ניסוי מס' 4

טיטרציות שקוע וקביעת קבוע מכפלת המסיסות

בניסוי זה שני חלקים :

בחלק הראשון נלמד שיטות שונות לקביעת נקודת הסיום בטיטרציות שיקוע.

בחלק השני נעסוק בקביעת ערכו המספרי של קבוע מכפלת המסיסות.

**חלק ראשון: טיטרציות שיקוע**

**מבוא:**

תגובות בהן נוצרים משקעים יכולות לשמש בקביעות טיטרמטריות (קביעת ריכוז על ידי טיטרציה) בתנאי שהן מהירות וכמותיות ובתנאי שקיימת דרך לקביעת נקודת הסיום.

התגובה המשמשת בקביעה הטיטרמטרית חייבת להיות מהירה אפילו בנוכחות עודף קטן של אחד המגיבים. מכפלת המסיסות של המשקע (הסבר נמצא בהמשך) חייבת להיות קטנה כדי שהשיקוע יהיה כמותי עם הוספת טיפה אחת של המגיב. אסורות תגובות לוואי וכן אסורה קופרסיפיטציה (סחיבת יונים תוך כדי שקוע), הגורמת לתוצאות מוטעות.   
בניסוי אנחנו קובעים את הריכוז של יוני ברומיד על ידי שיקועם עם יוני כסף . המלח כסף חנקתי (ארגנטום ניטרט) הנו סטנדרט ראשוני ולכן אפשר לחשב במדויק את ריכוז התמיסה שלו, בהתאם לשקילה ולנפח התמיסה.

**שימו לב, יש לעבוד עם תמיסת כסף חנקתי (AgNO3) בזהירות רבה. במקרים בהם התמיסה מכתימה את הבגדים/ ידיים/פנים יתקבלו לאחר חשיפה לאור השמש כתמים חומים כהים- את הכתמים אי אפשר להסיר מבגדים והעלמותם מעור הגוף אורכת זמן רב .**

1. קביעת נקודת הסיום על ידי אינדיקטור ספיחה 2,7 – dichlorofluorescein -

(טיטרצית פייאנס)

בטיטרצית פייאנס משתמשים באינדיקטור ספיחה. כדי להבין את אופן פעולתם של אינדיקטורי ספיחה יש להתייחס למטען החשמלי של הגבישונים הנוצרים במהלך הטיטרציה. במהלך הטיטרציה מוסיפים בהדרגה יוני Ag+לתמיסה המכילה יוני Br- . בתחילת הטיטרציה, יוני ה Br- נמצאים בעודף לעומת יוני ה Ag+. לכן, יוני ה Br - נספחים לשטח הפנים של גבישוני ה AgBr הנוצרים ( גבישונים אלה קרויים קולואידים ותמיסה המכילה קולואידים המרחפים בתוכה נקראת תמיסה קולואידלית). לאחר הנקודה האקויולנטית, ישנו עודף של יוני Ag+ בתמיסה. ספיחת יוני ה- Ag+ על המשטח הגבישי יוצרת מטען חיובי על חלקיקי הקולואיד. השינוי הפתאומי ממטען שלילי על פני הקולואידים למטען חיובי נוצר בנקודה האקויולנטית.

אינדיקטורי ספיחה הם בדרך-כלל אניונים צבעוניים של חומצות אורגניות. אניונים אלו נקשרים לחלקיקים (הקולואידים) הטעונים במטען חיובי, מיד לאחר הנקודה האקויולנטית. הספיחה של האינדיקטור הטעון שלילית על המשטח הטעון חיובית, משנה את גוון הצבע של האינדיקטור .

שינוי הצבע מסמן את נקודת הסיום של הטיטרציה. מאחר והאינדיקטור נספח לפני השטח של הגבישונים, רצוי שיהיה להם שטח פנים גדול במידת האפשר. כלומר, צריכים לבצע את הטיטרציה תחת תנאים שישמרו על חלקיקים קטנים במידת האפשר. (שהרי, היחס בין שטח הפנים לנפח גדול יותר בחלקיקים קטנים מאשר בחלקיקים גדולים). ריכוז נמוך של האלקטרוליט עוזר למנוע שיקוע של החלקיקים הקולואידים (ז"א עוזר למנוע קואגולציה). האינדיקטור שמשתמשים בו בדרך-כלל עבור AgBr הוא דיכלורופלואורסצין. לאינדיקטור החופשי בתמיסה יש גוון ירוק/צהוב והוא הופך לורוד (נקודה אקויולנטית) כשהוא נספח על גבישוני ה AgBr.

מהלך הניסוי מפורט בהמשך.

2. קביעת נקודת הסיום בעזרת אינדיקטור היוצר קומפלכס צבעוני מסיס

מוסיפים לתמיסה הנבדקת ( המכילה יוני ברומיד שאת ריכוזם יש לקבוע) עודף מדוד של תמיסת כסף ניטרט ואינדיקטור המכיל יוני Fe+3. את עודף יוני הכסף שלא הגיבו עם יוני הברומיד, מטטרים עם תמיסה מכוילת של אשלגן תיוציאנט .בשעת הטיטרציה שוקע המלח כסף תיוציאנט ובסיום הטיטרציה עודף התיוציאנט מגיב עם יוני הברזל ( ( Fe+3 –האינדיקטור -ונוצר קומפלכס אדום. לפי התגובה:



לפני נקודת המעבר יש לנער היטב את התמיסה עם המשקע . אחרת קיימת סכנה של הופעת נקודת סיום מוקדמת מדי. דבר זה נגרם על ידי ספיחת יוני כסף על המשקע.

שימוש מעשי לתגובה זו מוצאים בקביעת הלידים לפי שיטת וולהרד (Volhard). השיטה מאפשרת קביעת הלידים בתמיסות חומציות. ( על מנת שלא ישקע ברזל הידרוכסיד)

בקביעת ברומידים יש לשים לב לעובדה ש- AgSCN פחות מסיס מ- AgBr לכן יוני תיוציאנט מגיבים עם הכסף הברומיד המוצק. יש איפוא, להרחיק את משקע ה AgBr מהתמיסה לפני שמתחילים לטטר את עודף יוני הכסף עם תמיסת תיוציאנט.

מהלך הניסוי מפורט בהמשך

מהלך הניסוי

מהל את תמיסת "נעלם הברומיד" שבבקבוק המדידה עד לקו המסומן במים מזוקקים וערבב היטב. רשום במחברתך את המספר הרשום על בקבוק המדידה של "נעלם הברומיד" שקבלת . את ריכוז יוני הברומיד שבתמיסת "נעלם הברומיד" שקיבלת, תקבע גם בשיטת פייאנס וגם בשיטת וולהרד.

טיטרצית פייאנס

1.1. קביעת ריכוז הברומיד ע''י אינדיקטור ספיחה - **2,7 – dichlorofluorescein**.

האינדיקטור 2,7 – dichlorofluorescein נמצא בתמיסה מימית בצורת אניון החומצה, להלן נוסחתו:



העבר **במדוייק** 10 סמ''ק מתמיסת "נעלם הברומיד" לארלנמאייר של 100 סמ''ק. הוסף   
כ 40 סמ"ק מים מזוקקים, 3 טיפות של תמיסת 2,7 – dichlorofluorescein 0.1% ומעט דקסטרין (היוועץ במדריכים). וטטר עם תמיסה מכויילת של AgNO3 0.01 מולר עד לשינוי צבע התמיסה המטוטרת מירוק לוורוד. בצע טיטרציה זו פעמיים. חשב את ריכוז הברומיד במולר ובגרם לליטר.   
- נא להקפיד על בחישה מתמדת במהלך הטיטרציה.

-נא להניח נייר לבן מתחת לכלי התמיסה המטוטרת במהלך הטיטרציה.

1.2 קביעת ריכוז ברומיד לפי שיטת תמיסת **Volhard**

העבר במדוייק 10.0 מ"ל מתמיסת "נעלם הברומיד" שברשותך לארלנמאייר של 250 מ"ל. הוסף 10 מל' חומצה חנקתית M1 ו- 25.0 מ"ל (במדוייק) תמיסת AgNO3 N 0.01 ומהל עם מים מזוקקים עד ל-100 מ"ל. הוסף 1 מ"ל אינדיקטור מלח ברזל. טטר את עודף יוני הכסף עם תמיסת תיוציאנט N0.01 הנמצאת בביורטה עד להופעת צבע אדום. בצע טיטרציה זו שלוש פעמים. חשב את ריכוז הברומיד במולר. השווה לריכוז שחושב בסעיף 1.1. הסבר את מקור ההבדל.

**חלק שני:  
א) קביעת מכפלת המסיסות**  
**ב)בדיקת אפקט היון המשותף על מסיסות המלח.**

**מטרות:**

1. על -ידי מדידת ה pH ועל-ידי טיטרציה כנגד חומצה חזקה של תמיסה רוויה של המלח קשה התמס הידרוקסיד הסידן (Ca(OH)2) נחשב את ריכוז יוני הסידן ) (Ca2+, ריכוז יוני ההידרוקסיד (OH-) ומכפלת המסיסות של המלח סידן הידרוקסיד בתמיסה רוויה של המלח קשה התמס הידרוקסיד הסידן (Ca(OH)2) .

2. נבדוק את השפעת היון המשותף (Ca2+) על המסיסות של המלח קשה התמס הידרוקסיד הסידן בתמיסה רוויה של המלח הידרוקסיד הסידן המכילה גם את המלח כלוריד הסידן.

**מבוא:**

מכפלת המסיסות היא מכפלת ריכוזי היונים של מלח קשה תמס בתמיסה. המכפלה היא גודל קבוע בטמפרטורה קבועה עבור תמיסה רוויה של המלח קשה התמס.

כידוע קבוע שווי המשקל של ריאקציה מסוימת הוא היחס בין מכפלת רכוזי התוצרים למכפלת ריכוזי המגיבים כאשר המערכת נמצאת בשיווי משקל. הנוסחה הבאה מתארת שווי משקל בריאקציה כל שהיא:

(1) aA+bB+…⇄ dD+eE

קבוע שיווי המשקל (Keq) לריאקציה הנ"ל יבוטא באופן הבא:

(2) 

הגדלים בסוגריים המרובעים מציינים את רכוז החומרים בהתאמה.

היות ושיווי המשקל משתנה עם הטמפרטורה, גם Keq מוגדר לטמפרטורה מסוימת. כשקיים מלח קשה תמס AmBn בתמיסה, מתקיים שיווי המשקל הבא:

(3) AmBn ⇄ mA+x+nB-y

וקבוע שיווי המשקל הוא:

(4) 

היות ו- AmBn הוא חומר מוצק, הרי רכוזו קבוע.

המכפלה של קבוע שווי המשקל ב [ [AmBn היא מכפלת המסיסות (Ksp ):

(5) 

**ההנחה** היא שבתמיסה רוויה של הידרוקסיד הסידן קיימים רק יוני סידן, Ca2+ ויוני הידרוקסיד, OH- .ולכן ניתן לכתוב את שיווי המשקל הבא:

Ca(OH)2(s) ⇄ Ca2+(aq) + 2OH-(aq) (6)

לפי שיווי המשקל הנ"ל אפשר לראות כי ניתן לחשב את ריכוז יוני הסידן בתמיסה (הזהה למסיסות המלח) מתוך מדידת pH התמיסה לפי:

pOH = 14 - pH

pOH = -log[OH-]

[Ca2+] = 1/2[OH-]

ומכאן לחשב את מכפלת המסיסות של הידרוקסיד הסידן:

Ksp = [Ca2+][OH-]2

הוספת יון משותף (במקרה שלנו הוא יון הסידן שמקורו במלח כלוריד הסידן) גורמת לתזוזה של תגובת שיווי המשקל (תגובה (6)) שמאלה ולירידה במסיסות של המלח הידרוקסיד הסידן (על מנת לשמור על מכפלת ריכוזים קבועה). את מסיסות הידרוקסיד הסידן בתמיסה רוויה בנוכחות יון משותף יש לחשב, שוב, ממדידת pH התמיסה ועל-ידי טיטרציה כנגד חומצה חזקה.

לכאורה, החישובים הנ"ל מאפשרים לנו למצוא את המסיסות של המלח הידרוקסיד הסידן בתמיסה רוויה, דהיינו לחשב את כמות המלח ש**התפרק** ליונים בתמיסה.

ואולם, ידוע כי בתמיסה רוויה , הידרוקסיד הסידן אינו מתפרק רק ליוני OH- ויוני Ca2+ בתמיסה הרוויה, קיימים גם יוני CaOH+ המתקבלים מפירוק חלקי של המלח סידן הידרוקסיד לפי המשוואה:

Ca(OH)2(aq) ⇄ CaOH+(aq) + OH-(aq)

לכן, על מנת לחשב את המסיסות המולרית (Molar Solubility) של הידרוקסיד הסידן אין להסתפק במדידת pH התמיסה הרוויה, אלא ,יש לערוך טיטרציה של התמיסה הרוויה בעזרת חומצה, למשל חומצת מלח, HCl.

בטיטרציה עם החומצה כל מולקולות ה Ca(OH)2(aq) ויוני ה CaOH+ הקיימים בתמיסה מתפרקים ליונים ונסתרים:

Ca(OH)2(aq)+2HCl→Ca2++2Cl-+H2O

בעת חדירת CO2 מהאוויר לתמיסה מתקיימות התגובות הבאות:

CO2+H2O→2H++CO32-

Ca2+(aq)+2OH-(aq)+2H++CO32-→CaCO3(s)+H2O(l)

חדירת הפחמן הדו-חמצני משבשת את תוצאות הניסוי רק כאשר המלח המוצק סידן הידרוקסיד מורחק מהתמיסה הרוויה. ואולם, כל עוד המלח הנ"ל נוכח הרי שקיימת אפשרות להחזיר לתמיסה הרוויה את יוני ההידרוקסיד ויוני הסידן שנצרכו.

מהלך הניסוי

א. קביעת מסיסות הידרוקסיד הסידן במים

ללא טילטול הארלנמאייר, סנן במהירות (מדוע?) את התמיסה הרוויה של הידרוקסיד הסידן, השתמש בנייר סינון כפול מקופל והנתון בתוך משפך זכוכית, לתוך ארלנמאייר מתאים (נקי ויבש). אסוף כ- 75 מל' תסנין. המנע ממגע עם האוויר (מדוע?). מדוד את טמפ' התמיסה ובדוק את ה- pHשלה בעזרת pH -מטר.

שטוף ביורטה נקיה פעמיים-שלוש באמצעות מנות בנות 5 מל' כל אחת מתמיסת הידרוכסיד הסידן המסוננת, לאחר מכן, מלא את הביורטה בתמיסה זו.

בעזרת תמיסה זו טטר שתי מנות של HCl 0.01 מולר, כל אחת בת 25.0 מל' במדויק, כאינדיקטור השתמש ב- 3-4 טיפות פנול פתלאין. אם תוצאות שתי הטיטרציות אינן זהות, חזור על הטיטרציה.

ב. מסיסות הידרוקסיד הסידן בתמיסה של כלוריד הסידן

סנן בזהירות את תמיסת הידרוקסיד הסידן המכילה כלוריד הסידן. בדוק pH וטמפ'. טטר כבסעיף א כנגד HCl M0.01 (25.0 מל' במדויק כל מנה).

רשום את התוצאות של סעיפים א' וב' בטבלה הבאה:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| מס' | המאפיין | תמיסת Ca(OH)2 רוויה | נתונים ספרותיים לתמיסת  Ca(OH)2 רוויה (room temperature) | תמיסת Ca(OH)2+CaCl2 |
| 1 | טמפרטורת התמיסה (t°C) |  |  |  |
| 2 | pH התמיסה |  | 12.4 [1] |  |
| 3 | ריכוז יוני ה OH- ממדידת pH (*mol/l*) |  |  |  |
| 4 | ריכוז יוני Ca2+ בתמיסה ממדידת pH (*mol/l*) *Ion Solubility*)) |  |  |  |
| 5 | ריכוז יוני Ca2+ בתמיסה ממדידת pH ב- *g/l* *Solubility*) (Ion |  | 0.50 |  |
| 6 | מכפלת מסיסות של Ca(OH)2 3(*mol/l*) לפי התוצאה בסעיף 3 |  | 4.68x10-6 [2] |  |
| 7 | ריכוז תמיסת *HCl* לטיטרציה  (*mol/l*) |  |  |  |
| 8 | נפח תמיסת *HCl* לטיטרציה  (*ml*) |  |  |  |
| 9 | נפח תמיסת Ca(OH)2 לטיטרציה (*ml*) |  |  |  |
| 10 | ריכוז יוני ההידרוקסיד מתוצאות הטיטרציה (*mol/l*) |  |  |  |
| 11 | ריכוז מולרי של Ca(OH)2 מתוצאות הטיטרציה  *Molar) Solubility*) (*mol/l*) |  | 0.022[1] |  |
| 12 | ריכוז של 2Ca(OH) מתוצאות הטיטרציה ) *( g/l* |  | 1.6[1] |  |

סיפרות:

1.A.I.Vogel. A text book of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, Longman, 1961, p.1143, 1162.

2.CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R.Lide-Editor-in-Chief, 76th Edition

CRC Press, 1995, **8**-58

הסבר בדו"ח:

1. לשם מה ההכנה המוקדמת.

2. מדוע סוגרים את הארלנמיירים.

3. מה מידת הדיוק הנדרשת בשקילת : הידרוקסיד הסידן , כלוריד הסידן, נפח המים.

4. לאור תוצאותיך דון בהשפעת היון המשותף על המסיסות.

שאלות הכנה

1. מדוע מוסיפים Fe(NO3)3 בטיטרציה של התסנין עם תמיסת KSCN?

2. חשב את רכוז יוני הברומיד ורכוז יוני הכסף בטיטרציה של 100 מל' תמיסת KBr  
 0.1 מולר עם תמיסת כסף ניטרט 0.1 מולר לאחר ההוספות הבאות של המטטר: 50, 90, 98, 99, 99.9, 100, 100.1, 100.2, 101 ו 110- מ"ל.   
את מכפלת המסיסות של המלח AgBr הוצא מהסיפרות.