

T.E.I. ΑΘΗΝΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ - ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

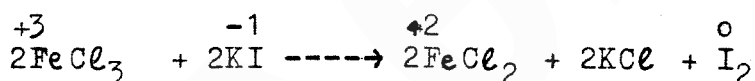
ΕΡΓ. ΑΣΚΗΣΗ 6 : ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

Επιμέλεια : Χ. ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ογκομετρήσεις αυτές στηρίζονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οξειδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων ενός στοιχείου ή η αλγεβρική αύξηση του αριθμού οξειδωσης (Α.Ο.) του στοιχείου. Αντίθετα αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο ή η αλγεβρική μείωση του Α.Ο αυτού.

Παράδειγμα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης



Οξειδωτικό είναι το σώμα που περιέχει το στοιχείο που ανάγεται και αναγωγικό το σώμα που περιέχει το στοιχείο που οξειδώνεται. Στο παραπάνω παράδειγμα ο FeCl_3 είναι το οξειδωτικό, γιατί ο Fe ανάγεται από Fe^{3+} (Α.Ο.=+3) σε Fe^{2+} (Α.Ο.=+2) και αναγωγικό σώμα είναι το KI γιατί το I οξειδώνεται από I^- (Α.Ο.= -1) σε I_2 (Α.Ο.= 0).

Πρότυπα οξειδωτικά και αναγωγικά

Τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις είναι το υπερμαγγανικό κάλιο, KMnO_4 , το διχρωμικό κάλιο, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, το ιώδιο, I_2 , άλατα του τετρασθενούς δημητρίου, $\text{Ce}^{(\text{IV})}$, το βρώμιο, Br_2 , το βρωμικό κάλιο, KBrO_3 και άλλα.

Σαν αναγωγικά χρησιμοποιούνται άλατα δισθενούς σιδήρου, π.χ FeCl_2 , τοθειοθειικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, το οξαλικό κάλιο, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ή $\overset{\text{COOK}}{\text{COOK}}$, το αρσενικό οξύ, H_3AsO_3 και άλλα.

Το KMnO_4 σαν πρότυπο οξειδωτικό πλεονεκτεί γιατί α) είναι ισχυρό οξειδωτικό και μπορεί να οξειδώσει πολλές ουσίες. β) χρησιμεύει συγχρόνως σαν δείκτης γιατί μικρή περίσσεια αυτού μετά το Ι.Σ. χρωματίζει το διάλυμα ροζ. Το μεγάλο μειονέκτημα όμως είναι ότι δεν παραμένει σταθερό αλλά ανάγεται από ίχνη αναγωγικών ουσιών στο νερό, παρουσία φωτός (γι' αυτό φυλάσσεται σε σκουρόχρωμη φιάλη)

Το $K_2Cr_2O_7$ σαν πρότυπο οξειδωτικό πλεονεκτεί γιατί παραμένει σταθερό επ'αδριστον. Μειονεκτεί γιατί απαιτείται δείκτης κατά τις ογκομετρήσεις με αυτό και επίσης δεν είναι τόσο ισχυρό οξειδωτικό όπως το $KMnO_4$.

Το διάλυμα από κίτρινο (περίσσεια $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ στην αρχή) γίνεται πράσινο (παραγωγή C_2^{3+}), σμαραγδοπράσινο, μπλέ (συμπληρωματικό χρώμα του πράσινου C_2^{3+} και του κίτρινου λόγω Fe^{3+} που έχουν παραχθεί προς το τέλος της ογκομέτρησης), ανοιχτό καφέ και τέλος κεραμιδί στο Ι.Σ.

Όταν έχει αναχθεί όλο το $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ από το προστιθέμενο FeSO_4 στο Ι.Σ., μία σταγόνα FeSO_4 αρκεί να σχηματισθεί πάλι η φερροΐνη, οπότε επικρατεί το ερυθρό χρώμα αυτής. (κεραμιδί λόγω παρουσίας διαφόρων εγχρώμων ιόντων).

Παρατηρήσεις

1) Οι σταγόνες της φερροΐνης πρέπει να είναι ίδιες σε κάθε ογκομέτρηση για να προστίθεται η αυτή ποσότητα Fe^{2+} μέσω της φερροΐνης, κάθε φορά.

2) Από το ανοιχτό καφέ μία σταγόνα FeSO_4 αρκεί να χρωματίσει το διάλυμα κεραμιδί, οπότε σταματάμε την ογκομέτρηση (Τ.Σ.). Επαναλαμβάνεται η τιτλοδότηση τρεις φορές και βρίσκουμε τον μέσο όρο των τριών όγκων διαλύματος FeSO_4

$$V_{\text{FeSO}_4} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Η κανονικότητα του διαλύματος FeSO_4 βρίσκεται από την σχέση :

$$V_{\text{αναγωγικού}} \times N_{\text{αναγωγικού}} = V_{\text{οξειδωτικού}} \times N_{\text{οξειδωτικού}}$$

ή

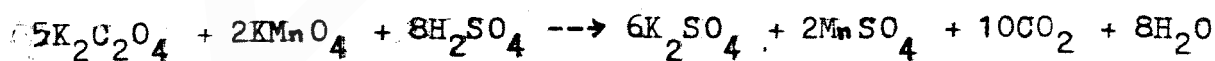
$$V_{\text{FeSO}_4} \times N_{\text{FeSO}_4} = V_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7} \times N_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7}$$

Ζητούμενα

- 1) Εύρεση N (-, ---) διαλύματος FeSO_4
- 2) Εύρεση % κ.ο. περιεκτικότητας διαλύματος FeSO_4

β) Τιτλοδότηση διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,100N

Η αντίδραση που γίνεται είναι :



Η αντίδραση αυτή είναι χαρακτηριστική περίπτωση αυτοκατάλυσης επειδή τα ιόντα Mn^{2+} που παράγονται δρούν σαν καταλύτης για την αντίδραση και την επιταχύνουν.

Δείκτης χρησιμεύει το ίδιο το διάλυμα KMnO_4

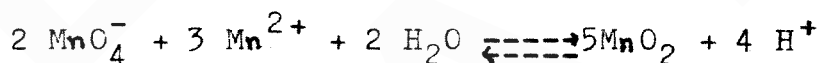
Σε κωνική φιάλη μεταφέρονται με σιφώνιο πληρώσεως 5ml διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30ml διαλύματος H_2SO_4 2N (με ογκομετρικό κύλινδρο) και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου περίπου 50ml.

Στη προχοϊδα τοποθετούμε διάλυμα KMnO_4 0,100N. Θερμαίνουμε την κωνική φιάλη με το διάλυμα σε λύχνο BUNSEN, πάνω σε πλέγμα αμιάντου στους $50^\circ - 70^\circ\text{C}$. (Η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμομετρο, το οποίο ξεπλένεται με λίγο απιονισμένο νερό μετά το τέλος της θέρμανσης πάνω από την κωνική φιάλη ώστε να μην έχουμε καθόλου απώλεια διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

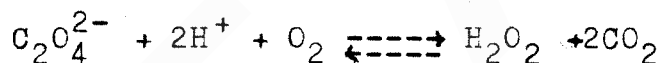
Ογκομετρούμε το θερμό διάλυμα, ρίχνοντας λίγο-λίγο το διάλυμα KMnO_4 . Πριν την προσθήκη νέας ποσότητας KMnO_4 περιμένουμε πρώτα να αποχρωματιστεί το διάλυμα ανακινώντας ισχυρά την κωνική φιάλη. Σταματάμε την προσθήκη KMnO_4 όταν μία σταγόνα του διαλύματος KMnO_4 χρωματίζει το διάλυμα της κωνικής φιάλης ελαφρά ροζ και το χρώμα παραμένει για 1 MIN.

Παρατηρήσεις

- 1) Η θέρμανση γίνεται για να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης.
- 2) Όταν ξεκινήσει η αντίδραση και παραχθούν ιόντα Mn^{2+} δεν χρειάζεται θέρμανση, γιατί τα ιόντα Mn^{2+} δρουν σαν καταλύτης ή επιταχύνουν την αντίδραση.
- 3) Στη προχοϊδα διαβάζεται η κορυφή του μηνίσκου και όχι η βάση αυτού λόγω εντόνου χρώματος του διαλύματος KMnO_4 .
- 4) Μετά το Ι.Σ. το διάλυμα αποχρωματίζεται κατά την παραμονή λόγω αποσύνθεσης του KMnO_4 σύμφωνα με την αντίδραση:



- 5) Η θέρμανση του διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ δεν πρέπει να γίνει σε υψηλή θερμοκρασία γιατί είναι δυνατόν να γίνει η αντίδραση



Αν το H_2O_2 αντιδράσει με το KMnO_4 δεν υπάρχει σφάλμα. Αν όμως διασπαστεί προ της αντιδράσεως με το KMnO_4 καταναλίσκεται μικρότερος όγκος KMnO_4 τελικά.

- 6) Το διάλυμα KMnO_4 δεν πρέπει να παραμένει πολύ στην προχοϊδα λόγω σχηματισμού MnO_2 (καφέ ίζημα). Στη περίπτωση αυτή η προχοϊδα πλένεται με πυκνό HCl ή θερμό διάλυμα H_2SO_4 3M που περιέχει $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ή H_2O_2 3%.

Η τιτλοδότηση επαναλαμβάνεται τρεις φορές και βρίσκουμε τον μέσο όρο των τριών όγκων διαλύματος KMnO_4

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Η κανονικότητα του διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ βρίσκεται βάσει της σχέσης:

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Ζητούμενα

- 1) Εύρεση N (-, ---) διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2) Εύρεση % κ.ο. περιεκτικότητας διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

III. ΖΗΤΟΥΜΕΝΗ ΕΚΘΕΣΗ

- 1) Θεωρητικό μέρος.
- 2) Όργανα - σκεύη - αντιδραστήρια
- 3) Πορεία εργασίας
- 4) Αποτελέσματα

IV. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 1) Ογκομετρούμε 15ml διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,100 N, οπότε καταναλώνονται 10ml διάλυμα KMnO_4 . Ζητούνται:
 - α) Ποιά η κανονικότητα του διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - β) Ποιά η % κ.ο. περιεκτικότητα του διαλύματος $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - γ) Γιατί κατά την ογκομέτρηση αυτή θερμαίνομε στη αρχή το διάλυμα $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - δ) Γιατί δεν απαιτείται συνεχής θέρμανση καθ'όλη την διάρκεια της παραπάνω ογκομέτρησης.
 - ε) Τι δείκτης χρησιμοποιείται στην παραπάνω ογκομέτρηση
- 2) Διαλύομε 1,800g κρυσταλλικό οξαλικό οξύ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) του εμπορίου σε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 200ml. Ογκομετρούμε 10ml από το παραπάνω διάλυμα με διάλυμα KMnO_4 0,100 N. Αν καταναλώθηκαν 9,2ml διάλυμα KMnO_4 να βρεθεί η % κ.β. περιεκτικότητα του δείγματος του εμπορίου σε $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Πόσα g KMnO_4 απαιτούνται για την παρασκευή 2l διαλύματος KMnO_4 0,2 N.
- 4) Ογκομετρούμε διάλυμα FeSO_4 με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,1 N καθώς και με πρότυπο διάλυμα $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 0,1 N σε δξίνο περιβάλλον. Αν χρησιμοποιήσαμε και για τις δύο τιτλοδοτήσεις τον ίδιο όγκο

διαλύματος FeSO_4 ποιά η σχέση των όγκων των διαλυμάτων KMnO_4 0,1 N και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N;

5) Αν πρότυπο διάλυμα KMnO_4 παραμείνει αρκετή ώρα στην προχοΐδα και μετά τιτλοδοτήσουμε με αυτό διάλυμα FeSO_4 θα έχουμε σφάλμα στην εύρεση της κανονικότητας του διαλύματος FeSO_4 ; Αν υπάρξει σφάλμα, η κανονικότητα του FeSO_4 θα βρεθεί μικρότερη ή μεγαλύτερη από την πραγματική;