

4

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

Σκοπός Εργαστηριακής Άσκησης

Η εξοικείωση με τις τεχνικές τιτλοδότησης και η κατανόηση των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσης.

Θεωρητικό Μέρος

Πάρα πολύ συχνά προκύπτει η ανάγκη να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ενός οξέος ή μιας βάσης σε υδατικό διάλυμα. Μια μέθοδος με ευρεία εφαρμογή για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης οξέων και βάσεων είναι αυτή της τιτλοδότησης που αποκαλείται συχνά ογκομετρική μέθοδος ανάλυσης.

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (**διάλυμα τιτλοδότησης**) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος.

Κομβικό σημείο στον ανωτέρω υπολογισμό είναι ο προσδιορισμός του σημείου ισοδυναμίας (equivalence point), δηλαδή του σημείου εκείνου κατά το οποίο η ποσότητα του ενός αντιδρώντος έχει πλήρως εξουδετερώσει την ποσότητα του άλλου αντιδρώντος. Για την ανίχνευση του σημείου ισοδυναμίας χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες, που ονομάζονται δείκτες (Βλέπε πίνακα 3.1). Οι δείκτες είναι συνήθως οργανικά μόρια, τα υδατικά διαλύματα των οποίων έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν το χρώμα τους σε μια συγκεκριμένη περιοχή τιμών pH. Σε μια αντίδραση οξέος-βάσης, οι μεταβολές του pH είναι μικρές μέχρι το σημείο ισοδυναμίας. Από το σημείο αυτό και μετά μια πολύ μικρή προσθήκη οξέος ή βάσης προκαλεί μια μεγάλη και ταχεία μεταβολή στο pH. Η μεταβολή αυτή στο pH έχει ως συνέπεια την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, πράγμα που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης, δηλαδή την πλήρη εξουδετέρωση του ενός αντιδραστήριου από το άλλο. Γι' αυτόν το λόγο η εκλογή του δείκτη είναι πολύ κρίσιμη για την τιτλοδότηση και θα πρέπει πάντα το σημείο που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης (endpoint) να βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο ισοδυναμίας.

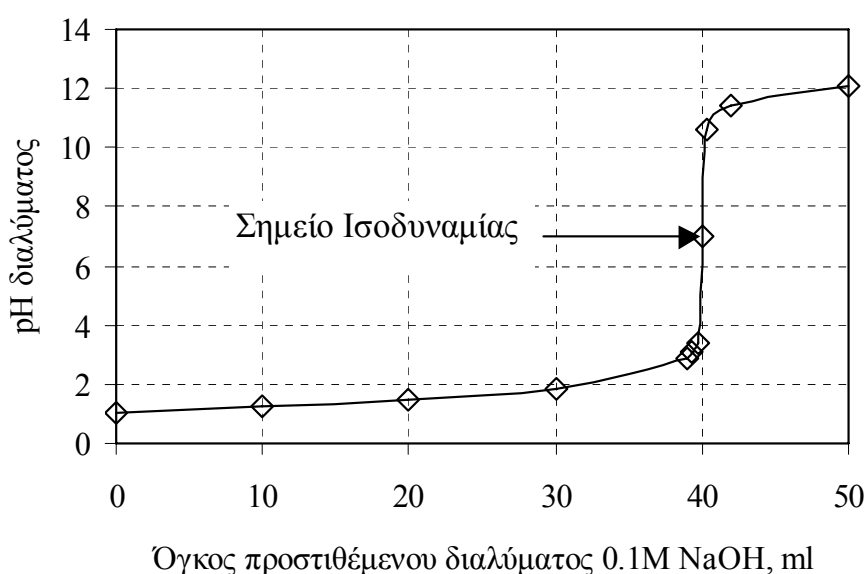
Οι μεταβολές του pH συναρτήσκει του προστιθέμενου όγκου του διαλύματος τιτλοδότησης καταγράφονται στις καμπύλες τιτλοδότησης. Η μορφή των καμπυλών τιτλοδότησης εξαρτάται από την ισχύ των τιτλοδοτούμενων οξέων και βάσεων. Η τυπική μορφή της καμπύλης τιτλοδότησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση για την τιτλοδότηση 40ml διαλύματος 0.1M HCl με διάλυμα 0.1M NaOH φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.1.

Το pH του αρχικού διαλύματος πριν την προσθήκη της ισχυρής βάσης καθορίζεται από τη συγκέντρωση του ισχυρού οξέος στο διάλυμα. Καθώς γίνεται σταδιακή προσθήκη ισχυρής βάσης, μέρος του οξέος εξουδετερώνεται και το pH καθορίζεται πλήρως από τη

Πίνακας 3.1. Περιοχή λειτουργίας δεικτών για τιτλοδοτήσεις οξέων και βάσεων.

Δείκτης	Χρώμα σε μικρότερο pH	Περιοχή pH	Χρώμα σε μεγαλύτερο pH
Ιώδες του μεθυλίου	Κίτρινο	0 - 2	Ιώδες
Πράσινο Μαλαχίτου (όξινο)	Κίτρινο	0 - 1.8	Πράσινο-Μπλε
Κυανούν Θυμόλης (όξινο)	Κόκκινο	1.2 - 2.8	Κίτρινο
Κυανούν Βρωμοφαινόλης	Κίτρινο	3.0 - 4.6	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου	Κόκκινο	3.1 - 4.4	Κίτρινο-Πορτοκαλόχρουν
Πράσινο Βρωμοκρεσόλης	Κίτρινο	3.8 - 5.4	Μπλε
Ερυθρό του μεθυλίου	Κόκκινο	4.4 - 6.2	Κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	Κόκκινο	4.5 - 8.3	Μπλε
Πορφυρούν βρωμοκρεσόλης	Κίτρινο	5.2 - 6.8	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Κυανούν Βρωμοθυμόλης	Κίτρινο	6.0 - 7.6	Μπλε
Ερυθρό φαινόλης	Κίτρινο	6.4 - 8.2	Κόκκινο
m-Ερυθρό κρεσόλης	Κίτρινο	7.6 - 9.2	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Κυανούν Θυμόλης (αλκαλικό)	Κίτρινο	8.0 - 9.6	Μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	Άχρωμο	8.3 - 10.0	Κόκκινο
Θυμολοφθαλεΐνη	Άχρωμο	9.3 - 10.5	Μπλε
Κίτρινο Αλιζαρίνης	Κίτρινο	10.1 - 11.1	Κόκκινο (μοβ ουδέτερο)
Πράσινο Μαλαχίτου (αλκαλικό)	Πράσινο	11.4 - 13.0	Άχρωμο
Τρίνιτροβενζόλιο	Άχρωμο	12.0 - 14.0	Πορτοκαλόχρουν

συγκέντρωση του ισχυρού οξέος, το οποίο δεν έχει ακόμα αντιδράσει με τη βάση. Στο σημείο ισοδυναμίας, δεν υπάρχει στο διάλυμα ούτε περίσσεια οξέος ούτε περίσσεια βάσης γιατί αυτά έχουν πλήρως εξουδετερωθεί και το pH του διαλύματος είναι 7, καθοριζόμενο αποκλειστικά από την αυτοδιάσταση του νερού, εφόσον οι συζυγείς ηλεκτρολύτες των ισχυρών οξέων και βάσεων είναι τόσο ασθενείς που πρακτικά δεν δίδουν καμία αντίδραση στο υδατικό διάλυμα. Τέλος, υπεράνω του σημείου ισοδυναμίας το pH του διαλύματος καθορίζεται από τη περίσσεια της ισχυρής βάσης.



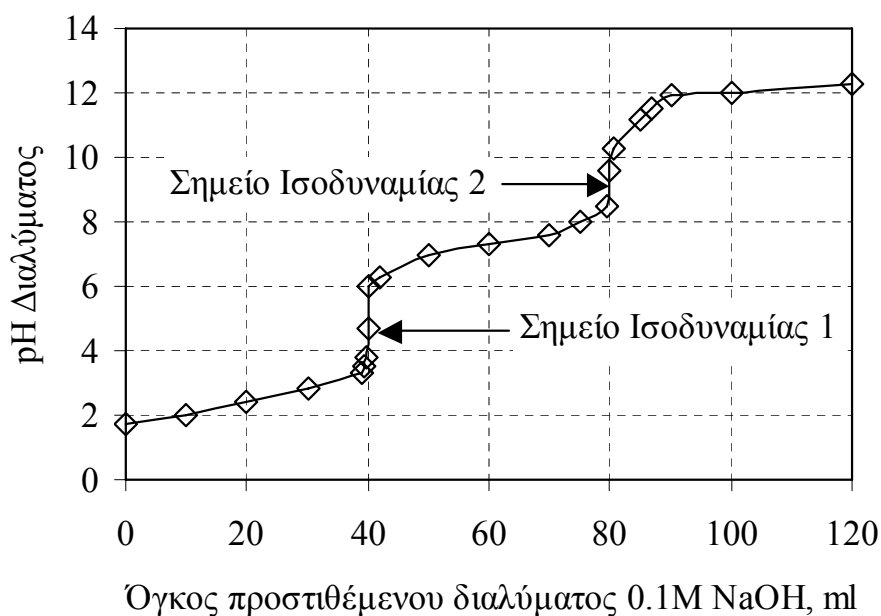
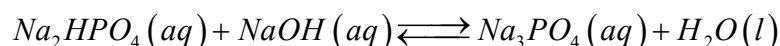
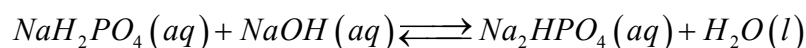
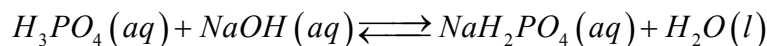
Σχήμα 3.1. Τυπική μορφή καμπύλης τιτλοδότησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση.

Εφόσον σε αυτό το παράδειγμα το pH στο σημείο ισοδυναμίας είναι ίσο με 7, οι κατάλληλοι δείκτες για αυτή τη τιτλοδότηση θα πρέπει να έχουν περιοχή λειτουργίας που κυμαίνεται στην περιοχή pH από 6 έως 8 (δηλαδή να έχουν ένα χρώμα για τιμές pH μικρότερες του 6 και ένα άλλο χρώμα για τιμές pH μεγαλύτερες του 8). Σύμφωνα με τον πίνακα 3.1, οι κατάλληλοι δείκτες για την τιτλοδότηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι το ηλιοτρόπιο (litmus), το κυανούν βρωμοθυμόλης και το ερυθρό φαινόλης.

Στις περιπτώσεις τιτλοδότησης πολυβασικών οξέων και βάσεων (δηλαδή ενώσεων με περισσότερους από ένα βαθμούς διάστασης) παρουσιάζονται περισσότερα σημεία ισοδυναμίας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2, που απεικονίζεται η τυπική

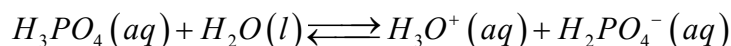
μορφή καμπύλης τιτλοδότησης πολυβασικού οξέος με ισχυρή βάση (40ml διαλύματος 0.1M H_3PO_4 με διάλυμα 0.1M NaOH).

Το σύστημα αυτό έχει τρία σημεία ισοδυναμίας που αντιστοιχούν στις τρεις παρακάτω αντιδράσεις εξουδετέρωσης:



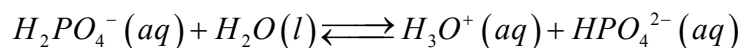
Σχήμα 3.2. Τυπική μορφή καμπύλης τιτλοδότησης πολυβασικού οξέος με ισχυρή βάση.

Το pH πριν το πρώτο σημείο ισοδυναμίας καθορίζεται από το ρυθμιστικό διάλυμα $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, δηλαδή από την παρακάτω ισορροπία, που περιγράφει την πρώτη διάσταση του φωσφορικού οξέος.



$$pH = 2.12 + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

Το pH μετά το πρώτο και πριν το δεύτερο σημείο ισοδυναμίας καθορίζεται από το ρυθμιστικό διάλυμα $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, δηλαδή από την παρακάτω ισορροπία, που περιγράφει τη δεύτερη διάσταση του φωσφορικού οξέος.



$$pH = 7.18 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

Το τρίτο σημείο ισοδυναμίας δεν φαίνεται στην καμπύλη τιτλοδότησης, διότι αντιστοιχεί στην τρίτη διάσταση του φωσφορικού οξέος, η οποία έχει πάρα πολύ μικρή σταθερά ιονισμού ($K_{a3}=1.00 \times 10^{-12}$). Γενικά σημεία ισοδυναμίας που αντιστοιχούν σε ιονισμό οξέων ή βάσεων με σταθερά ιονισμού μικρότερη από 10^{-8} δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν με τιτλοδότηση. Συνεπώς, υπεράνω του δεύτερου σημείου ισοδυναμίας το pH του διαλύματος καθορίζεται κυρίως από τη περίσσεια της ισχυρής βάσης.



Σε αυτήν την άσκηση, θα παρακολουθήσετε δύο τιτλοδοτήσεις οξέων και στην συνέχεια θα πραγματοποιήσετε μια τιτλοδότηση σε ένα δείγμα ξυδιού εμπορίου.

1. Τιτλοδότηση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl άγνωστης συγκέντρωσης
2. Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 0.1 M
3. Δείκτης κυανού της βρωμοθυμόλης

Πειραματική Διαδικασία

Σε ποτήρι ζέσεως εισάγονται με σιφόνιο 10 ml διαλύματος HCl άγνωστης συγκέντρωσης και λίγες σταγόνες δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης, και το διάλυμα αραιώνεται με απιονισμένο νερό. Η προχοΐδα γεμίζεται με διάλυμα NaOH 0.1 M. Στη συνέχεια βυθίζεται το ηλεκτρόδιο του pHμέτρου στο διάλυμα HCl και αρχίζει η τιτλοδότηση με τη σταδιακή προσθήκη σταγόνων NaOH στο ποτήρι ζέσεως.

Συσκευές

1. Προχοΐδα
2. Ποτήρι ζέσεως
3. Σιφόνιο ακριβείας
4. Μαγνητική πλάκα ανάδευσης
5. Μαγνητάκι
6. pH-μέτρο

Σε τακτά χρονικά διαστήματα, καθ' όλη την διάρκεια της τιτλοδότησης καταγράφονται η τιμή του pH του διαλύματος, ο όγκος του διαλύματος τιτλοδότησης NaOH που έχει προστεθεί και το χρώμα του διαλύματος.

Αντίδραση Εξουδετέρωσης

2. Τιτλοδότηση ξυδιού εμπορίου.

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH (ξύδι εμπορίου)
2. Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 0.1 M
3. Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης

Πειραματική Διαδικασία

Συσκευές

1. Προχοΐδα
2. Ποτήρι ζέσεως
3. Σιφώνιο ακριβείας
4. Μαγνητική πλάκα ανάδευσης
5. Μαγνητάκι
6. pH-μέτρο
7. Ζυγός ακριβείας

1. Δεχόμενοι ότι το ξύδι έχει πυκνότητα 1 g/ml και ότι περιέχει 5% κ.β. οξικό οξύ ($\text{MB CH}_3\text{COOH} = 60.05 \text{ g/mol}$) υπολογίστε τον όγκο του ξυδιού που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 25 ml διαλύματος NaOH 0.1 M
2. Ζυγίστε ένα άδειο ποτήρι ζέσεως και στην συνέχεια τοποθετήστε σε αυτό τον όγκο ξυδιού που υπολογίσατε προηγουμένως. Ζυγίστε το γεμάτο ποτήρι ζέσεως και υπολογίστε το βάρος του ξυδιού.
3. Προσθέστε 2 σταγόνες δείκτη αιθανόλης και 20 ml απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως. Ακολουθώντας τη διαδικασία τιτλοδότησης του πρώτου μέρους τιτλοδοτήστε το διάλυμα του ξυδιού με το διάλυμα NaOH 0.1 M.
4. Υπολογίστε την πραγματική περιεκτικότητα του ξυδιού σε οξικό οξύ

Ορισμοί Συγκεντρώσεων

%κβ: κατά βάρος σύσταση = gr ένωσης σε 100 gr διαλύματος

%κο: κατά όγκο σύσταση = ml ένωσης σε 100 ml διαλύματος

M: κατά όγκο συγκέντρωση (Molarity) = mole ένωσης σε 1000 ml διαλύματος

m: κατά βάρος συγκέντρωση (Molality) = mole ένωσης σε 1000 gr διαλύτη

Αντίδραση Εξουδετέρωσης

Υποθετικός Υπολογισμός ml Ξυδιού (5% κ.β.) για την εξουδετέρωση 25 ml NaOH

Moles NaOH σε 25 ml (διάλυμα 0.1M): _____

Moles CH_3COOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση: _____

Ποσότητα σε gr του CH_3COOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση: _____

Όγκος του ξυδιού που περιέχει τα παραπάνω γραμμάρια: _____

Πειραματικός Υπολογισμός πυκνότητας Ξυδιού

Βάρος ποτηριού ζέσεως (g): _____

Βάρος ποτηριού ζέσεως + Ξυδιού (g): _____

Βάρος Ξυδιού(g): _____

Πραγματική Πυκνότητα Ξυδιού : _____

Σημείο Ισοδυναμίας

Περιοχή pH : _____

Όγκος καταναλωθέντος NaOH (ml): _____

Moles καταναλωθέντος NaOH : _____

Τιτλοδότηση Οξέος

Moles CH₃COOH για την εξουδετέρωση του

NaOH : _____

Συγκέντρωση CH₃COOH στο ξύδι: _____

%κβ σύσταση ξυδιού σε CH₃COOH: _____

Καταγραφή Τιτλοδότησης

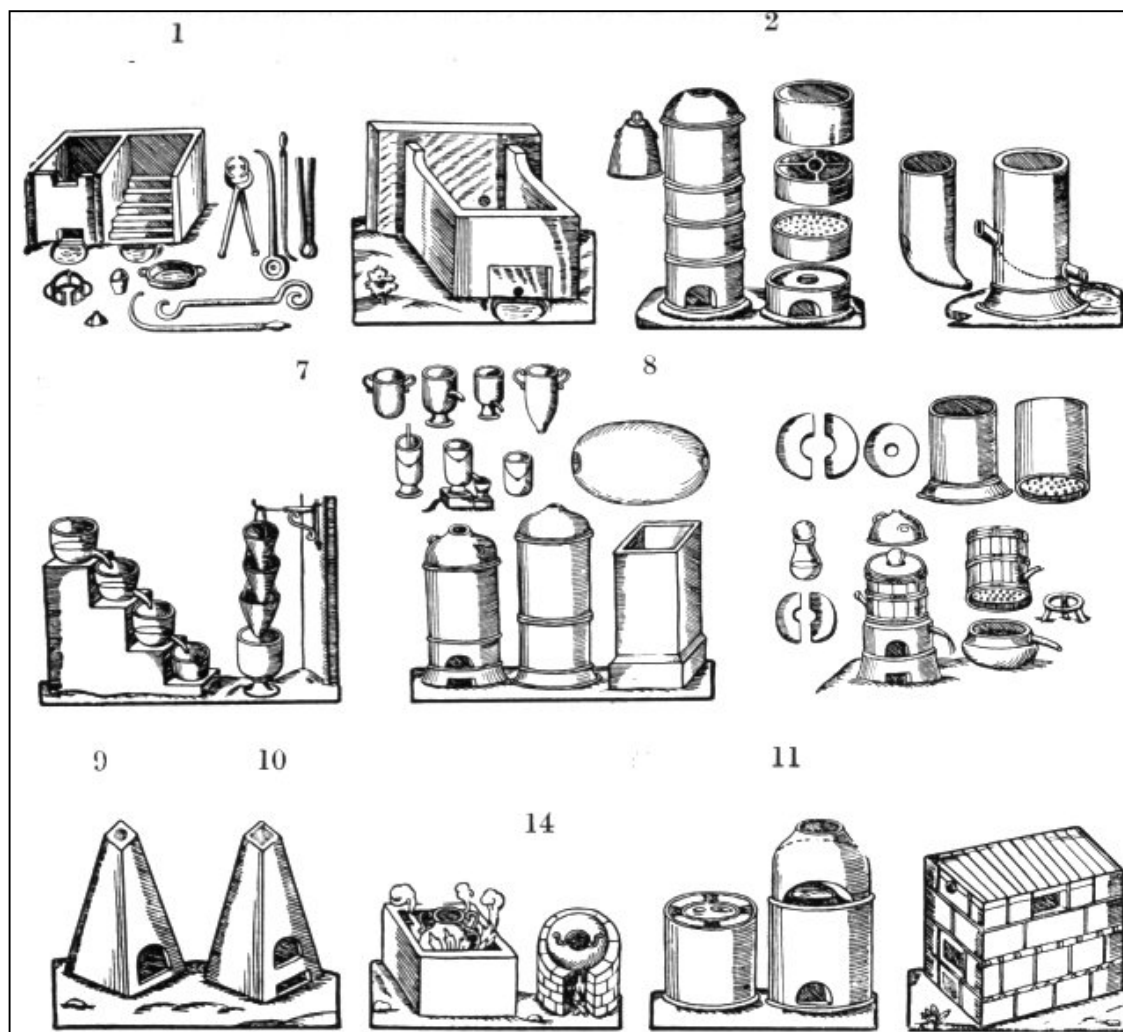
ml NaOH

τιμή pH

Ζητούμενα

Συντάξτε μια εργαστηριακή αναφορά στην οποία

- A Να περιγράψετε τις δύο τιτλοδοτήσεις
- B Να κατασκευάζετε τις καμπύλες τιτλοδότησης (χρησιμοποιείστε λογισμικά πακέτα όπως το MS-EXCEL)
- Γ Να υπολογίζετε τις συγκεντρώσεις των οξέων και την κατά βάρος σύσταση του ξυδιού σε οξικό οξύ, παραθέτοντας αναλυτικά τους υπολογισμούς σας.
- Δ Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τις πραγματικές συγκεντρώσεις των οξέων που σας δίνουν οι εργαστηριακοί υπεύθυνοι. Σχολιάστε τις όποιες αποκλίσεις.



Συσκευές από το βιβλίο του Ανδρέα Λιβάβιου "Αλχημεία" (1606)

Παρατηρήσεις—Σημειώσεις