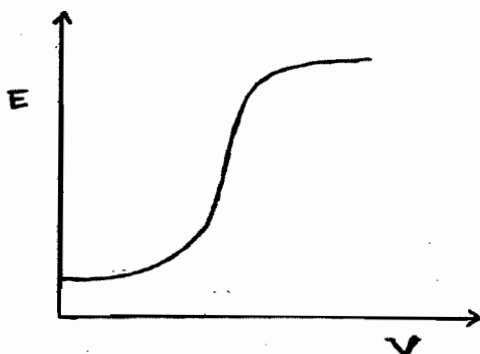
ΕΡΓ. ΑΣΚΗΣΗ 5 : ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

Επιμέλεια : Χ.ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις το Ι.Σ. δεν προσδιορίζεται οπτικά με χρήση δεικτών αλλά από τηναπότομη αλλαγή του δυναμικού ενός κατάλληλου ζεύγους ηλεκτροδίων βυθμισμένου μέσα στο μετρούμενο διάλυμα. Το δυναμικό του ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από την συγκέντρωση ενός ιόντος του διαλύματος. Κατά τηνδιάρκεια της τιτλοδότησης, καθώς προχωρεί η αντίδραση η συγκέντρωση του συγκεκριμένου ιόντος αλλάζει, επομένως αλλάζει και το δυναμικό του ηλεκτροδίου, Στο Ι.Σ. έχουμε απότομη αλλαγή του δυναμικού.

Η γραφική παράσταση του μετρούμενου δυναμικού, συναρτήσεως του προστιθεμένου όγκου του τιτλοδότη μας δίνει την καμπύλη ογκομέτρησης από την οποία βρίσκουμε το Ι.Σ. (σχ. 1).

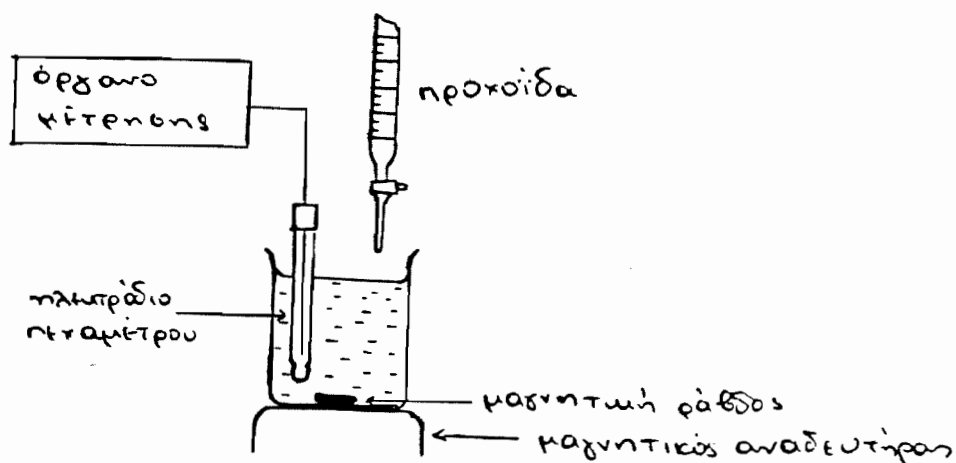


Σχ. 1 Καμπύλη ογκομέτρησης

Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις εξουδετέρωσης, οξειδοαναγωγής ή καθίζησης.

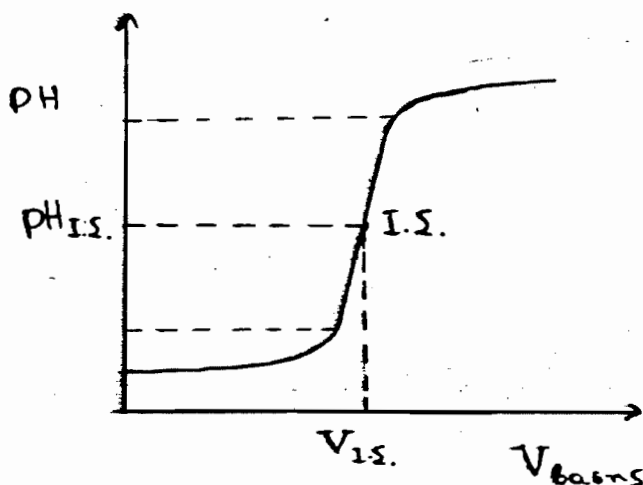
Στις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις εξουδετέρωσης μετριέται το pH του διαλύματος με πεχαόμετρο. Σε ποτήρι βρασμού τοποθετούμε το άγνωστο διάλυμα οξέος (ή βάσης) και βυθίζουμε μέσα σ' αυτό το συνδυασμένο ηλεκτρόδιο του πεχαόμετρου. Το ποτήρι τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και ένας μαγνήτης τοποθετείται μέσα στο διάλυμα για να αναδύει αυτό κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης. Το πρότυπο διάλυμα βάσης (ή οξέα) προστίθεται από την προχοΐδα σε μικρές ποσότητες και μετριέται το pH του διαλύματος

μετά από κάθε προσθήκη. (Σχ.2)



Σχ.2 Διάταξη ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης

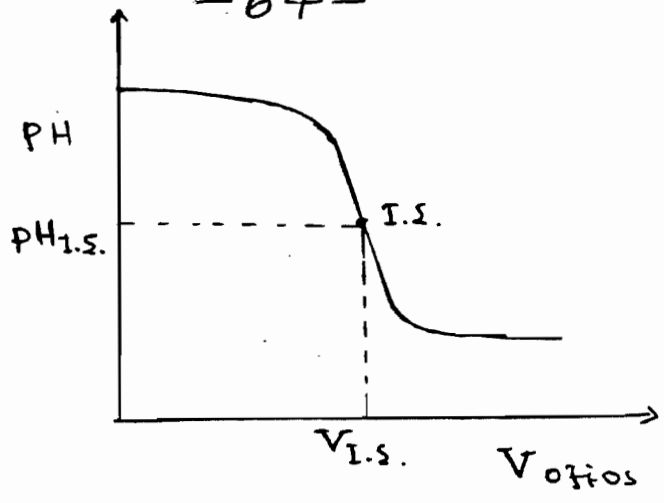
Η γραφική παράσταση του μετρούμενου pH συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου του προτύπου διαλύματος μας δίνει την καμπύλη ογκομέτρησης, που έχει την παρακάτω γενική μορφή όταν το προστιθέμενο αντιδραστήριο (τιτλοδότης) είναι βάση. (Σχ.3)



Σχ.3 Καμπύλη ογκομέτρησης οξέος από διάλυμα βάσης

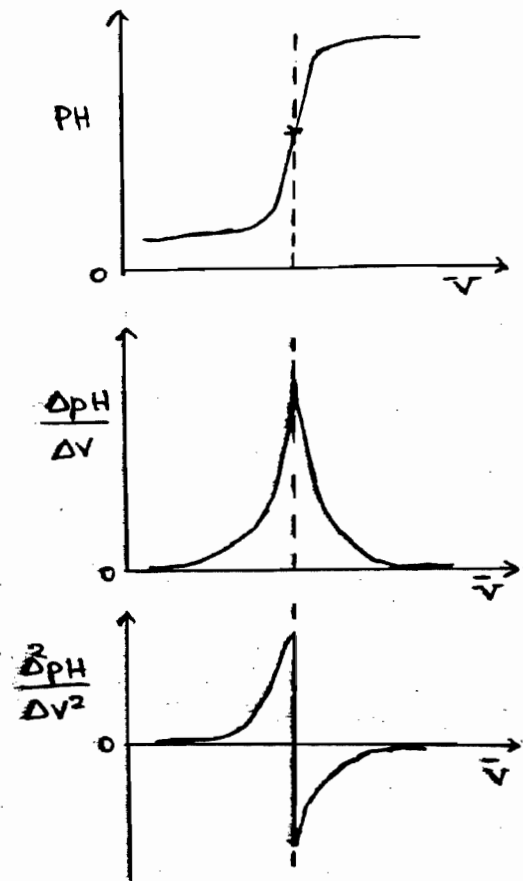
Σαν ισοδύναμο σημείο (I.Σ.) λαμβάνεται το μέσον του ευθυγράμμου τμήματος της καμπύλης ογκομέτρησης. Ο αντίστοιχος όγκος του διαλύματος βάσης στο I.Σ. είναι ο ισοδύναμος όγκος $V_{I.Σ.}$ δηλ. ο όγκος του διαλύματος βάσης που απαιτείται για πλήρη εξουδετέρωση του οξέος. Το αντίστοιχο pH στο I.Σ. είναι το pH που έχει το διάλυμα στο σημείο της πλήρους εξουδετέρωσης.

Όταν το προστιθέμενο αντιδραστήριο είναι διάλυμα οξέος η καμπύλη ογκομέτρησης έχει την γενική μορφή που φαίνεται στο σχ.4.



Σχ. 4 Καμπύλη ογκομέτρησης βάσης από διάλυμα οξέος

Το Ι.Σ. βρίσκεται ακριβέστερα από την καμπύλη της πρώτης παραγώγου της καμπύλης ογκομέτρησης ή ακόμη ακριβέστερα από την καμπύλη της δεύτερης παραγώγου της καμπύλης ογκομέτρησης. (Σχ. 5)



α. Καμπύλη ογκομέτρησης
Ι.Σ. = μέσο ευθύγραμμου τμήματος

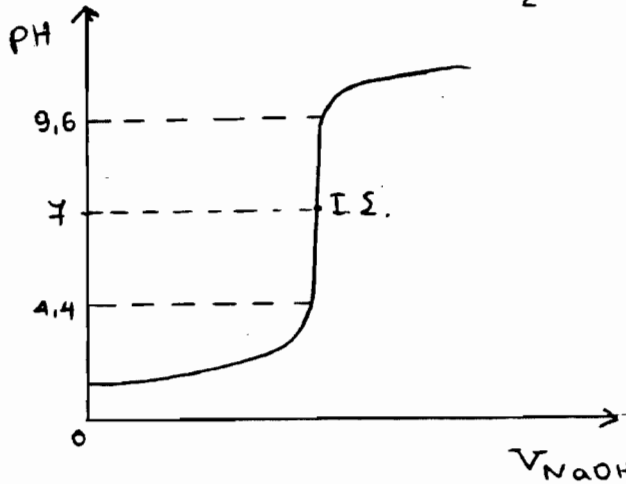
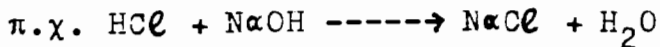
β. Καμπύλη πρώτης παραγώγου
Ι.Σ. = σημείο που η καμπύλη έχει την μεγαλύτερη τιμή

γ. Καμπύλη δεύτερης παραγώγου
Ι.Σ. = σημείο που η καμπύλη μηδενίζεται

Σχ. 5 Καμπύλη ογκομέτρησης κ' καμπύλες 1^{ης} και 2^{ης} παραγώγου.

Κατά την ογκομέτρηση οξέος με βάση διακρίνομε τις περιπτώσεις:

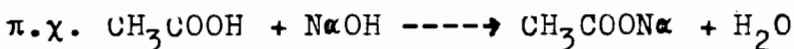
α) Ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση



Σχ.6 Καμπύλη ογκομέτρησης HCl με διάλυμα NaOH

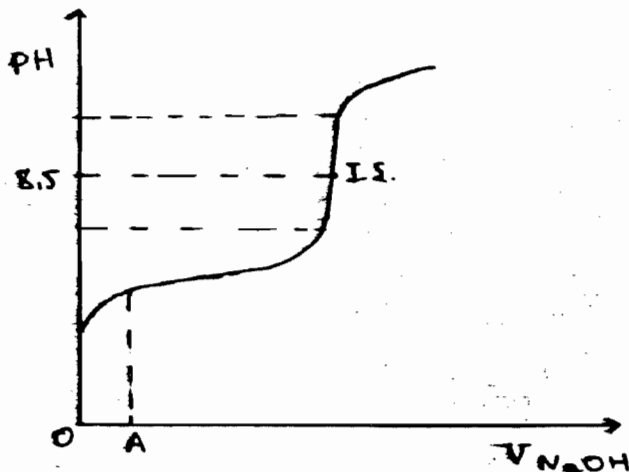
Όπως παρατηρούμε από το Σχ.6 η μεταβολή του pH γύρω από το Ι.Σ. είναι απότομη, γι' αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλοί δείκτες με περιοχή μεταπτώσεως από pH = 4,4 έως pH = 9,6. Στο Ι.Σ. έχουμε pH = 7.

β) Ασθενές οξύ με ισχυρή βάση



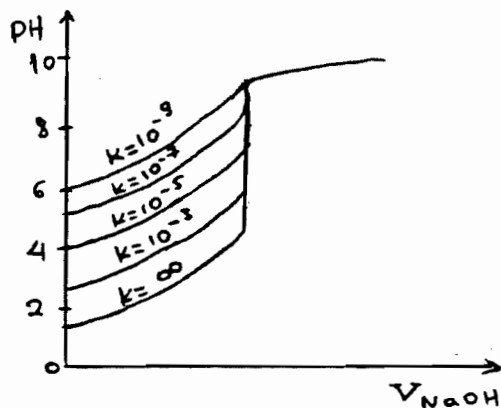
Στην αρχή της ογκομέτρησης θα υπάρχει μόνο ασθενές οξύ (CH_3COOH) και το pH θα εξαρτάται από την συγκέντρωση αυτού και την σταθερά διάστασης του. Όσο προχωρεί η ογκομέτρηση θα σχηματίζεται άλας (CH_3COONa) οπότε δημιουργείται ρυθμιστικό διάλυμα ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) και το pH θα εξαρτάται από την λόγο

$$\frac{(\text{Άλας})}{(\text{Οξύ})} = \left(\frac{(\text{CH}_3\text{COONa})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} \right)$$



Σχ. 7 Καμπύλη ογκομέτρησης CH₃COOH με διάλυμα NaOH

Πράγματι παρατηρούμε στο Σχ.7 ότι το pH αρχικά αυξάνεται και μετά (σημείο A) σταθεροποιείται με την δημιουργία ρυθμιστικού διαλύματος. Στο Ι.Σ. θα υπάρχει μόνον άλας (CH_3COONa) και το pH καθορίζεται από την υδρόλυση αυτού, είναι δε πάντα $\text{pH}_{\text{I.Σ}} > 7$. Γύρω από το Ι.Σ. δεν έχουμε τόσο απότομη μεταβολή του pH όσο στην περίπτωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση και μάλιστα όσο ασθενέστερο είναι το οξύ τόσο η κλίση της καμπύλης περί το Ι.Σ. είναι μικρότερη (Σχ.8).



Σχ. 8 Καμπύλες ογκομέτρησης ασθενών οξέων με ισχυρή βάση

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΚΕΥΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

- 1) Προχοΐδα των 50 ml
- 2) Ποτήρι βρασμού των 150 ml
- 3) Σιφώνιο πληρώσεως των 10 ml
- 4) Μαγνητική ράβδος
- 5) Μαγνητικός αναδευτήρας
- 6) Πεχάμετρο
- 7) Κωνική φιάλη
- 8) Διάλυμα HCl 0,100 N
- 9) Διάλυμα CH₃COOH 0,100 N
- 10) Αγνωστο διάλυμα (Α) NaOH
- 11) Αγνωστο διάλυμα (Β) NaOH
- 12) Αγνωστο διάλυμα NH₃
- 13) Ρυθμιστικά διαλύματα pH = 4 ή pH = 7
- 14) Δείκτης κυανού βρωμοθυμόλης
- 15) Δείκτης φαινολοφθαλεΐνη
- 16) Δείκτης ερυθρό του μεθυλίου

II. ΠΟΡΕΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- α) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση διαλύματος (Α) NaOH με διάλυμα HCl 0,100 N

Αρχικά τιτλοδοτούμε το διάλυμα (Α) NaOH με διάλυμα HCl και δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης για να βρούμε περίπου το Ι.Σ.

Σε κωνική φιάλη μεταφέρουμε 10 ml διαλύματος HCl 0,100 N, 2-3 σταγόνες δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου ≈ 50 ml. Η προχοΐδα γεμίζεται με διάλυμα (Α) NaOH. Ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής χρώματος από κίτρινο σε κυανού. Σημειώνουμε τον όγκο του διαλύματος NaOH που καταναλώσαμε.

Ρυθμίζουμε το πεχάμετρο με ρυθμιστικά διαλύματα pH = 4 ή pH = 7. Σε ποτήρι βρασμού 150 ml μεταφέρουμε με σιφώνιο πληρώσεως 10 ml διαλύματος HCl 0,100 N και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου ≈ 50 ml. Τοποθετούμε την μαγνητική ράβδο μέσα στο διάλυμα και το ποτήρι πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα. Ανοίγουμε τον διακόπτη του μαγνητικού αναδευτήρα και ρυθμίζουμε την ταχύτητα στροφής της μαγνητικής ράβδου ώστε να έχουμε την μεγαλύτερη ανάδευση χωρίς να

σχηματίζεται δίνη. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου στο διάλυμα ώστε να καλύπτεται η μεμβράνη υάλου χωρίς να ακουμπά στον πυθμένα ή τα τοιχώματα του δοχείου. Στηρίζουμε την προχτίδα με το διάλυμα (Α) NaOH ώστε το κάτω άκρο της προχτίδας να βρίσκεται ακριβώς πάνω από το ποτήρι και οι ενδείξεις της προχτίδας μπροστά. (Βλέπε σχ. 2).

Μετράμε το pH του διαλύματος και το σημειώνουμε στον πίνακα I.

ΠΙΝΑΚΑΣ I

V (ml) NaOH (A)	pH
0	
2	
4	

Προσθέτουμε το διάλυμα NaOH από την προχτίδα στην αρχή σε ποσότητα 2ml και καθώς πλησιάζουμε στο Ι.Σ. σε ποσότητες 1ml ή 0,5ml. Πριν το Ι.Σ. προστίθεται το διάλυμα NaOH κατά 0,1ml (2 σταγόνες ισοδυναμούν με 0,1ml). Μετά από κάθε προσθήκη περιμένουμε να αναδευτεί το διάλυμα και μετράμε το pH, αναγράφοντας τις μετρήσεις στον πίνακα I. Μετά το Ι.Σ. προσθέτουμε διάλυμα NaOH σε ποσότητες 0,1ml, 0,5ml, 1ml ή 2ml μέχρι το pH να φθάσει ≈ 12 .

Μετά το τέλος της τοιλοδόησης ξεπλένουμε αμέσως το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου με απιονισμένο νερό ή το βυθίζουμε σε ποτηράκι που περιέχει απιονισμένο νερό.

Κλείνουμε τον μαγνητικό αναδευτήρα και βγάζουμε τον μαγνήτη από το ποτήρι με μία λαβίδα (Προσοχή, κατά την απόχυση του διαλύματος να έχει αφαιρεθεί ο μαγνήτης γιατί υπάρχει κίνδυνος απώλειας αυτού στην αποχέτευση λόγω απροσεξίας).

Για την εύρεση του ισοδύναμου όγκου NaOH χαράζουμε την καμπύλη της πρώτης παραγώγου της καμπύλης ογκομέτρησης $\Delta pH/\Delta V = f(\bar{V}_{NaOH})$ αφού συμπληρώσουμε πρώτα τον πίνακα II. Για καλύτερη κατανόηση έχουν τοποθετηθεί στον πίνακα εικονικές τιμές pH και V (ml) NaOH.

ΠΙΝΑΚΑΣ II

V_{NaOH} (ml)	pH	ΔpH	ΔV (ml)	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	\bar{V} (ml)
0	1,56				
2	1,67	1,67 - 1,56 = 0,11	2 - 0 = 2	$\frac{0,11}{2} = 0,055$	$\frac{2+0}{2} = 1$
4	1,83	1,83 - 1,67 = 0,16	4 - 2 = 2	$\frac{0,16}{2} = 0,080$	$\frac{4+2}{2} = 3$
6	2,06	2,06 - 1,83 = 0,23	6 - 4 = 2	$\frac{0,23}{2} = 0,115$	$\frac{4+6}{2} = 5$

Η μορφή της καμπύλης της δεύτερης παραγώγου φαίνεται στο Σχ. 5β. Το Ι.Σ. είναι το σημείο που η καμπύλη έχει την μέγιστη τιμή. Από τον $V_{\text{I.Σ. NaOH}}$ βρίσκουμε την κανονικότητα του διαλύματος NaOH από την σχέση:

$$V_{\text{I.Σ. NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}$$

Ζητούμενα

- 1) Χάραξη καμπύλης ογκομέτρησης $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$
- 2) Εύρεση $\text{pH}_{\text{I.Σ.}}$ από την καμπύλη ογκομέτρησης
- 3) Χάραξη καμπύλης πρώτης παραγώγου $\Delta \text{pH} / \Delta V = f(\bar{V}_{\text{NaOH}})$
- 4) Εύρεση $V_{\text{I.Σ. NaOH}}$ από την καμπύλη της πρώτης παραγώγου
- 5) Εύρεση κανονικότητας N (---) διαλύματος (A) NaOH

β) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση διαλύματος (B) NaOH με διάλυμα CH_3COOH 0,100 N

Αρχικά τιτλοδοτούμε το διάλυμα (B) NaOH με διάλυμα CH_3COOH 0,100 N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη για να βρούμε περίπου το Ι.Σ. Σε κωνική φιάλη μεταφέρουμε 10ml διαλύματος CH_3COOH 0,100 N 2 - 3 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνη και απιονισμένο νερό όγκου $\approx 50 \text{ ml}$. Η προχοΐδα γεμίζεται με διάλυμα (B) NaOH.

Ογκομετρούμε μέχρι εμφάνισης μόνιμης ροδίνης χροιάς και σημειώνουμε τον όγκο διαλύματος (B) NaOH που καταναλώσαμε.

Σε ποτήρι βρασμού 150ml μεταφέρουμε με σιφώνιο πληρώσεως 10ml διαλύματος CH_3COOH 0,100 N κ'προσθέτομε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου $\approx 50 \text{ ml}$. Συνεχίζομε την προετοιμασία όπως στην τιτλοδότηση (α) Τιτλοδοτούμε το διάλυμα προσθέτοντας μικρές ποσότητες διαλύματος (B) NaOH όπως κ'στην τιτλοδότηση (α) και μετράμε το pH του δια-

λύματος μετά από κάθε προσθήκη.

Η τιτλοδότηση συνεχίζεται μέχρι να φθάσουμε σε $pH \approx 12$.

Συμπληρώνουμε τον πίνακα III.

ΠΙΝΑΚΑΣ III

$V_{NaOH}(B)$ (ml)	pH	ΔpH	ΔV	$\Delta pH / \Delta V$	\bar{V}
0					
2					
.					
.					

Ζητούμενα

- 1) Χάραξη καμπύλης ογκομέτρησης $pH = f(V_{NaOH}(B))$
- 2) Εύρεση $pH_{I.S.}$ από την καμπύλη ογκομέτρησης
- 3) Χάραξη καμπύλης πρώτης παραγώγου $\Delta pH / \Delta V = f(\bar{V}_{NaOH})$
- 4) Εύρεση $V_{I.S. NaOH}$ από την καμπύλη πρώτης παραγώγου
- 5) Εύρεση κανονικότητας $N(-, ---)$ διαλύματος (B) NaOH

γ) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση διαλύματος NH_3 με διάλυμα $HClO, 100 N$

Αρχικά τιτλοδοτούμε το διάλυμα NH_3 με πρότυπο διάλυμα $HClO, 100 N$ και δείκτη ερυθρό του μεθυλλου.

Σε κωνική φιάλη προσθέτουμε 10ml διαλύματος NH_3 , 2-3 σταγόνες ερυθρό του μεθυλλου και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου $\approx 50 ml$. Γεμίζουμε την προχοΐδα με διάλυμα $HClO, 100 N$. Ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής χρώματος από κίτρινο σε πορτοκαλέρυθρο και σημειώνουμε την κατανάλωση του διαλύματος $HClO, 100 N$.

Σε ποτήρι βραβιού 150ml μεφέρουμε με σιφώνιο πληρώσεως 10ml διαλύματος NH_3 και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου $\approx 50 ml$. Συνεχίζουμε όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις.

Τιτλοδοτούμε το διάλυμα μέχρι $pH \approx 2$ σημειώνοντας το pH μετά από κάθε προσθήκη διαλύματος $HClO, 100 N$.

Συμπληρώνουμε τον πίνακα IV

V_{HCl} (ml)	pH	$ \Delta pH $	ΔV	$ \Delta pH /\Delta V$	\bar{V}
0					
2					
:					

Στην τιτλοδότηση αυτή το pH του διαλύματος ελαττώνεται εφ'όσον ξεκινάμε από αλκαλική περιοχή (διάλυμα NH_3) και προχωράμε προς την όξινη με την προσθήκη διαλύματος HCl. Γι'αυτό παίρνουμε απέλ-υτες τιμές διαφορών pH δηλ. $|\Delta pH| = |(pH)_2 - (pH)_1|$. Η μορφή της κα-μπύλης ογκομέτρησης είναι όπως στο σχ. 3 και η μορφή της καμπύ-λης πρώτης παραγώγου παραμένει όπως στ σχ. 5β.

Ζητούμενα

- 1) χάραξη καμπύλης ογκομέτρησης $pH = f(V_{HCl})$
- 2) Εύρεση $pH_{I.S.}$ από την καμπύλη ογκομέτρησης
- 3) χάραξη καμπύλης πρώτης παραγώγου $|\Delta pH|/\Delta V = f(\bar{V}_{HCl})$
- 4) Εύρεση $V_{I.S. HCl}$ από την καμπύλη πρώτης παραγώγου
- 5) Εύρεση κανονικότητας $N(-, ---)$ διαλύματος NH_3

III. ΖΗΤΟΥΜΕΝΗ ΕΚΘΕΣΗ

- 1) Θεωρητικό μέρος.
- 2) Όργανα - σκεύη - υλικά
- 3) Πορεία εργασίας
- 4) Αποτελέσματα (πίνακες, καμπύλες, ζητούμενα)

IV. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1) Δίνεται η παρακάτω καμπύλη ογκομέτρησης ενός οξέος με πρό-τυπο διάλυμα $NaOH$ 0,100 N. Ζητούνται τα παρακάτω:

α) Ποιά η κανονικότητα του διαλύματος οξέος αν για την ογκο-μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 20ml διαλύματος οξέος.

β) Να βρεθεί αν το οξύ είναι ισχυρό ή ασθενές (με αιτιολόγηση)

γ) Να βρεθεί τι δείκτης πρέπει να χρησιμοποιηθεί στην ογκο-

μέτρηση αυτή. (Χαρακτηρίστε τον δείκτη με την περιοχή μετάπτωσης αυτού).

