

# Αναλυτική Χημεία Ι

-ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

-ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ

-ΣΤΡΟΓΓΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ

-Ογκομετρήσεις

α) Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

β) Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις

γ) Ογκομετρήσεις καθιζήσεως

δ) Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις

-ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

-ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Χρήστος Κόκκινος

Επικ. Καθηγητής

# ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Κατά την πορεία μιας μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης, συλλέγονται αριθμοί, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν μεγέθη (μάζα δείγματος, όγκος τιτλοδότη κλπ). Από τους αριθμούς αυτούς προκύπτει με υπολογισμούς το επιθυμητό αποτέλεσμα, π.χ. η συγκέντρωση ενός διαλύματος. Οι αριθμοί που προκύπτουν έχουν αξία μόνο όταν συνοδεύονται από δεδομένα που δίνουν την **αξιοπιστία** τους. Έτσι, ο αριθμός 38%, ως αποτέλεσμα μιας ανάλυσης, έχει ελάχιστη αξία, γιατί δεν συνοδεύεται από κάποιο στοιχείο αξιοπιστίας. Αντίθετα, το αποτέλεσμα  $38,07 \pm 0,05$  ( $s$ ,  $N=4$ ) δηλώνει ότι ο αριθμός 38,07 έχει προκύψει από τέσσερις μετρήσεις,  $N$ , και η τυπική απόκλιση,  $s$ , είναι ίση με  $\pm 0,05$ . Οι πειραματικές μετρήσεις υπόκεινται σε σφάλμα και το αποτέλεσμα πρέπει να εκφρασθεί με τον κατάλληλο αριθμό **σημαντικών ψηφίων** που εκφράζει βεβαιότητα όχι καλύτερη από αυτή που δικαιολογείται από το μέγεθος του σφάλματος.

## ΜΕΤΡΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ - ΟΡΙΣΜΟΙ

Η "αληθινή" ή "πραγματική" τιμή,  $\mu$ , ενός μετρούμενου μεγέθους σπανίως είναι γνωστή και αντί αυτής χρησιμοποιείται μία "παραδεκτή" τιμή, προς την οποία μπορούν να συγκριθούν όλες οι πειραματικές τιμές. Μετά την εκτέλεση αριθμού  $N$  επαναλαμβανόμενων μετρήσεων του μεγέθους και τη λήψη των αριθμητικών τιμών  $x_i$ , ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή της  $\mu$  προτείνεται ο **αριθμητικός μέσος όρος ή μέση τιμή (mean)**, των πειραματικών μετρήσεων:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Η **ακρίβεια** (accuracy) ενός αναλυτικού αποτελέσματος χαρακτηρίζει την εγγύτητα της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή  $\mu$  και συνήθως εκφράζεται με το **απόλυτο σφάλμα (error)**,  $E$

μιας μέτρησης  $x_i$  :  $E_{x_i} = x_i - \mu$

ή του μέσου όρου  $\bar{X}$  :  $E_{\bar{X}} = \bar{X} - \mu$

Η **επαναληψιμότητα** (precision) μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, δηλαδή δείχνει πόσο κοντά μεταξύ τους βρίσκονται τα αποτελέσματα. Ως μέτρα επαναληψιμότητας μιας σειράς μετρήσεων χρησιμοποιούνται κυρίως η τυπική απόκλιση και το εύρος.

Η **τυπική απόκλιση** (standard deviation) για μικρό αριθμό μετρήσεων,  $s$ , ορίζεται από τη σχέση:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Ο παρονομαστής  $N-1$  εκφράζει και τους βαθμούς ελευθερίας.

Για πολύ μεγάλο αριθμό μετρήσεων ( $N > 20$ ), η τιμή πλησιάζει πολύ την τιμή  $\mu$  και η τυπική απόκλιση  $s$  την τιμή της τυπικής απόκλισης του πληθυσμού,  $\sigma$ , που δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

Χρήσιμο μέτρο της επαναληψιμότητας για μικρό αριθμό μετρήσεων είναι και το **εύρος (range), R**, που ορίζεται ως η διαφορά της ελάχιστης από τη μέγιστη τιμή της σειράς των μετρήσεων, δηλαδή

$$R = X_{\text{μεγ}} - X_{\text{ελαχ}}$$

Το σφάλμα, η τυπική απόκλιση και το εύρος έχουν τις ίδιες μονάδες με το μετρούμενο μέγεθος, συχνά όμως είναι απαραίτητη η σύγκριση μεγεθών εκφρασμένων με διαφορετικές μονάδες, οπότε είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι σχετικές τιμές τους ως προς το μετρούμενο μέγεθος. Έτσι το σχετικό σφάλμα, η σχετική τυπική απόκλιση και το σχετικό εύρος είναι ίσα με:

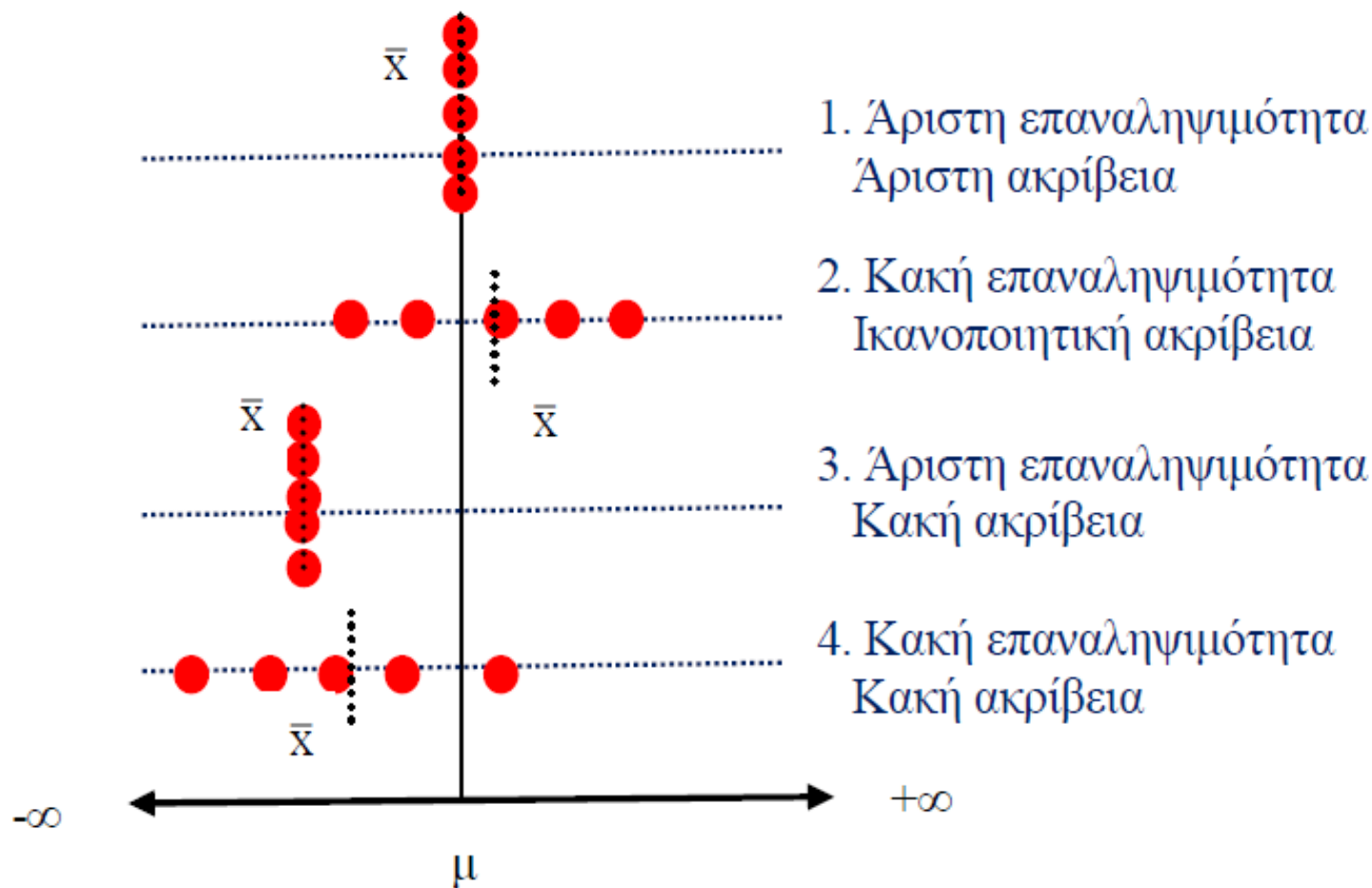
$$E_r = \frac{E}{\mu}, \quad S_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{και} \quad R_r = \frac{R}{\bar{x}}$$

Αν τα σχετικά μεγέθη πολλαπλασιασθούν επί 100,  $10^3$  ή  $10^6$ , τότε εκφράζονται στα εκατό (%), στα χίλια (‰) και σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), αντίστοιχα.

Η % σχετική τυπική απόκλιση  $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ , συμβολίζεται συνήθως ως RSD% (% relative standard deviation), και είναι

γνωστή και ως *συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV)*

Κατά τον υπολογισμό του σφάλματος μιας τιμής ή της μέσης τιμής, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο πρόσημο του αποτελέσματος. Αν  $x$  ή  $\bar{x} < \mu$ , τότε το αποτέλεσμα έχει πρόσημο (-) και το σφάλμα είναι αρνητικό. Αν  $x$  ή  $\bar{x} > \mu$ , τότε το αποτέλεσμα έχει πρόσημο (+) και το σφάλμα είναι θετικό.



**Παράδειγμα.** Κατά τη ζύγιση ενός αντικειμένου, που έχει πραγματικό βάρος 0,2026 g, πάρθηκαν τα εξής αποτελέσματα: 0,2021, 0,2025, 0,2019 και 0,2023 g. Να υπολογισθούν η μέση τιμή, το εύρος, το σχετικό εύρος (%), η τυπική απόκλιση, η σχετική τυπική απόκλιση (%), το σφάλμα της μέσης τιμής και το σχετικό σφάλμα (%) της.

**Λύση.** Έχουμε

$$\bar{x} = \frac{0,2021 \text{ g} + 0,2025 \text{ g} + 0,2019 \text{ g} + 0,2023 \text{ g}}{4} = \mathbf{0,2022 \text{ g}}$$

$$R = 0,2025 \text{ g} - 0,2019 \text{ g} = \mathbf{0,0006 \text{ g}}$$

$$\%R_r = \frac{0,0006 \text{ g}}{0,2022 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{0,3\%}$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{(0,0001)^2 + (0,0003)^2 + (0,0003)^2 + (0,0001)^2}{4-1}} = \pm \mathbf{0,0003 \text{ g}}$$

$$\%s_r = \frac{0,0003 \text{ g}}{0,2022 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{0,15\%}$$

$$E_{\bar{x}} = 0,2022 \text{ g} - 0,2026 \text{ g} = \mathbf{-0,0004 \text{ g}}$$

$$\%E_{\bar{x}} = \frac{-0,0004 \text{ g}}{0,2026 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{-0,2\%}$$

## ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα σφάλματα στην ποσοτική ανάλυση, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, τα **καθορισμένα ή συστηματικά σφάλματα**, που μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένες αιτίες, και τα **τυχαία σφάλματα**, που οφείλονται σε μη ελεγχόμενες και μη μόνιμες αιτίες.

**Καθορισμένα σφάλματα.** Τα σφάλματα αυτά είναι μονοκατευθυνόμενα, δηλαδή επιδρούν στο αποτέλεσμα μιας μετρήσεως πάντοτε κατά την ίδια φορά (μόνο θετικά ή μόνο αρνητικά), όσες φορές και αν επαναληφθεί η μέτρηση, και παραμένουν σταθερά για μία σειρά μετρήσεων, που διεξάγονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα καθορισμένα σφάλματα μπορούν να είναι **σταθερά ή αναλογικά**.

**Σταθερά** καλούνται τα καθορισμένα σφάλματα στα οποία το απόλυτο μέγεθος του σφάλματος,  $E$ , είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το μέγεθος του προσδιοριζόμενου συστατικού, ενώ το σχετικό μέγεθος του σφάλματος,  $E_r$ , μειώνεται αυξανόμενου του μεγέθους του προσδιοριζόμενου συστατικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου σφάλματος είναι η απώλεια μιας σταγόνας διαλύματος (σταθερό αρνητικό απόλυτο σφάλμα μεγέθους  $\approx 0,05$  mL) από σιφώνιο όγκου 2,00 mL και σιφώνιο όγκου 20,00 mL, όπου τα αντίστοιχα σχετικά σφάλματα είναι -2,5% και -0,25%.



$$E_r = \frac{19,95 - 20,00}{20,00} \times 100 = -0,25\%$$

$$E_r = \frac{1,95 - 2,00}{2,00} \times 100 = -2,5\%$$

Αναλογικά καλούνται τα καθορισμένα σφάλματα στα οποία το σχετικό μέγεθος του σφάλματος,  $E_r$ , είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το μέγεθος του προσδιοριζόμενου συστατικού, ενώ το απόλυτο σφάλμα,  $E$ , αυξάνεται αυξανόμενου του μεγέθους του προσδιοριζόμενου συστατικού.

Τα καθορισμένα σφάλματα, ανάλογα με την αιτία που τα προκαλεί, διακρίνονται σε

- σφάλματα μεθόδου,
- σφάλματα οργάνων,
- προσωπικά σφάλματα.

## Τυχαία σφάλματα

Τα τυχαία σφάλματα συνοδεύουν κάθε μέτρηση, προέρχονται από μη μόνιμες αιτίες (ατέλειες των αισθητήριων οργάνων του παρατηρητή, παρασιτικές διαταραχές, διακυμάνσεις εξωτερικών επιδράσεων και πλήθος άλλων αστάθμητων και μη ελεγχόμενων παραγόντων) και είναι δिकाτευθυνόμενα (θετικά και αρνητικά), γι' αυτό και επιδρούν ακανόνιστα στο αποτέλεσμα. Τα τυχαία σφάλματα εξουδετερώνονται, κατά ένα μέρος, με αύξηση του αριθμού των μετρήσεων, χωρίς όμως να είναι δυνατή η πλήρης εξάλειψή τους.

Αν ένα πείραμα επαναληφθεί πάρα πολλές φορές και αν τα σφάλματα είναι μόνο τυχαία, τότε τα αποτελέσματα τείνουν να συσσωρεύονται συμμετρικά γύρω από την μέση τιμή.

Η κατανομή των τυχαίων σφαλμάτων ακολουθεί το νόμο της κανονικής κατανομής Gauss.

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

όπου

$y$  = συχνότητα εμφάνισης μιας ορισμένης αποκλίσεως

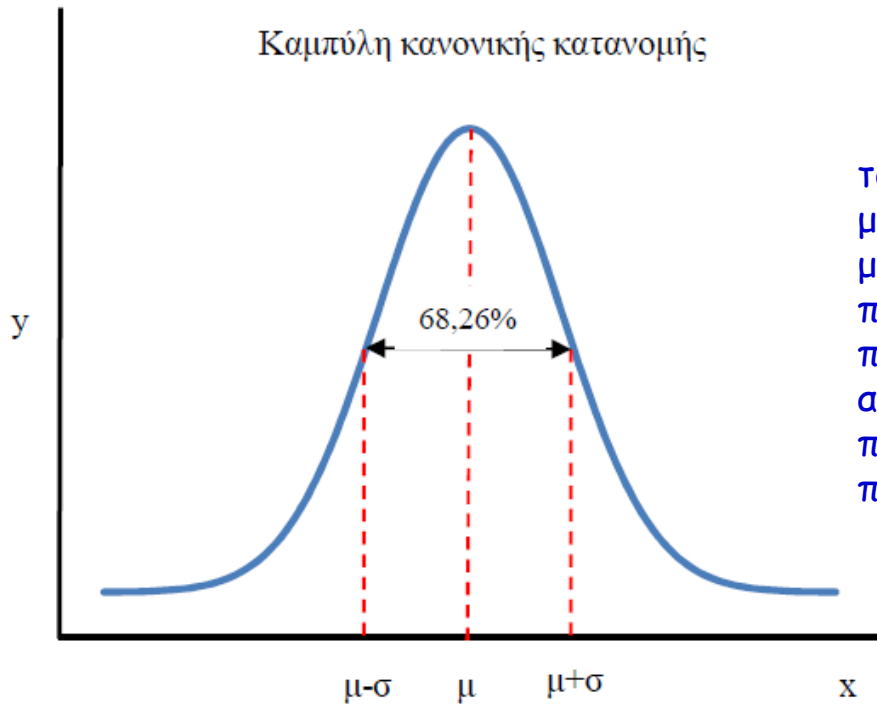
$x - \mu$  = διαφορά μεταξύ μιας τιμής  $x$  και της αληθινής τιμής  $\mu$  (σφάλμα)

$\sigma$  = τυπική απόκλιση του πληθυσμού

$e = 2,7183$  (βάση φυσικών λογαρίθμων)

$\pi = 3,14159$

### Καμπύλη κανονικής κατανομής



το 68,26% των τιμών μιας σειράς άπειρων μετρήσεων βρίσκονται στην περιοχή  $\mu \pm \sigma$  ή μία μέτρηση μιας σειράς άπειρων μετρήσεων έχει πιθανότητα 68,26% να βρεθεί στην περιοχή  $\mu \pm \sigma$  ή πιθανότητα  $100 - 68,26 = 31,74\%$  να βρεθεί εκτός αυτής της περιοχής. Ανάλογα ισχύουν για τις περιοχές  $\mu \pm 2\sigma$  και  $\mu \pm 3\sigma$ , στις οποίες αντιστοιχεί πιθανότητα 95,46% και 99,74%, αντίστοιχα.

-Στη μέση τιμή, η οποία συμπίπτει με την αληθινή τιμή  $\mu$  για άπειρο αριθμό μετρήσεων, αντιστοιχεί η μέγιστη πιθανότητα. Η πιθανότητα αυτή είναι ίση που είναι και το ύψος της καμπύλης.

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

-Η τυπική απόκλιση  $\sigma$  είναι η απόσταση των σημείων καμπής από τον άξονα συμμετρίας και καθορίζει το σχήμα της κατανομής.

-Η καμπύλη είναι συμμετρική ως προς τον άξονα που αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή  $\mu$  και θετικά ή αρνητικά σφάλματα έχουν την ίδια πιθανότητα εμφάνισης.

-Η θέση της καμπύλης καθορίζεται από την τιμή του  $\mu$ .

-Τα μικρά σφάλματα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης απ' ό,τι τα μεγάλα σφάλματα.

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Όρια και περιοχή εμπιστοσύνης. Ως όρια εμπιστοσύνης (ή αξιοπιστίας) του μέσου όρου ορίζονται δύο τιμές, που βρίσκονται αριστερά και δεξιά της και καθορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης (confidence interval), δηλαδή την περιοχή τιμών μέσα στην οποία προβλέπεται με ορισμένη πιθανότητα, ότι βρίσκεται η  $\mu$  (δηλαδή το διάστημα μέσα στο οποίο μπορεί να τοποθετηθεί η  $\mu$  με προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης). Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται συνήθως στα εκατό (%) και καλείται στάθμη εμπιστοσύνης (confidence level).

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

όπου  $t$  είναι μεταβλητή (δίνεται σε **Πίνακα**), που αυξάνεται, όταν αυξάνεται η στάθμη εμπιστοσύνης και όταν ελαττώνονται οι βαθμοί ελευθερίας  $\nu$  ( $\nu = N - 1$ ).

Για ορισμένη σειρά δεδομένων, το μέγεθος του διαστήματος εμπιστοσύνης αυξάνεται, όταν αυξάνεται η στάθμη εμπιστοσύνης. Συνήθως αρκούμαστε σε στάθμη εμπιστοσύνης 99% ή 95% και μερικές φορές και σε 90%. Η διαφορά (100 - στάθμη εμπιστοσύνης) καλείται *πιθανότητα σφάλματος (%) και παρέχει την πιθανότητα*, με την οποία η  $\mu$  βρίσκεται έξω από το διάστημα εμπιστοσύνης.

**Παράδειγμα.** Αν τα αποτελέσματα τιτλοδοτήσεως πρότυπου διαλύματος είναι 0,1002, 0,0998, 0,1000 και 0,0999 N, ποιο είναι το διάστημα εμπιστοσύνης για την πραγματική τιμή,  $\mu$ , για στάθμη εμπιστοσύνης α) 95% και β) 99%;

**Λύση.** α) Ο μέσος όρος είναι 0,1000 N και η τυπική απόκλιση  $s = 0,0002$  N για τη σειρά μετρήσεων. Για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και  $4-1 = 3$  βαθμούς ελευθερίας από τον **Πίνακα** προκύπτει ότι  $t = 3,182$ . Το διάστημα εμπιστοσύνης για την πραγματική τιμή είναι  $\mu = 0,1000 \text{ N} \pm 3,182 \frac{0,0002 \text{ N}}{\sqrt{4}} = 0,1000 \text{ N} \pm 0,0003 \text{ N}$ , δηλαδή για στάθμη εμπιστοσύνης 95% η πραγματική τιμή  $\mu$  βρίσκεται στην περιοχή **0,0997 - 0,1003 N**. β) Ομοίως, για στάθμη εμπιστοσύνης 99% έχουμε  $t = 5,841$ , οπότε  $\mu = 0,1000 \text{ N} \pm 5,841 \frac{0,0002 \text{ N}}{\sqrt{4}} = 0,1000 \text{ N} \pm 0,0006 \text{ N}$ . Άρα το διάστημα εμπιστοσύνης είναι **0,0994 - 0,1006 N**.

**Πίνακας.** Τιμές του  $t$  ως συνάρτηση των βαθμών ελευθερίας και της στάθμης εμπιστοσύνης

v=N-1	Στάθμη εμπιστοσύνης, %				
	50	90	95	99	99,9
1	1,000	6,314	12,706	63,657	636,619
2	0,816	2,920	4,303	9,925	31,598
3	0,765	2,353	<b>3,182</b>	<b>5,841</b>	12,941
4	0,741	2,132	2,776	4,604	8,610
5	0,727	2,015	2,571	4,032	6,859
6	0,718	1,943	2,447	3,707	5,959
7	0,711	1,895	2,365	3,500	5,405
8	0,706	1,860	2,306	3,355	5,041
9	0,703	1,833	2,262	3,250	4,781
10	0,700	1,812	2,228	3,169	4,587
11	0,697	1,796	2,201	3,106	4,437
12	0,695	1,782	2,179	3,055	4,318
13	0,694	1,771	2,160	3,012	4,221
14	0,692	1,761	2,145	2,977	4,140
15	0,691	1,752	2,131	2,947	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,845	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,787	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,750	3,646
$\infty^a$	<b>0,674</b>	<b>1,645</b>	<b>1,960</b>	<b>2,576</b>	<b>3,291</b>

<sup>a</sup> Για άπειρη σειρά μετρήσεων  $t = z$

# ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Τα πειραματικά δεδομένα σπανίως συμφωνούν απόλυτα με αυτά που αναμένονται με βάση ένα θεωρητικό πρότυπο. Επίσης, κατά τη σύγκριση δύο σειρών μετρήσεων του ίδιου δείγματος, συνήθως παρατηρείται ασυμφωνία τιμών. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η αριθμητική διαφορά δύο τιμών μπορεί να οφείλεται, είτε σε καθορισμένα σφάλματα, οπότε είναι σημαντική, είτε σε τυχαία σφάλματα. Ο έλεγχος της σημαντικότητας των παρατηρούμενων διαφορών γίνεται με ειδικές στατιστικές δοκιμασίες.

Οι στατιστικές δοκιμασίες στηρίζονται στη **μηδενική υπόθεση (null hypothesis)** κατά την οποία, υποτίθεται, ότι τα συγκρινόμενα ζεύγη μεγεθών, π.χ.  $\mu$ ,  $\bar{x}_1$  και  $\bar{x}_2$  ή  $s_1$  και  $s_2$  είναι πρακτικώς ίσα. Αν για ένα ζεύγος συγκρινόμενων μεγεθών ισχύει η μηδενική υπόθεση για συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης, τότε οι διαφορές είναι ασήμαντες και οφείλονται σε τυχαία σφάλματα. Αν δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση, τότε οι διαφορές είναι στατιστικά σημαντικές για τη συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης και οφείλονται σε συστηματικά σφάλματα.

## Δοκιμασία Student ή δοκιμασία t (t - test).

Σύγκριση πειραματικής μέσης τιμής με την αληθινή τιμή  $\mu$ .

Ο έλεγχος μιας μεθόδου αναλύσεως συνήθως γίνεται με τη χρησιμοποίησή της σε σειρά αναλύσεων πρότυπου δείγματος και τη σύγκριση της τιμής  $\bar{x}$  προς την τιμή  $\mu$ .

Η σύγκριση της με τη  $\mu$  μπορεί να γίνει και ως εξής: Υπολογίζεται η τιμή του  $t_{\text{πειρ}}$  από τα πειραματικά δεδομένα με τη σχέση

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{N}}{s}$$

και συγκρίνεται με τη θεωρητική τιμή του t,  $t_{\text{θεωρ}}$ , που υπολογίζεται στατιστικά (προηγούμενος πίνακας). Η σύγκριση γίνεται για προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Αν  $t_{\text{πειρ}} > t_{\text{θεωρ}}$  συμπεραίνεται, ότι υπάρχει σημαντική διαφορά (καθορισμένο σφάλμα) μεταξύ  $\bar{x}$  και  $\mu$ . Αντίθετα, αν  $t_{\text{πειρ}} < t_{\text{θεωρ}}$  η διαφορά θεωρείται αμελητέα και αποδίδεται σε τυχαία σφάλματα.

**Παράδειγμα.** Κατά τον προσδιορισμό χαλκού σε δείγμα, που περιείχε 28,9% Cu, πάρθηκαν οι τιμές 28,9 , 27,4 και 27,1% . Υπάρχει καθορισμένο σφάλμα στη μέθοδο για στάθμη εμπιστοσύνης 95%;

Υπολογίζουμε την τυπική απόκλιση  $s = 0,964$   $s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$

Η μέση τιμή  $\bar{x} = 27,8$

Από τον Πίνακα για  $n = 3 - 1 = 2$  και στάθμη εμπιστοσύνης 95% έχουμε ότι  $t_{\theta\epsilon\omega\rho} = 4,303$ . Υπολογίζουμε το  $t_{\pi\epsilon\iota\rho}$

$$t_{\pi\epsilon\iota\rho} = \frac{|27,8 - 28,9| \sqrt{3}}{0,964} = 1,976$$

Επειδή  $1,976 < 4,303$  , συμπεραίνεται ότι για στάθμη εμπιστοσύνης 95% δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα.



## Δοκιμασία Student ή δοκιμασία t (t - test) Σύγκριση δύο μέσων πειραματικών τιμών

Μια ποσότητα μετρείται πολλές φορές με δύο διαφορετικές μεθόδους και η κάθε μια έχει τη δική της τυπική απόκλιση. Συμφωνούν μεταξύ τους τα δύο αποτελέσματα;

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{1-2}} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

Η υπολογιζόμενη τιμή του  $t_{\text{πειρ}}$  συγκρίνεται στη συνέχεια με τις θεωρητικές τιμές του t, για  $N_1 + N_2 - 2$

$$s_{1-2} = \sqrt{\frac{\sum(x_{i,1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i,2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(N_1 - 1) + s_2^2(N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}}$$

Στην ειδική περίπτωση όπου  $N_1 = N_2 = N$ , τότε η  $t_{\text{πειρ}}$  υπολογίζεται από τη σχέση

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{1-2}} \sqrt{\frac{N}{2}}$$

και η  $s_{1-2}$  από τη σχέση

$$s_{1-2} = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}}$$

**Παράδειγμα.** Η μέση μάζα αερίου  $A$  που μετρήθηκε με τη μέθοδο  $X$  είναι  $2,3101$  g με τυπική απόκλιση  $s_1 = 0,0001$  (για  $N_1 = 7$  μετρήσεις). Η μέση μάζα του ίδιου αερίου  $A$  που μετρήθηκε με τη μέθοδο  $\Psi$  βρέθηκε ίση  $2,2995$  g με τυπική απόκλιση  $s_2 = 0,0014$  (για  $N_2 = 8$  μετρήσεις). Συμφωνούν τα αποτελέσματα, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%;

$$s_{1-2} = \sqrt{\frac{(0,0001)^2 (7 - 1) + (0,0014)^2 (8 - 1)}{7 + 8 - 2}} = 0,00103$$

$$t_{\text{πειραμ}} = \frac{|2,3101 - 2,2995|}{0,00103} \sqrt{\frac{7 \times 8}{7 + 8}} = 19,9$$

Για  $N_1 + N_2 - 2 = 7 + 8 - 2 = 13$  βαθμούς ελευθερίας, με βάση τον πίνακα (95% επίπεδο εμπιστοσύνης)  $t_{\text{θεωρ}} = 2,160$ . Αφού  $t_{\text{πειρ}} > t_{\text{θεωρ}}$  άρα τα αποτελέσματα διαφέρουν.

## Σύγκριση δύο τυπικών αποκλίσεων (δοκιμασία F)

Η δοκιμασία  $t$  για την αληθινή τιμή και τη μέση πειραματική τιμή ή για δύο μέσες πειραματικές τιμές χρησιμοποιείται για την ανίχνευση **συστηματικού σφάλματος**. Η εύρεση διαφορών στο **τυχαίο σφάλμα** δύο σειρών μετρήσεων γίνεται με σύγκριση των αντίστοιχων **τυπικών αποκλίσεων**. Η σύγκριση αυτή επιτρέπει στον αναλυτή να καθορίσει αν μία μέθοδος είναι ακριβέστερη από μία άλλη ή αν οι τυπικές αποκλίσεις δύο σειρών μετρήσεων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Η σύγκριση δύο τυπικών αποκλίσεων επιτυγχάνεται με τη δοκιμασία  $F$ , όπου υπολογίζεται η συνάρτηση  $F$  όπου  $s_1$  και  $s_2$  είναι οι τυπικές αποκλίσεις των δύο σειρών δεδομένων. Η τιμή του  $F_{\text{πειρ}}$  συγκρίνεται με την  $F_{\text{θεωρ}}$ , που δίνεται από πίνακες για συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Αν  $F_{\text{πειρ}} < F_{\text{θεωρ}}$  οι δύο τυπικές αποκλίσεις δεν διαφέρουν σημαντικά και οι δύο σειρές μετρήσεων έχουν το ίδιο τυχαίο σφάλμα. Η δοκιμασία  $F$  πρέπει να γίνεται πριν από τη δοκιμασία  $t$  για δύο μέσες πειραματικές τιμές και μόνο όταν διαπιστωθεί ότι οι διαφορές των τυπικών αποκλίσεων είναι ασήμαντες, γίνεται στη συνέχεια η δοκιμασία  $t$ .

$$F_{\text{πειρ}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$\nu_2$	$\nu_1$							Στάθμη Εμπιστοσύνης (%) <sup>a</sup>
	2	3	4	5	6	10	$\infty$	
2	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,39	9,49	90
	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,50	95
	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,50	99
3	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,23	5,13	90
	9,55	9,28	9,12	9,01	8,98	8,78	8,53	95
	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,23	26,12	99
4	4,32	4,19	4,11	4,06	4,01	3,92	3,76	90
	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,63	95
	18,00	16,96	15,98	15,52	15,21	14,54	13,46	99
5	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,30	3,10	90
	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,36	95
	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,05	9,02	99
6	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	2,94	2,72	90
	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	3,67	95
	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	7,87	6,88	99
10	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,32	2,06	90
	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,97	2,54	95
	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	4,85	3,91	99
$\infty$	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77	1,60	1,00	90
	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,00	95
	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,32	1,00	99

<sup>a</sup> Στάθμη εμπιστοσύνης είναι η πιθανότητα ότι η τιμή της συναρτήσεως  $F = s_1^2 / s_2^2$  θα είναι μικρότερη από την τιμή του πίνακα, όταν  $\sigma_1 = \sigma_2$ . Ο όρος (100-στάθμη εμπιστοσύνης) είναι η πιθανότητα σφάλματος, δηλαδή η πιθανότητα ότι η τιμή της συναρτήσεως  $F = s_1^2 / s_2^2$  θα είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πίνακα, όταν  $\sigma_1 = \sigma_2$ .

**Παράδειγμα.** Κατά τον προσδιορισμό κασσιτέρου σε συσκευασμένο τρόφιμο, έγινε βρασμός του δείγματος με υδροχλωρικό οξύ για δύο διαφορετικούς χρόνους και πάρθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα. Να εξετασθεί αν οι τυπικές αποκλίσεις των δύο σειρών μετρήσεων διαφέρουν σημαντικά για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

Χρόνος (min)	Κασσίτερος (mg/g)
30	55, 57, 59, 56, 56, 59
75	57, 55, 58, 59, 59, 59

Από τα δεδομένα προκύπτει ότι η τυπική απόκλιση είναι  $s_1 = 1,67$  mg/g (30 min βρασμός) και  $s_2 = 1,60$  mg/g (75 min βρασμός). Υπολογίζεται η  $F_{\text{πειρ}} = (1,67)^2 / (1,60)^2 = 1,09$ . Από τον προηγούμενο Πίνακα για  $v_1 = v_2 = 5$  και στάθμη εμπιστοσύνης 95%, βρίσκουμε ότι  $F_{\text{θεωρ}} = 5,05$ . Επειδή  $F_{\text{πειρ}} < F_{\text{θεωρ}}$ , η διαφορά των δύο τυπικών αποκλίσεων είναι ασήμαντη για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και γι' αυτό επιτρέπεται η εφαρμογή της δοκιμασίας  $t$  για τις δύο μέσες πειραματικές τιμές.

# ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΗΣ ΤΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Όταν σε μία σειρά πειραματικών δεδομένων μία τιμή διαφέρει ουσιαστικά από τις υπόλοιπες τιμές, η απόρριψη ή μη της αμφισβητήσιμης τιμής μπορεί να αποφασισθεί με κάποιο κριτήριο απορρίψεως πειραματικών δεδομένων. Αν ο αριθμός των δεδομένων είναι μεγάλος, η απόρριψη ή μη μιας τιμής δεν έχει μεγάλη σημασία, γιατί η επίδραση μιας τιμής στη μέση τιμή είναι πολύ μικρή. Αν όμως ο αριθμός των δεδομένων είναι μικρός, όπως συνήθως συμβαίνει στην ποσοτική ανάλυση, το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα επηρεάζει σημαντικά τη μέση τιμή της σειράς των δεδομένων. Βέβαια, πριν από την εφαρμογή κάποιου κριτηρίου απορρίψεως πειραματικού δεδομένου, πρέπει να εξετάζεται αν έχει γίνει λάθος σε κάποιο στάδιο της πορείας, από την οποία έχει προκύψει η τιμή. Αν αποκλεισθεί αυτή η περίπτωση, τότε εφαρμόζεται κάποιο κριτήριο απορρίψεως.

## Κριτήριο Q

Κατά την εφαρμογή του κριτηρίου Q, υπολογίζεται το  $Q_{\text{πειρ}}$ :

$$Q_{\text{πειρ}} = \frac{|x_{\text{αμφ}} - x_{\text{πλησ}}|}{x_{\text{μεγ}} - x_{\text{ελαχ}}}$$

όπου  $x_{\text{αμφ}}$  είναι η αμφισβητήσιμη τιμή και  $x_{\text{πλησ}}$  είναι η πλησιέστερη τιμή και συγκρίνεται με θεωρητικές τιμές απορρίψεως,  $Q_{\text{θεωρ}}$ , που δίνονται σε στατιστικούς πίνακες. Αν  $Q_{\text{πειρ}} > Q_{\text{θεωρ}}$ , το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα απορρίπτεται για τη συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης.

Q	Αριθμός μετρήσεων (N)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0,90}$	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
$Q_{0,95}$	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,51	0,51	0,48
$Q_{0,99}$	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

**Παράδειγμα.** Να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο  $Q_{0,90}$  για να καθορισθεί αν οποιοδήποτε από τα παρακάτω αποτελέσματα πρέπει να απορριφθεί:

α) 0,403, 0,410, 0,401, 0,380

β) 0,403, 0,410, 0,401, 0,380, 0,400, 0,413, 0,411

Η τιμή 0,380 θεωρείται αμφισβητήσιμη και στις δύο σειρές πειραματικών δεδομένων.

$$\alpha) \quad Q_{\text{πειρ}} = \frac{|0,380 - 0,401|}{0,410 - 0,380} = \mathbf{0,70}$$

Από τον **Πίνακα** , για  $N=4$  και 90% στάθμη εμπιστοσύνης, προκύπτει  $Q_{0,90} = 0,76$  και επειδή  $Q_{\text{πειρ}} < Q_{0,90}$ , η τιμή 0,380 δεν πρέπει να απορριφθεί για 90% στάθμη εμπιστοσύνης.

$$\beta) \quad Q_{\text{πειρ}} = \frac{|0,380 - 0,400|}{0,413 - 0,380} = \mathbf{0,61}$$

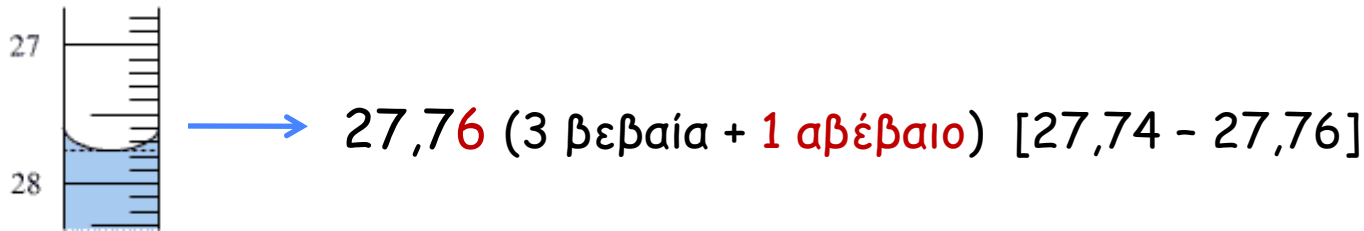
και επειδή  $Q_{\text{πειρ}} = \mathbf{0,61} > 0,51 = Q_{0,90}$  για  $N = 7$  (**Πίνακα** ), η τιμή 0,380 πρέπει να απορριφθεί.



## Σημαντικά Ψηφία (Σ.Ψ.)

Ως σημαντικά ψηφία ενός αριθμού ορίζονται όλα εκείνα τα ψηφία που είναι γνωστά με βεβαιότητα  $\pm$  το πρώτο αβέβαιο ψηφίο

**Προχοΐδα** (50,00 mL  $\rightarrow$  4 σημαντικά ψηφία)



**Ζυγός** (1,2345 g (4 βεβαία + 1 αβέβαιο) [1,2344 - 1,2346])

**Το τελευταίο ψηφίο θεωρείται ότι έχει αβεβαιότητα  $\pm 1$** , εκτός αν παρέχονται πληροφορίες για μεγαλύτερη αβεβαιότητα, όπως π.χ. αν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση, οπότε η αβεβαιότητα του αριθμού καθορίζεται απ' αυτή.

## Υπολογισμός Σ.Ψ.

Μετράμε όλα τα ψηφία πριν και μετά την υποδιαστολή

1,1852 (5 Σ.Ψ.)

118,52 (5 Σ.Ψ.)

3,27 (3Σ.Ψ.)

32,7 (3 Σ.Ψ.)

327 (3 Σ.Ψ.)

# Το ΜΗΔΕΝ ως Σημαντικό Ψηφίο

- Μηδενικά μεταξύ άλλων ψηφίων **ΕΙΝΑΙ** Σ.Ψ.

200,07 (5 Σ.Ψ.)

- Μηδενικά στην αρχή αριθμού **ΔΕΝ** είναι Σ.Ψ.

~~0,0~~717 g = 71,7 mg (3Σ.Ψ.)

- Μηδενικά στο τέλος αριθμού **ΕΙΝΑΙ** Σ.Ψ.

50 mL (2 Σ.Ψ.)

50,00 mL (4 Σ.Ψ.)

# Παραδείγματα

## Αριθμοί με ίδια Σ.Ψ.

2 Σ.Ψ.	3 Σ.Ψ.	4 Σ.Ψ.
25	25,0	25,00
0,68	0,679	0,6789
0,083	0.0833	0,08333
$1,8 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,800 \times 10^{-5}$

# Log / $10^{-x}$

- Στο Log ενός αριθμού, διατηρούνται τόσα ψηφία δεξιά της υποδιαστολής, όσα είναι τα Σ.Ψ. του αρχικού λογαρίθμου.

$$\log (9,57 \times 10^4) = 4,981$$

- Στον αντιλογάριθμο ( $\text{antilog} x = 10^{-x}$ ), διατηρούνται τόσα ψηφία όσα είναι τα ψηφία δεξιά της υποδιαστολής του αρχικού αριθμού.

$$\text{antilog} (12,5) = 3 \times 10^{12}$$

## Στρογγυλοποίηση αριθμού

Απαλοιφή των αβέβαιων ψηφίων, εκτός του πρώτου, το οποίο αυξάνει κατά μια μονάδα ή παραμένει ως έχει

- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι  $>5$ , το ψηφίο πριν από αυτόν αυξάνεται κατά μία μονάδα
- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι  $<5$ , το ψηφίο πριν από αυτόν παραμένει αμετάβλητο
- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι  $=5$ , το ψηφίο πριν από αυτόν
  - παραμένει αμετάβλητο αν είναι άρτιος (ζυγός)
  - αυξάνει κατά 1 μονάδα αν είναι περιττός (μονός)

48,35	48,4
48,45	48,4
48,55	48,6

**EXCEL** : Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι  $=5$ , το ψηφίο πριν από αυτόν αυξάνει πάντα κατά 1 μονάδα

---

**Στρογγύλεμα αριθμού στο ψηφίο**

---

<b>Αριθμός</b>	<b>3<sup>ο</sup> δεκαδικό</b>	<b>2<sup>ο</sup> δεκαδικό</b>	<b>1<sup>ο</sup> δεκαδικό</b>	<b>μονάδες</b>
22,3456...	22,346	22,35		
22,34850	22,348	22,35		
54,3546...	54,355	54,36	54,4	54
54,5643...	54,564	54,56	54,6	54
55,5643...	55,564	55,56	55,6	56
98,7650	98,765	98,76	98,8	99
99,9555	99,956	99,96	100,0	100

---

# Εκτέλεση πράξεων

**Πρόσθεση / αφαίρεση.** Το αποτέλεσμα δεν πρέπει να έχει περισσότερα δεκαδικά ψηφία από τον αριθμό που έχει τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία. Η **απόλυτη** αβεβαιότητα ίδιας τάξης με τον πλέον αβέβαιο.

$$\begin{array}{r} 3,4 (\pm 0,1) \\ 0,021 (\pm 0,001) \\ + 7,31 (\pm 0,01) \\ \hline = 10,7 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 136,1 (\pm 0,1) \\ + 0,072 (\pm 0,001) \\ \hline = 136,2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2,01 \times 10^{-2} (\pm 0,01) \\ 0,328 \times 10^{-2} (\pm 0,001) \\ + 0,0002 \times 10^{-2} (\pm 0,0001) \\ \hline = 2,34 \times 10^{-2} \end{array}$$

Οι αριθμοί να εκφράζονται στην ίδια δύναμη

**Πολλαπλασιασμό / διαίρεση.** Η σχετική αβεβαιότητα του αποτελέσματος πρέπει να είναι μεταξύ  $0,2x - 2x$ . Όπου  $x$  η σχετική αβεβαιότητα του αριθμού με τη μεγαλύτερη σχετική αβεβαιότητα. **Εμπειρικά** το αποτέλεσμα να έχει το ίδιο πλήθος σημαντικών ψηφίων με εκείνο τον αριθμό με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία.

$$\begin{array}{r} 136,1 (4\Sigma\Psi) \\ \times 0,072 (2\Sigma\Psi) \\ \hline = 9,8 (2\Sigma\Psi) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 34,60 (4\Sigma\Psi) \\ \div 2,46287 (6\Sigma\Psi) \\ \hline = 14,05 \end{array}$$



# Τι κάνω στα πειράματα ?

η ακρίβεια του τελικού αποτελέσματος πρέπει να είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με την ακρίβεια εκείνου του αριθμού (πειραματικού μεγέθους), που είναι ο λιγότερο ακριβής

**Παράδειγμα.** Ζυγίζω 0,8169 g ουσίας A (MB=204,23) και τα διαλύω σε 38,76 ( $\pm 0,02$ ) mL ύδατος. Ποια είναι η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος A.

$$C = \frac{m}{MB} = \frac{0,8169}{204,23} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0,1031966 \text{ M}$$

Σχετική αβεβαιότητα ζύγισης

$$\frac{S_m}{m} = \frac{0,0001}{0,8169} \times 100 = 0,012$$

Σχετική αβεβαιότητα όγκου

$$\frac{S_V}{V} = \frac{0,02}{38,76} \times 100 = 0,052$$

Τα ατομικά βάρη των στοιχείων καθώς επίσης και τα μοριακά βάρη των ενώσεων θεωρούνται αριθμοί με πολύ μεγάλη ακρίβεια και έχουν αμελητέα αβεβαιότητα

### Υπολογισμός συνολικής σχετικής αβεβαιότητας

$$\frac{S_C}{C} = \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + 0^2}$$

$$\frac{S_C}{C} = \sqrt{0,012^2 + 0,052^2} = 0,053$$

Οπότε  $S_C = 0,053 \times C = 0,005469$  (Στο **S** πάντα **1** σημαντικό )

Άρα  $S_C = \mathbf{0,005}$

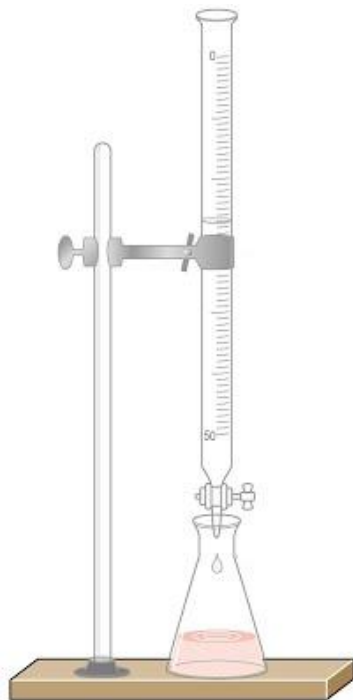
και το αποτέλεσμα εκφράζεται με ίδιο αριθμό δεκαδικών όσα υπάρχουν και στο **S**

Άρα **0,103 (±0,005) M**

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ογκομέτρηση (titration) είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπο διάλυμα, τιτλοδότης, titrant) που χρειάζεται για την πλήρη ποσοτική αντίδραση με την ογκομετρούμενη ουσία (titrand).

Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη.



Το σημείο της ογκομέτρησης όπου υπάρχει **χημική ισοδυναμία** πρότυπου διαλύματος και ογκομετρούμενης ουσίας καλείται **ισοδύναμο σημείο (equivalence point)**. Δηλαδή στο ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως, στοιχειομετρικά η ουσία με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

Το σημείο της ογκομέτρησης, στο οποίο περατώνεται η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος, δηλαδή το πειραματικό σημείο στο οποίο σταματάμε την ογκομέτρηση, καλείται **τελικό σημείο (end point)**. Π.χ. όταν χρησιμοποιείται δείκτης το τελικό είναι αυτό όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος.

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Ο καθορισμός του τελικού σημείου επιτυγχάνεται συνήθως με τους παρακάτω τρόπους:

1. με την επικράτηση του χρώματος του πρότυπου διαλύματος (π.χ. ογκομετρήσεις με  $\text{KMnO}_4$ ),
2. με σχηματισμό έγχρωμου ιζήματος,
3. με τη βοήθεια δεικτών, που υφίστανται απότομες χρωματικές αλλαγές, σε περιοχή pH που περιλαμβάνει το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο,
4. με φυσικοχημικές μεθόδους, με τις οποίες μετρείται μια φυσική ιδιότητα του διαλύματος (απορρόφηση, αγωγιμότητα, δυναμικό, κλπ.).

Η διαφορά μεταξύ του όγκου του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται μέχρι το τελικό σημείο και του όγκου που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο αποτελεί το **σφάλμα ογκομέτρησης**. Το σφάλμα ογκομετρήσεως μπορεί να προσδιορισθεί με ογκομέτρηση πρότυπης ουσίας ή με εκτέλεση τυφλού πειράματος.

Με το τυφλό πείραμα προσδιορίζεται ο όγκος πρότυπου διαλύματος ο οποίος απαιτείται για την ογκομέτρηση διαλύματος, το οποίο έχει την ίδια κατά τα άλλα σύσταση με το άγνωστο διάλυμα, δεν περιέχει όμως την ογκομετρούμενη ουσία.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, π.χ. όταν η αντίδραση ογκομέτρησης είναι βραδεία ή δεν υπάρχει κατάλληλος δείκτης για τον καθορισμό του τελικού σημείου ή σχηματίζεται ανεπιθύμητο ίζημα, εφαρμόζεται η **τεχνική της οπισθοογκομετρήσεως**. Κατά την οπισθοογκομέτρηση προστίθεται στο ογκομετρούμενο διάλυμα γνωστή με ακρίβεια περίσσεια πρότυπου διαλύματος και στη συνέχεια προσδιορίζεται η πλεονάζουσα ποσότητα του πρότυπου διαλύματος με ογκομέτρηση με δεύτερο πρότυπο διάλυμα (έμμεση ογκομέτρηση).

Οποιαδήποτε χημική αντίδραση μπορεί να αποτελέσει τη βάση μιας ογκομετρικής ανάλυσης, εφόσον πληροί τους παρακάτω όρους:

1. Η αντίδραση πρέπει να είναι **στοιχειομετρική**.
2. Η αντίδραση πρέπει να είναι **ποσοτική**.
3. Η αντίδραση πρέπει να είναι **γρήγορη**, επιταχύνονται με προσθήκη καταλύτη (όπως κάποιες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής).
4. Να υπάρχει τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου

## ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Η ταξινόμηση γίνεται συνήθως με βάση τον τύπο της χημικής αντίδρασης:

- α) Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης
- β) Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις
- γ) Ογκομετρήσεις καθιζήσεως
- δ) Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις

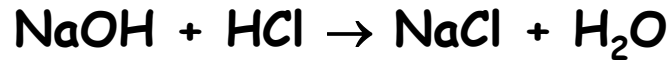
## ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

**Πρωτογενή πρότυπα διαλύματα** είναι τα διαλύματα που περιέχουν γνωστή με ακρίβεια ποσότητα πρωτογενούς πρότυπης ουσίας, δηλαδή ουσίας με πολύ υψηλό βαθμό καθαρότητας, σε ορισμένο όγκο διαλύματος. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται με άμεση ζύγηση της μάζας της πρωτογενούς πρότυπης ουσίας και διάλυσή της σε ορισμένο όγκο του διαλύματος.

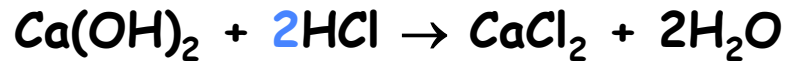
**Δευτερογενή πρότυπα διαλύματα** είναι τα διαλύματα, που η συγκέντρωσή τους δεν μπορεί να υπολογισθεί με ακρίβεια από τη μάζα της διαλυμένης ουσίας και τον όγκο του διαλύματος, οπότε υπολογίζεται με τιτλοδότηση. Π.χ. δευτερογενές πρότυπο διάλυμα NaOH, που παρασκευάζεται με διάλυση στερεού NaOH σε ύδωρ ή με αραίωση κορεσμένου υδατικού διαλύματος NaOH με ύδωρ, ώστε να έχει κατά προσέγγιση την επιθυμητή συγκέντρωση. Η ακριβής τιμή της συγκεντρώσεως του διαλύματος βρίσκεται με τιτλοδότηση με πρωτογενές πρότυπο όξινο φθαλικό κάλιο.

## Ισοδύναμο Σημείο

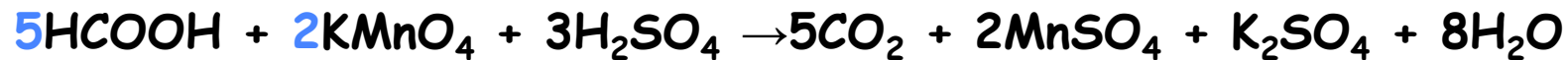
εκεί έχει αντιδράσει πλήρως και στοιχειομετρικά η ογκομετρούμενη ουσία με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.



Στο Ι.Σ. ισχύει  $\text{mol}_{\text{NaOH}} = \text{mol}_{\text{HCl}}$



Στο Ι.Σ.  $2\text{mol}_{\text{Ca(OH)}_2} = \text{mol}_{\text{HCl}}$



Στο Ι.Σ.  $2\text{mol}_{\text{HCOOH}} = 5\text{mol}_{\text{KMnO}_4}$



**Παράδειγμα.** 0,4355 g  $\text{CaCO}_3$  (πρωτογενής πρότυπη ουσία  $M_B=100,09$ ) διαλύονται σε  $\text{HCl}$  2 M και το διάλυμα αραιώνεται με ύδωρ μέχρι 500,0 mL (διάλυμα A). Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος EDTA σε pH 10 καταναλώθηκαν 43,60 mL αυτού για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος A. Να υπολογισθεί η μοριακότητα του διαλύματος EDTA.

Για το  $\text{CaCO}_3$  έχουμε

$$n = m/M_B = 0,4355/100,09 = 0,004351 \text{ mol}$$
$$C = n/V = 0,004351 / 0,5000 = 0,008702 \text{ M}$$

Η αντίδραση είναι:  $\text{Ca}^{2+} + \text{HY}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CaY}]^{2-} + \text{H}^+$

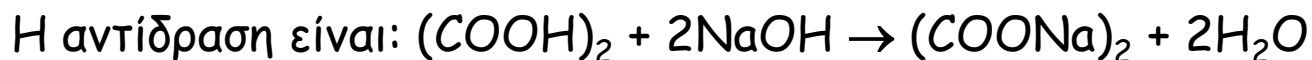
Άρα στο Ι.Σ. ισχύει  $n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{EDTA}}$

$$C_{\text{CaCO}_3} \times V_{\text{CaCO}_3} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$

$$0,008702 \times 0,5000 = C_{\text{EDTA}} \times 0,4360$$

$$C_{\text{EDTA}} = 0,009979 \text{ M}$$

**Παράδειγμα.** 25,00 mL  $(\text{COOH})_2$  ογκομετρούνται με 45,00 mL διαλύματος  $\text{NaOH}$  0,1200 M. Να υπολογιστεί η μοριακότητα του διαλύματος οξαλικού οξέος.



Άρα στο Ι.Σ. ισχύει  $2n_{(\text{COOH})_2} = n_{\text{NaOH}}$

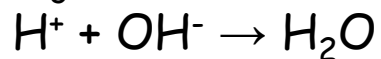
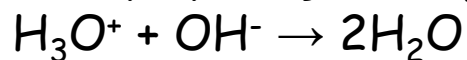
$$2C_{(\text{COOH})_2} \times V_{(\text{COOH})_2} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$2C_{(\text{COOH})_2} \times 0,2500 = 0,1200 \times 0,4500$$

$$C_{(\text{COOH})_2} = 0,1080 \text{ M}$$

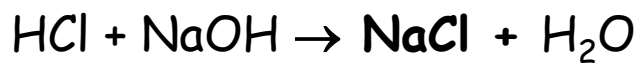
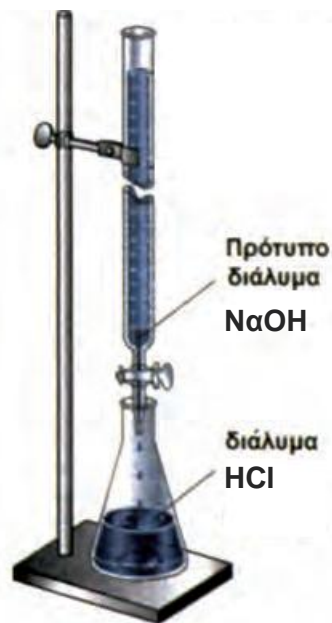
## ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

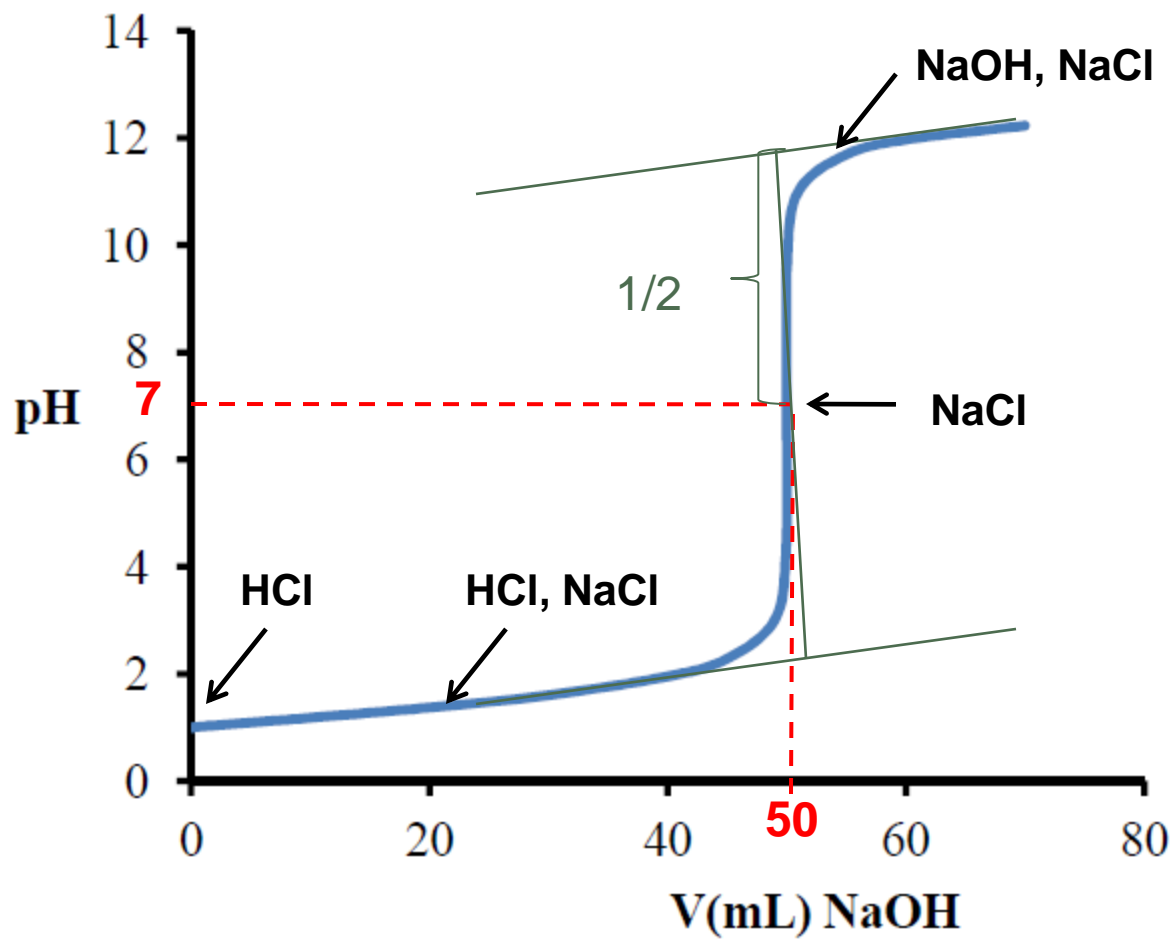
Η **οξυμετρία** περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ **αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Αντιδράσεις εξουδετέρωσης, δηλαδή:



### 1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

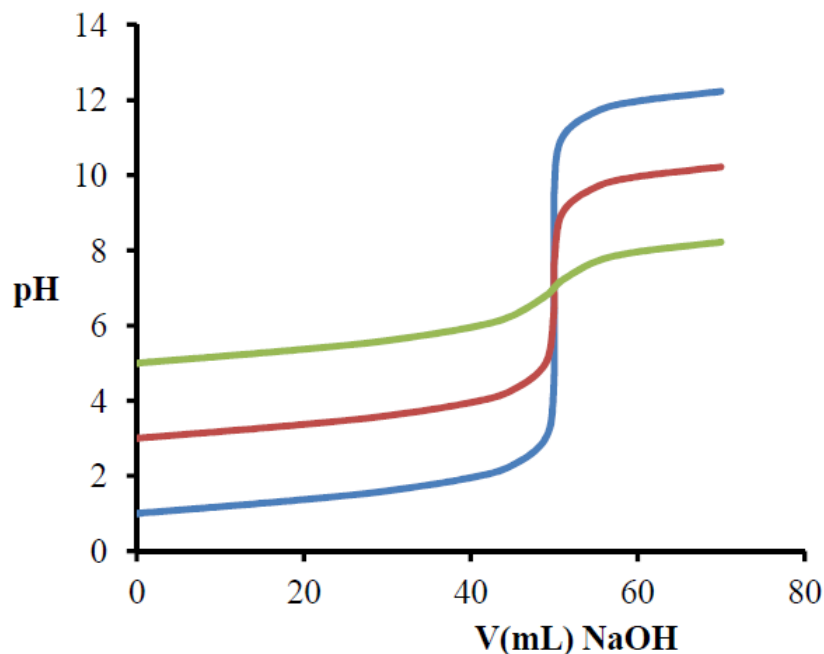
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος  $\text{HCl}$  με πρότυπο διάλυμα  $\text{NaOH}$  (αλκαλιμετρία). Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο  $\text{NaCl}$  (ουδέτερο άλας,  $\text{pH} = 7$ , στους  $25^\circ\text{C}$ )





## Επίδραση της συγκέντρωσης στην καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Οι συγκεντρώσεις της ογκομετρούμενης ουσίας και του τιτλοδότη, επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης ογκομέτρησης και κυρίως το μέγεθος της μεταβολής του pH στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Πριν από το ισοδύναμο σημείο, το pH καθορίζεται από τη συγκέντρωση του ισχυρού οξέος, που δεν έχει ακόμη ογκομετρηθεί. Επομένως, όσο αραιότερο είναι το διάλυμα του οξέος τόσο μεγαλύτερο θα είναι το pH. Μετά το ισοδύναμο σημείο, το pH καθορίζεται από τη συγκέντρωση της περίσσειας της ισχυρής βάσης (τιτλοδότη) και επομένως όσο αραιότερο είναι το διάλυμα της βάσης τόσο μικρότερο θα είναι το pH του.



Επίδραση συγκεντρώσεως στην καμπύλη ογκομέτρησης για την ογκομέτρηση (50,00 mL HCl)  
α) 0,1000 M (μπλέ γραμμή) , β)  $1,000 \times 10^{-3}$  M (κόκκινη γραμμή) και γ)  $1,000 \times 10^{-5}$  M (πράσινη γραμμή) με NaOH ίσης συγκέντρωσης.

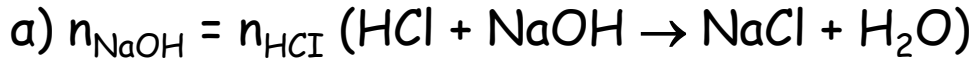
Παράδειγμα. 20 mL διαλύματος HCl ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M, παρουσία κατάλληλου δείκτη. Για το τελικό σημείο απαιτούνται 40 mL πρότυπου διαλύματος.

Να υπολογιστούν:

α) η συγκέντρωση του διαλύματος HCl,

β) το pH του διαλύματος μετά την προσθήκη 30 mL NaOH

Δίνεται  $\log 2 = 0,3$ ,  $\log 1,64 = 0,2$

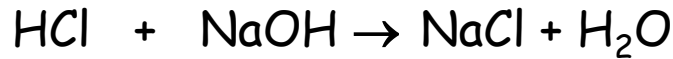


$C_{\text{HCl}} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,04 \text{ L}$  άρα  $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ M}$

β)  $V_{\text{NaOH}} = 30 \text{ mL}$  (πριν από το ισοδύναμο σημείο)

$n_{\text{NaOH}} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,03 = 0,003 \text{ mol}$

$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol}$



αρχικά / mol	0,004	0,003	
αντιδ./ παράγ.	0,003	0,003	0,003
τελικά / mol	0,001	0	0,003

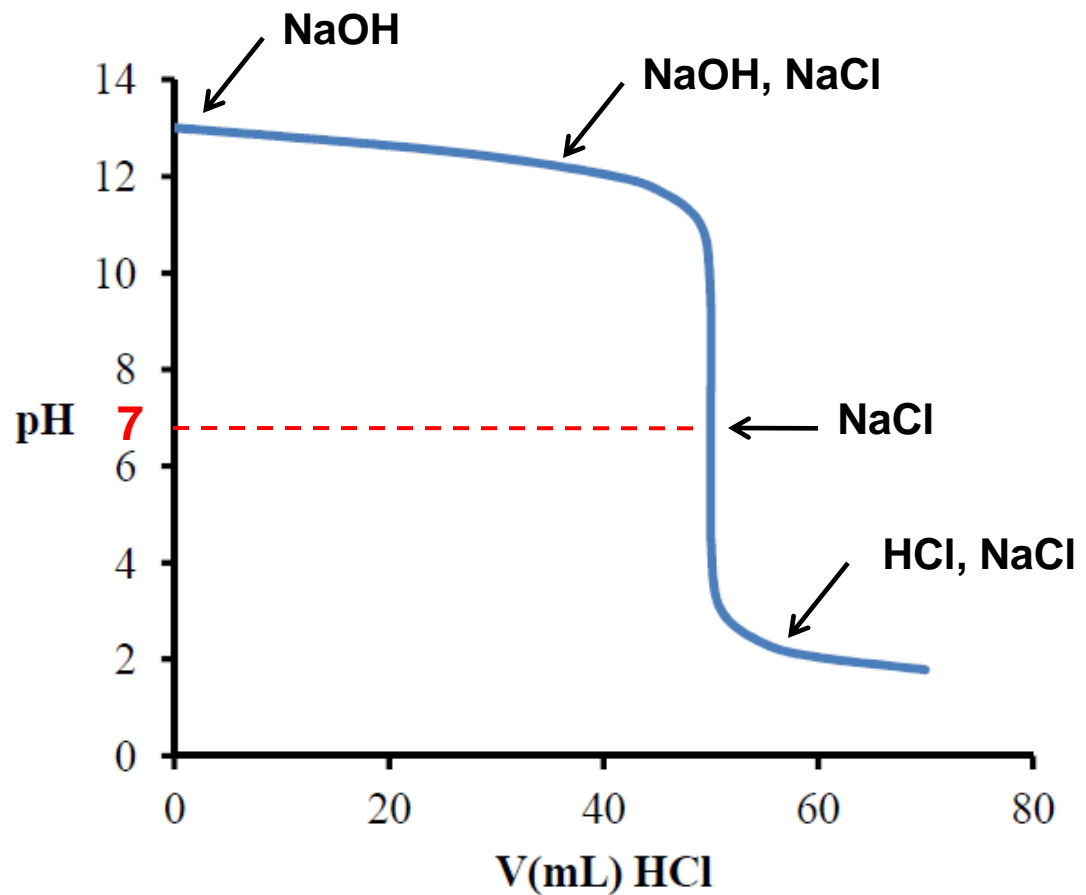
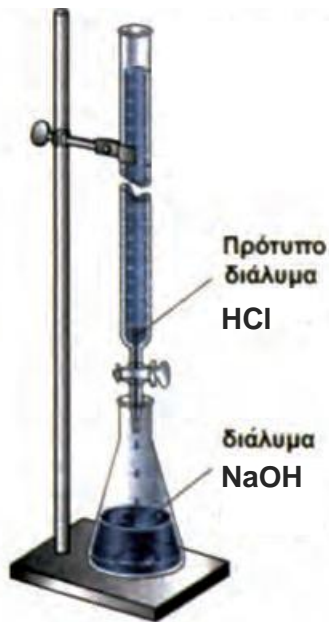
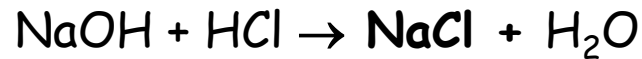
ο όγκος τώρα είναι  $20 + 30 = 50 \text{ mL}$  άρα:



0      0,06      0      0,02      άρα  $\text{pH} = 2 - \log 2 = 1,7$

## 2. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ

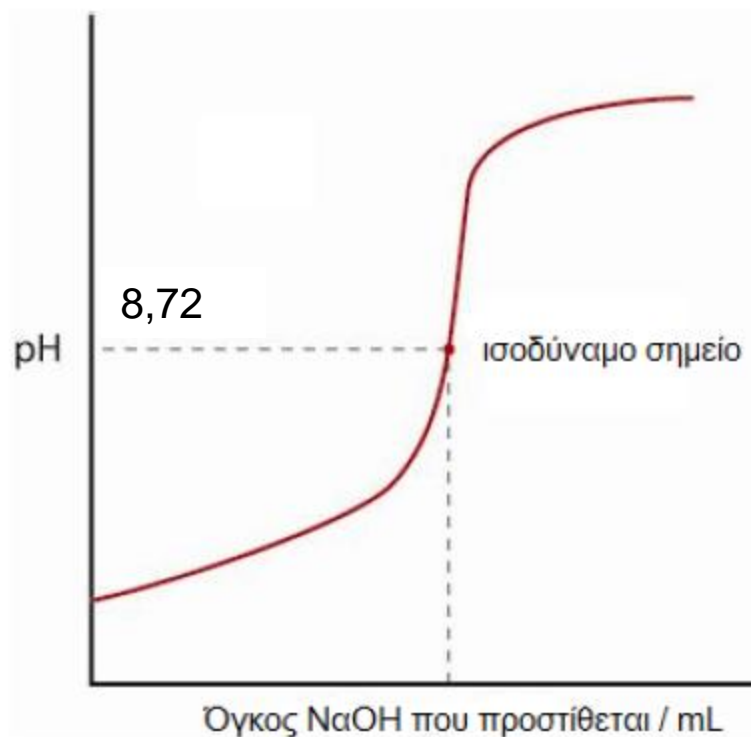
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος NaOH με πρότυπο διάλυμα HCl (οξυμετρία). Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο NaCl (ουδέτερο άλας, pH = 7, στους 25°C)



### 3. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

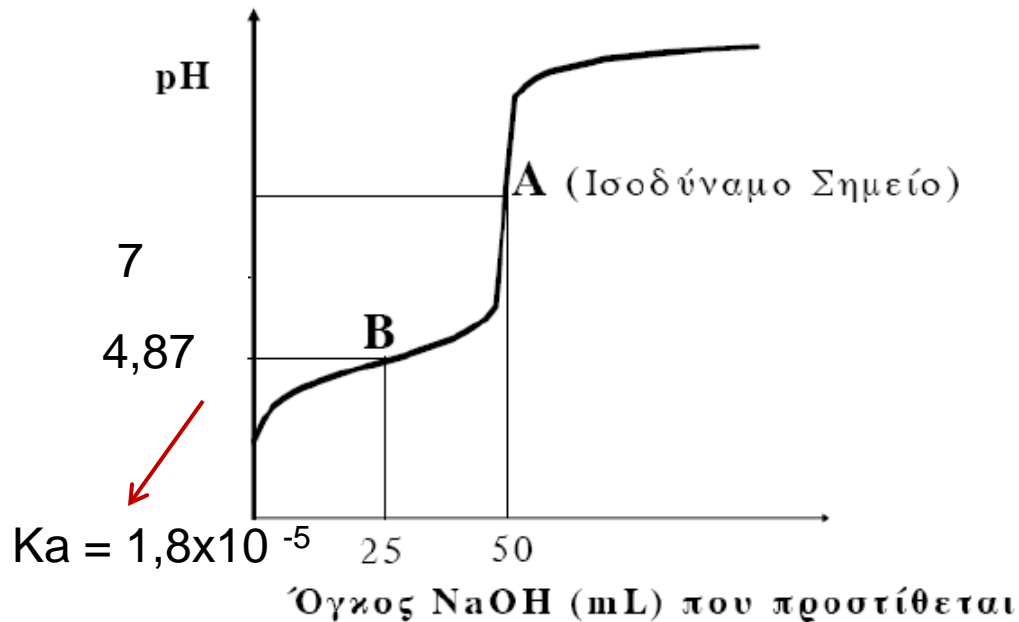
Π.χ. ογκομέτρηση οξικού οξέος με υδροξείδιο του νατρίου.

Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ασθενές οξύ
Πριν από το ισοδύναμο σημείο	$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο ισοδύναμο σημείο	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Ασθενής βάση
Μετά το ισοδύναμο σημείο	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{NaOH}$	Το pH καθορίζεται από την ισχυρή βάση



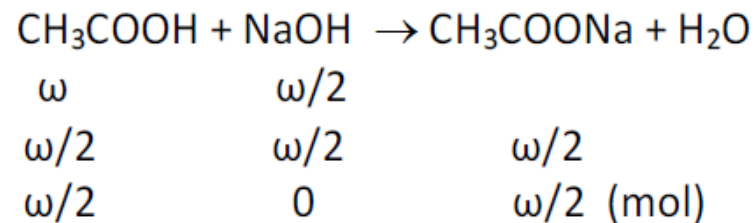


όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα πρότυπου διαλύματος το  $\text{pH} = \text{pK}_a$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

όταν  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$  τότε  $\text{pH} = \text{pK}_a$ :



1. *Αρχικά.* Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη το διάλυμα περιέχει ένα ασθενές οξύ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , και ο υπολογισμός της  $[\text{H}^+]$  προκύπτει από τον ασθενή ιονισμό του. Η ισορροπία που αποκαθίσταται είναι



$$K_\alpha = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Από τις αρχές ισοσταθμίσεως της μάζας και ηλεκτρικής ουδετερότητας προκύπτει

Ισοστάθμιση μάζας (I.M.):  $C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (6.4.)$

Ηλεκτρική ουδετερότητα (H.O.):  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6.5.)$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (6.4.) και (6.5.) και θεωρώντας αμελητέα τη  $[\text{OH}^-]$  σε σύγκριση με τη  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  και τη  $[\text{H}^+]$  σε σύγκριση με τη C, έχουμε

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

και  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1000 - [\text{H}^+] \gg 0,1000 \text{ M}$ .

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση  $K_\alpha = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ , έχουμε

$$K_\alpha = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1000}$$

από την οποία προκύπτει, ότι

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_\alpha \times 0,1000} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1000} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

και  $\text{pH} = 2,87$ .

2. Πριν από το ισοδύναμο σημείο. Μετά την έναρξη της ογκομετρήσεως και πριν από το ισοδύναμο σημείο γίνεται η αντίδραση ογκομετρήσεως, οπότε μέρος του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  μετατρέπεται σε ιόντα  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  και μέρος παραμένει ως αδιάστατο  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Επομένως, έχουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$  και το pH υπολογίζεται από την εξίσωση Henderson–Hasselbalch<sup>34</sup>:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (6.6)$$

Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις των  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  υπολογίζονται από την αρχική ποσότητα του οξέος στο διάλυμα και την ποσότητα του τιτλοδότη που προστέθηκε:

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = \text{αρχικά mmol CH}_3\text{COOH} - \text{προστεθέντα mmol NaOH}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COO}^- = \text{προστεθέντα mmol NaOH}$$

και

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\text{mmol CH}_3\text{COOH}}{\text{ολικός όγκος (mL)}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\text{mmol CH}_3\text{COO}^-}{\text{ολικός όγκος (mL)}}$$

Π.χ. μετά την προσθήκη 10,00 mL βάσεως, το διάλυμα περιέχει 4,000 mmol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και 1,000 mmol  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  και είναι **ρυθμιστικό διάλυμα**. Η  $[\text{H}^+]$  υπολογίζεται από την εξίσωση

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+]}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + [\text{H}^+]} \approx K_a \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

από την οποία προκύπτει:  $[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{\frac{4,000 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{60,00 \text{ mL}}}{\frac{1,000 \text{ mmol CH}_3\text{COO}^-}{60,00 \text{ mL}}} = 7,20 \times 10^{-5} \text{ M}$

και  $\text{pH} = 4,14$ .

Μετά την προσθήκη 25,00 mL βάσεως, το διάλυμα περιέχει 2,500 mmol CH<sub>3</sub>COOH και 2,500 mmol CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> σε 75,00 mL. Επειδή  $C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COO^-}$ , από τη σχέση

$$[H^+] = K_a \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}$$

προκύπτει ότι  $pH = pK_a = 4,74$ .<sup>35</sup>

3. Στο ισοδύναμο σημείο. Στο ισοδύναμο σημείο πρακτικώς όλο το CH<sub>3</sub>COOH έχει μετατραπεί σε CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, έχουμε δηλαδή διάλυμα ασθενούς βάσεως, οπότε ο υπολογισμός της [OH<sup>-</sup>] βασίζεται στην ισορροπία:



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Εφαρμόζοντας τις αρχές ισοσταθμίσεως της μάζας και ηλεκτρικής ουδετερότητας έχουμε

Ισοστάθμιση μάζας:  $C_{I\Sigma} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = [Na^+]$  (6.8.)

Ηλεκτρική ουδετερότητα:  $[Na^+] + [H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$  (6.9.)

Με συνδυασμό των εξισώσεων (6.8.) και (6.9.) και θεωρώντας αμελητέα τη [H<sup>+</sup>] σε σύγκριση με τη [OH<sup>-</sup>] και τη [OH<sup>-</sup>] σε σύγκριση με τη C<sub>IΣ</sub>, έχουμε

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Na}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{I.Σ.}} - [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg C_{\text{I.Σ.}} - [\text{OH}^-] \approx C_{\text{I.Σ.}}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση  $K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ , έχουμε

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{I.Σ.}}}$$

Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει η σχέση

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = \text{mmol NaOH} = \text{mmol CH}_3\text{COONa}$$

και

$$C_{\text{I.Σ.}} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\text{mmol CH}_3\text{COO}^-}{\text{ολικός όγκος (mL)}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{100,0 \text{ mL}} = 0,0500 \text{ M}$$

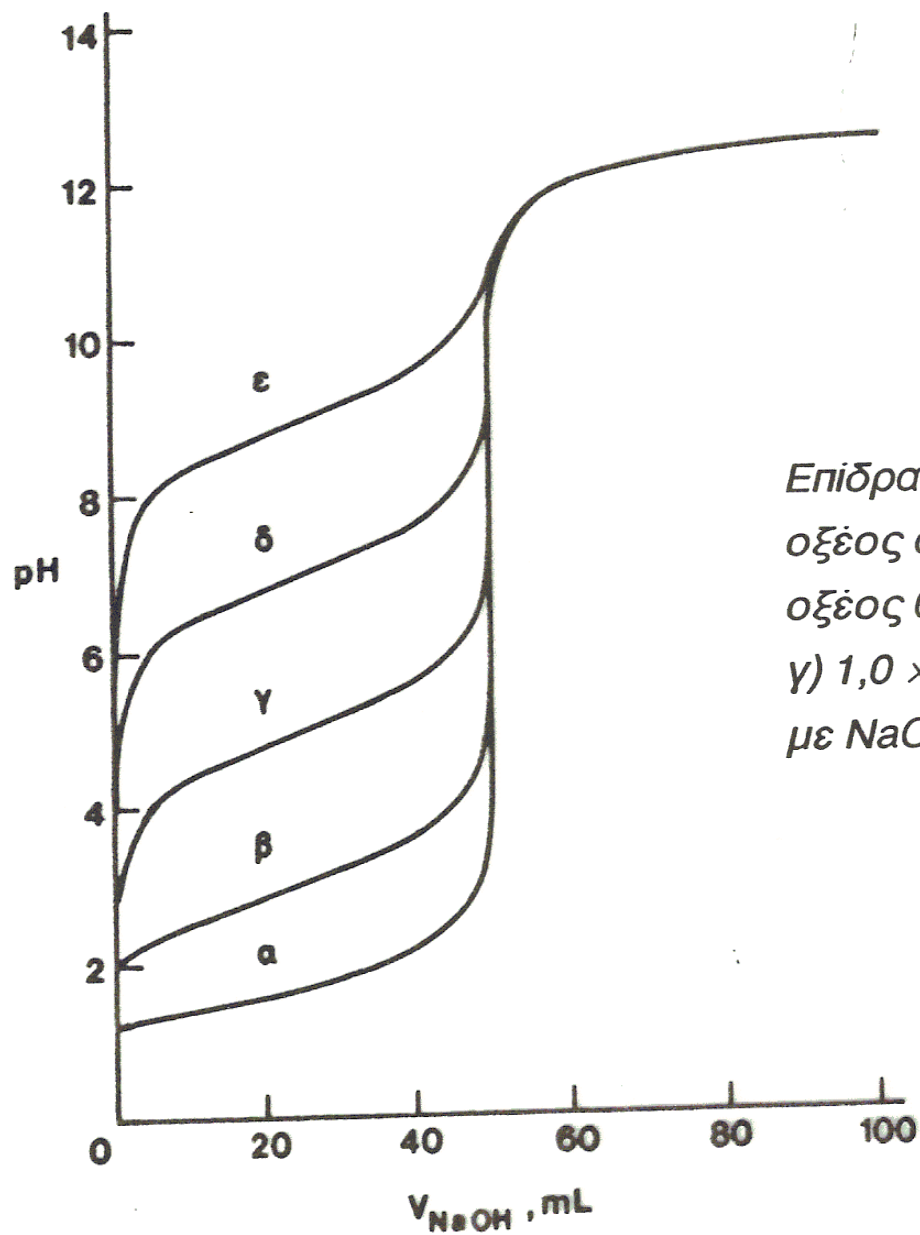
Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_{\text{I.Σ.}}} = \sqrt{\frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,0500} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ M}, \text{ pOH} = 5,28$$

και  $\text{pH} = 14,00 - 5,28 = 8,72$ .

4. *Μετά το ισοδύναμο σημείο.* Το διάλυμα περιέχει τις βάσεις NaOH και  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , αλλά η  $[\text{OH}^-]$  του διαλύματος καθορίζεται ουσιαστικά από την ισχυρή βάση. Άρα ο τρόπος υπολογισμού του pH είναι ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιείται κατά την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση.

Στο **Σχήμα 6.4**, δίνεται η καμπύλη ογκομετρήσεως 50,00 mL διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1000 M με διάλυμα NaOH 0,1000 M. Στο ίδιο σχήμα δίνεται η καμπύλη ογκομετρήσεως υδροχλωρικού οξέος, ίδιας συγκεντρώσεως, για σύγκριση των δύο καμπυλών ογκομετρήσεως.

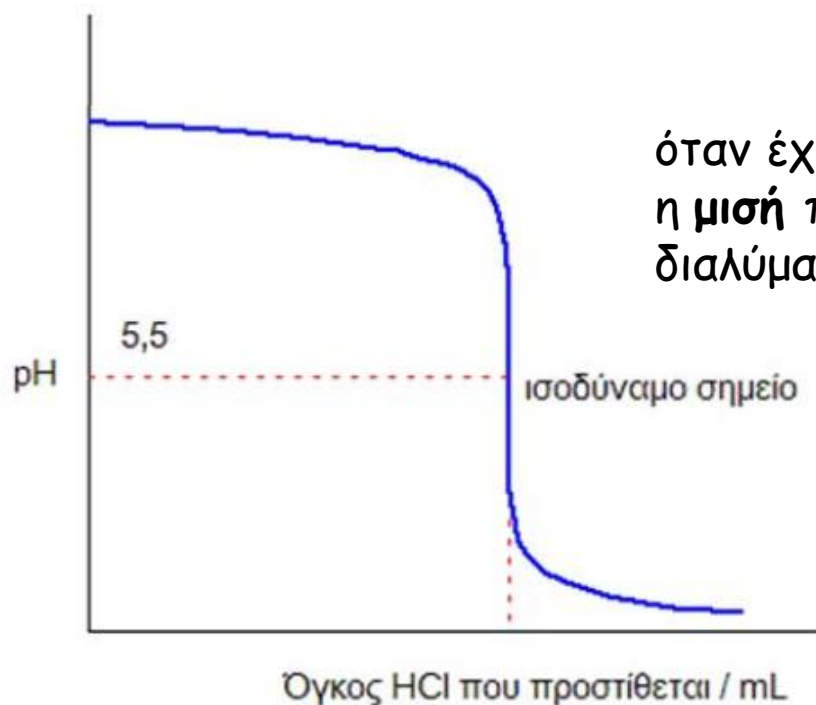


Επίδραση της σταθεράς ιονισμού μονοπρωτικού οξέος στην καμπύλη ογκομετρήσεως 50,00 mL οξέος 0,1000 M με  $K_a$  α) 0,10, β)  $1,0 \times 10^{-3}$ , γ)  $1,0 \times 10^{-5}$ , δ)  $1,0 \times 10^{-7}$  και ε)  $1,0 \times 10^{-9}$  με NaOH 0,1000 M.

## 4. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρή οξύ

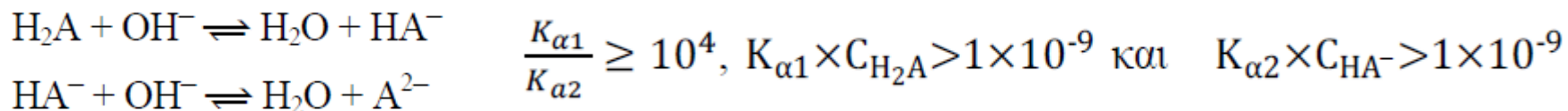
Π.χ. ογκομέτρηση  $\text{NH}_3$  με  $\text{HCl}$ .

Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	$\text{NH}_3$	Ασθενής βάση
Πριν από το ισοδύναμο σημείο	$\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο ισοδύναμο σημείο	$\text{NH}_4^+$	Ασθενές οξύ
Μετά το ισοδύναμο σημείο	$\text{NH}_4^+ \text{-HCl}$	Το pH καθορίζεται από το ισχυρό οξύ



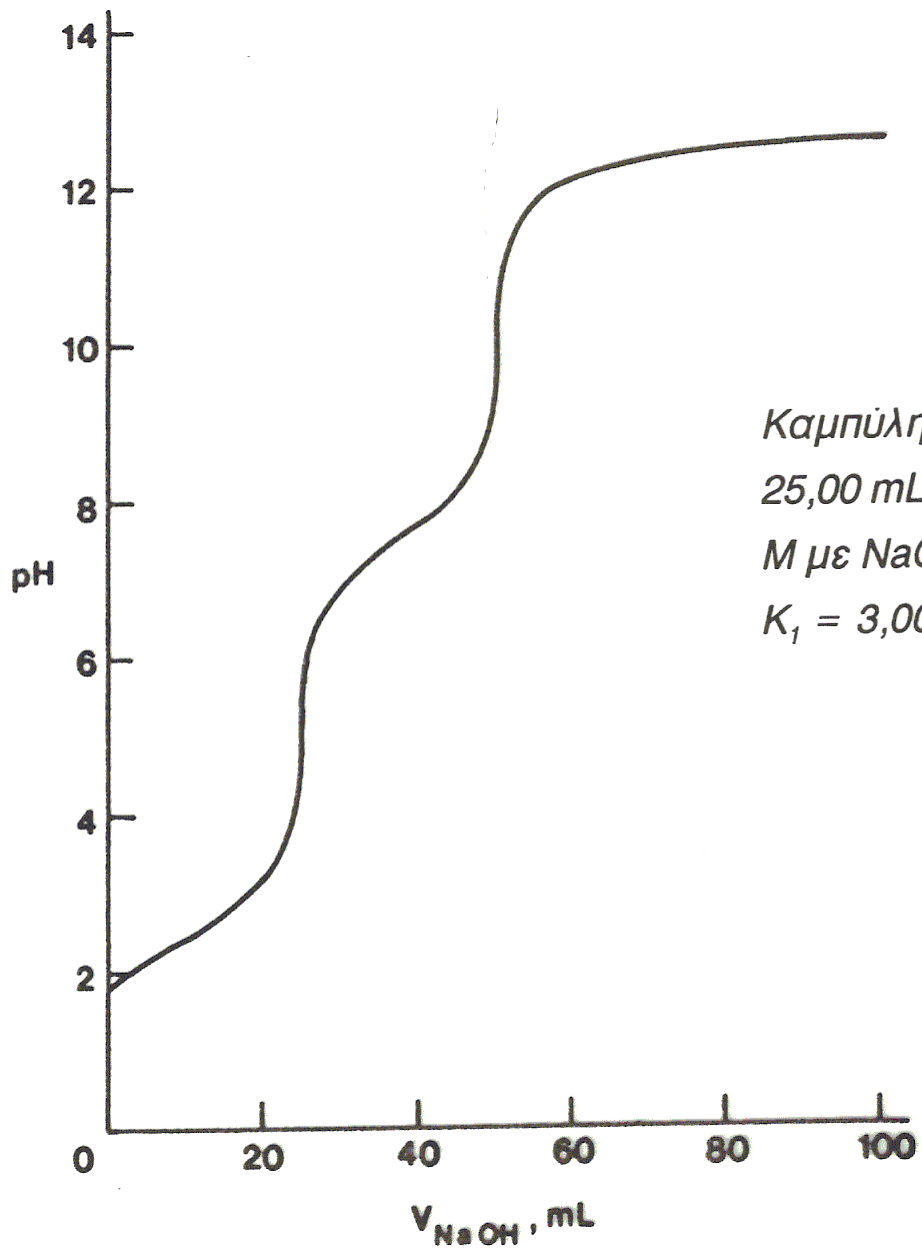
#### 4. Ογκομέτρηση πολυπρωτικών οξέων και βάσεων

Εάν ο λόγος των διαδοχικών σταθερών ιονισμού ενός πολυπρωτικού οξέος  $H_nA$  είναι τουλάχιστον  $10^4$  και το γινόμενο της  $K_a$  επί τη συγκέντρωση του οξέος, που ογκομετρείται, είναι μεγαλύτερο του  $1 \times 10^{-9}$ , τότε είναι δυνατή η σταδιακή ογκομέτρηση του οξέος, με ευδιάκριτα ισοδύναμα σημεία

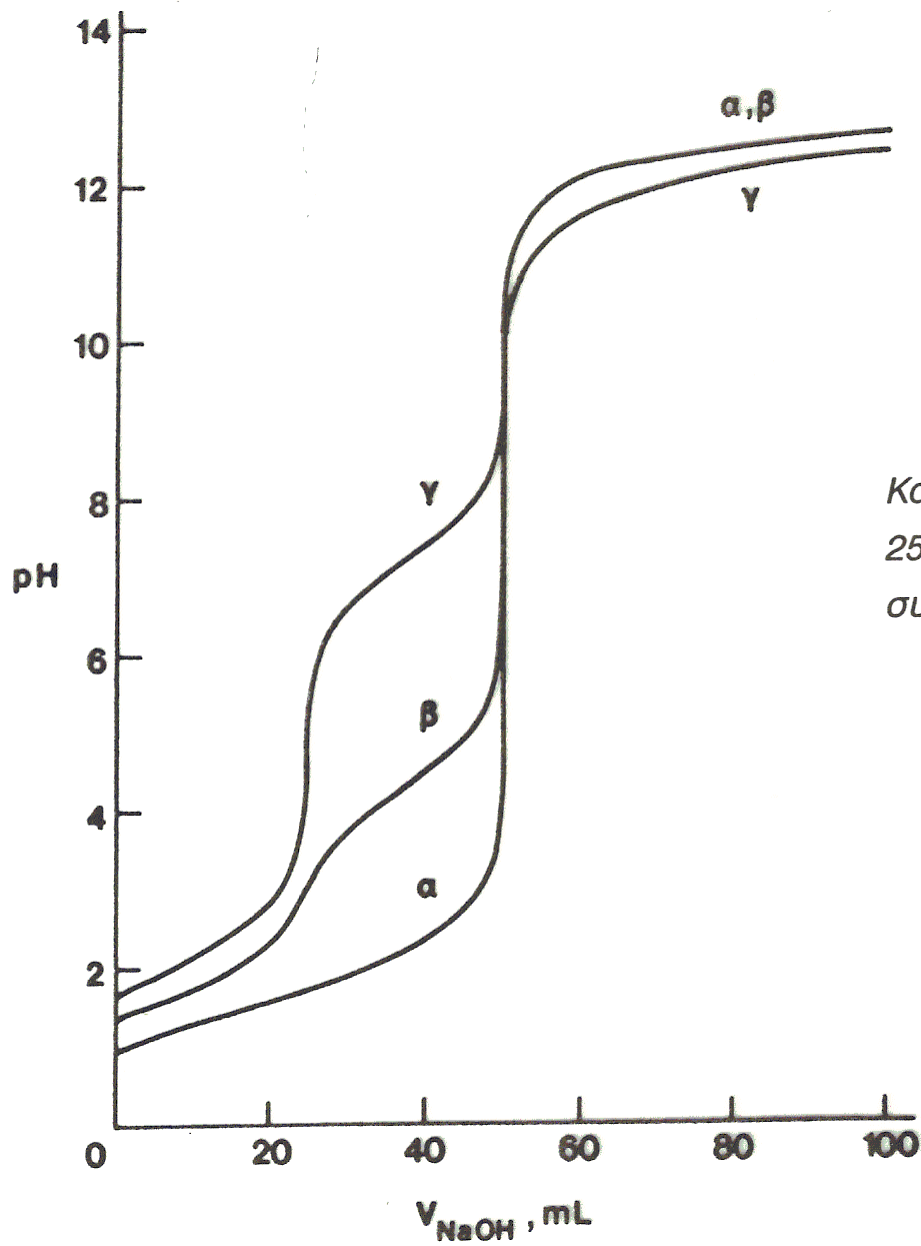


Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	$H_2A$	Θεωρείται ασθενές μονοπρωτικό οξύ
Πριν από το 1 <sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο	$H_2A - HA^-$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο 1 <sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο	$HA^-$	Αμφιπρωτική ουσία
Μεταξύ 1 <sup>ου</sup> και 2 <sup>ου</sup> ισοδύναμου σημείου	$HA^- - A^{2-}$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο 2 <sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο	$A^{2-}$	Θεωρείται ασθενής μονοπρωτική βάση
Μετά το 2 <sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο	$A^{2-} - NaOH$	Λαμβάνεται υπόψη η ισχυρή βάση



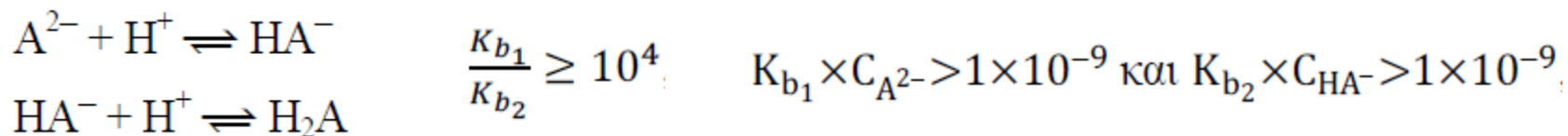


Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση  
25,00 mL ασθενούς διπρωτικού οξέος  $H_2A$  0,1000  
M με  $NaOH$  0,1000 M. Σταθερές ιονισμού  $H_2A$ :  
 $K_1 = 3,00 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 3,00 \times 10^{-8}$



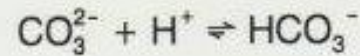
Καμπύλες ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL α) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, β) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και γ) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> συγκεντρώσεως 0,1000 M με NaOH 0,1000 M.

Ως παράδειγμα αναφέρεται η ογκομέτρηση μιας διπρωτικής βάσεως  $A^{2-}$  (ανιόν του ασθενούς διπρωτικού οξέος  $H_2A$ ) με  $HCl$ , η οποία γίνεται σε δύο στάδια:



Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	$A^{2-}$	Θεωρείται ασθενής μονοπρωτική βάση
Πριν από το πρώτο ισοδύναμο σημείο	$A^{2-} - HA^-$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο πρώτο ισοδύναμο σημείο	$HA^-$	Αμφιπρωτική ουσία
Μεταξύ πρώτου και δεύτερου ισοδύναμου σημείου	$HA^- - H_2A$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο δεύτερο ισοδύναμο σημείο	$H_2A$	Θεωρείται ασθενές μονοπρωτικό οξύ
Μετά το δεύτερο ισοδύναμο σημείο	$H_2A - HCl$	Λαμβάνεται υπόψη το ισχυρό οξύ

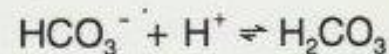
Να υπολογισθεί η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1000 M με πρότυπο διάλυμα  $\text{HCl}$  0,1000 M.



με σταθερά ισορροπίας

$$K = 1/K_{a2} = 1/4,8 \times 10^{-11} = 2,1 \times 10^{10}$$

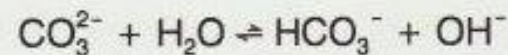
και



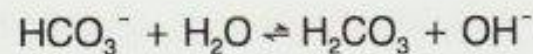
με σταθερά ισορροπίας

$$K' = 1/K_{a1} = 1/4,2 \times 10^{-7} = 2,4 \times 10^6$$

Υδρόλυση  $\text{CO}_3^{2-}$  και  $\text{HCO}_3^-$



$$K_{b1} = K_w/K_{a2} = 1,00 \times 10^{-14}/4,8 \times 10^{-11} = 2,1 \times 10^{-4}$$



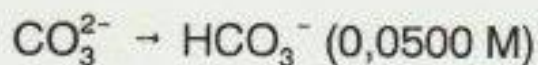
$$K_{b2} = K_w/K_{a1} = 1,00 \times 10^{-14}/4,2 \times 10^{-7} = 2,4 \times 10^{-8}$$

$$K_{b1}/K_{b2} = 8750 \approx 10^4$$

$$K_{b1}C = (2,1 \times 10^{-4}) \times 0,1 > 10^{-9}$$

$$K_{b2} \times 0,05 > 10^{-9}$$

*Στο πρώτο ισοδύναμο σημείο*



$$[\text{H}^+] = \sqrt{(4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11})} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

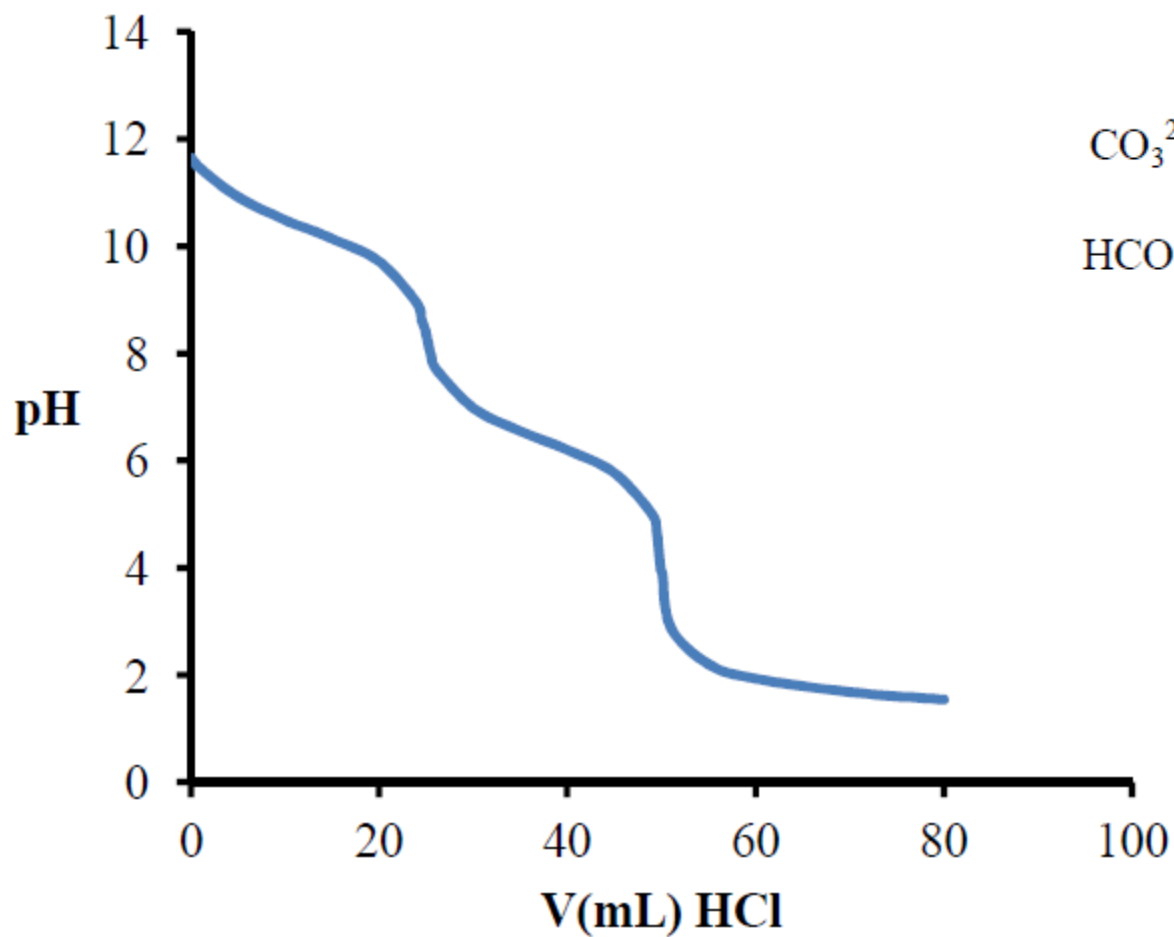
$$\text{pH} = 8,35$$

*Στο δεύτερο ισοδύναμο σημείο*



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}C} = \sqrt{4,2 \times 10^{-7} \times 0,0333} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,93$$



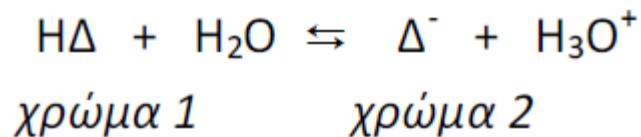
Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1000 M με HCl 0,1000 M.

## Πρωτολυτικοί Δείκτες

Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων τα μη ιοντισμένα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα τους.

-Ο δείκτης δρα ως ένα δεύτερο οξύ ή βάση και πρέπει να είναι ασθενέστερος από το προσδιοριζόμενο οξύ ή τη βάση, ώστε να αντιδρά τελευταίος με τον τιτλοδότη.

- Η ποσότητα του δείκτη, που προστίθεται στο ογκομετρούμενο διάλυμα, πρέπει να είναι μικρή σε σύγκριση με την ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας, ώστε να καταναλώνεται μικρή ποσότητα τιτλοδότη. Για το λόγο αυτό, οι δείκτες ή τα αντίστοιχα ιόντα τους πρέπει να είναι έντονα χρωματισμένοι, ώστε πολύ λίγες σταγόνες ενός αραιού διαλύματος του δείκτη να προκαλούν αντιληπτή χρωματική αλλαγή.



Γενικά όταν:

- $[H\Delta] \geq 10[\Delta^-]$ , επικρατεί το χρώμα του  $H\Delta$
- $[\Delta^-] \geq 10[H\Delta]$ , επικρατεί το χρώμα του  $\Delta^-$

Περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη

Έστω ο δείκτης  $H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[\Delta^-][H_3O^+]}{[H\Delta]} \Rightarrow K_a \cdot \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = [H_3O^+] \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

- Όταν  $[H\Delta] \geq 10[\Delta^-]$  τότε:

$$\begin{aligned} \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10 &\Rightarrow K_a \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10K_a \Rightarrow [H_3O^+] > 10K_a \Rightarrow -\log[H_3O^+] < -\log(10K_a) \Rightarrow \\ &\Rightarrow pH \leq pK_a - 1 \end{aligned}$$

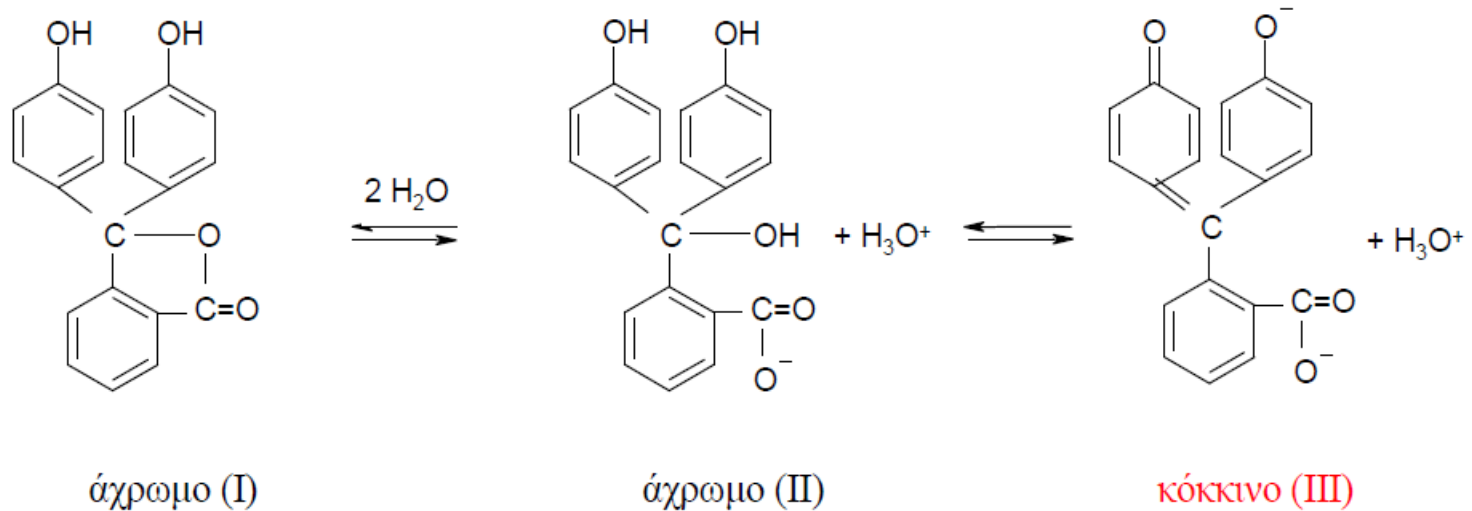
- Όταν  $[\Delta^-] \geq 10[H\Delta]$  τότε:

ομοίως  $pH \geq pK_a + 1$

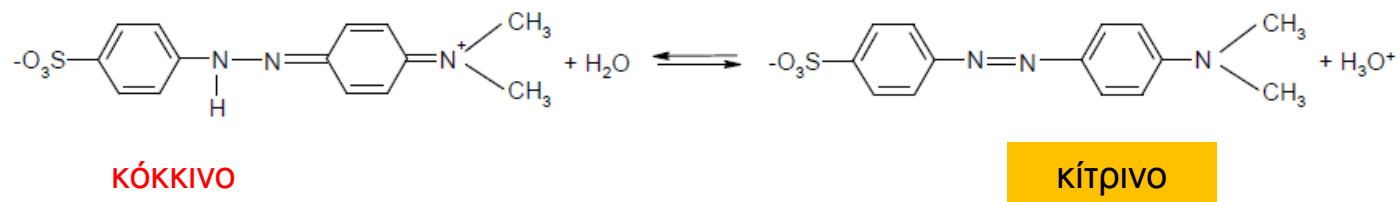


## Τύποι πρωτολυτικών δεικτών

**Δείκτες φθαλεΐνης.** Φαινολοφθαλεΐνη, που είναι ένα διπρωτικό οξύ, του οποίου τα αδιάστατα μόρια (I) είναι άχρωμα. Όταν χρησιμοποιείται η φαινολοφθαλεΐνη για τον καθορισμό του τελικού σημείου το διάλυμα αρχικά είναι άχρωμο και το τελικό σημείο καθορίζεται από εμφάνιση ρόδινου χρώματος, ( pH 8 - 8,5).

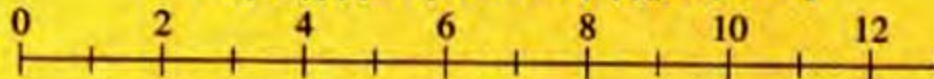


**Άζω-δείκτες.** ερυθρό του μεθυλίου και το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου.



## Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος

Όνομα δείκτη



Ιώδες μεθυλίου

κίτρινο  ιώδες

Κυανό θυμόλης  
(όξινη περιοχή)

κόκκινο  κίτρινο

Κυανό βρωμοφαινόλης

κίτρινο  μπλε

Πορτοκαλί μεθυλίου

κόκκινο  κίτρινο

Βρωμοκρεζόλη

κίτρινο  μπλε

Κόκκινο μεθυλίου

κόκκινο  κίτρινο

Κυανό βρωμοθυμόλης

κίτρινο  μπλε

Κυανό θυμόλης  
(βασική περιοχή)

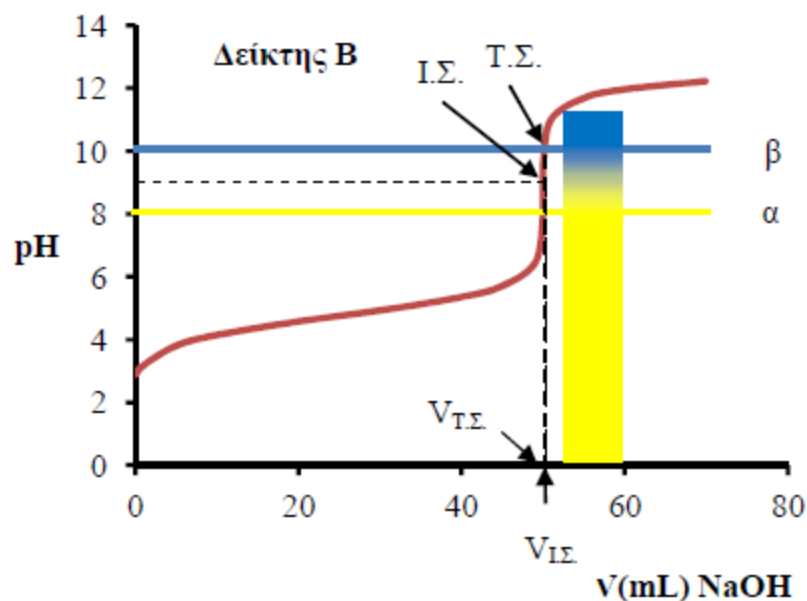
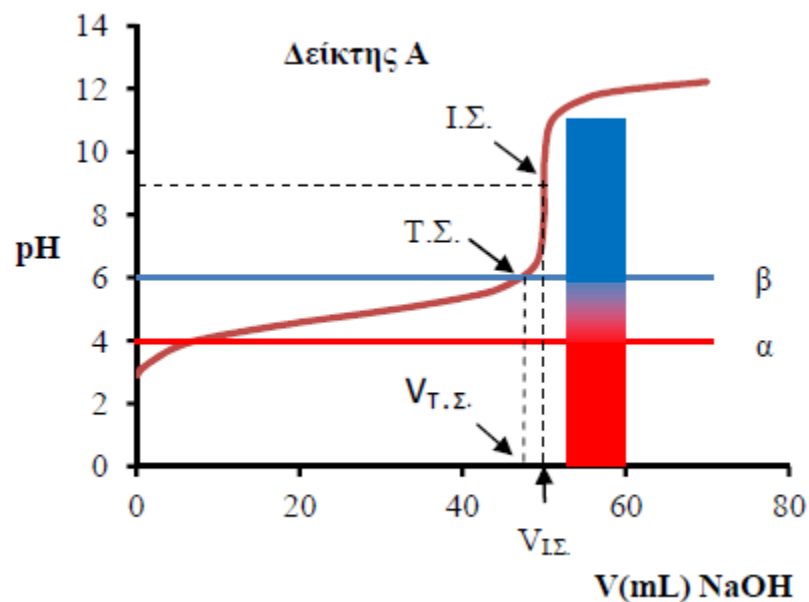
κίτρινο  μπλε

Φαινολοφθαλεΐνη

άχρωμο  ροζ

Κίτρινο αλιζαρίνης

κίτρινο  κόκκινο



Επιλογή δείκτη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  με διάλυμα NaOH 0,1000 M.

## ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

1. Το οξύ ή η βάση πρέπει να είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ογκομέτρηση ασθενών βάσεων ή οξέων, αντίστοιχα.
2. Η διαλυμένη ουσία πρέπει να είναι μη πτητική και το πρότυπο διάλυμα να είναι σταθερό στο φως και αέρα
3. Το οξύ ή η βάση πρέπει να μην είναι ισχυρά οξειδωτικά, γιατί διαφορετικά, μπορεί να καταστρέψουν τους δείκτες.
4. Το οξύ ή η βάση πρέπει να μη σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα κατά την ογκομέτρηση, γιατί αυτά συχνά δυσκολεύουν τον καθορισμό του τελικού σημείου.

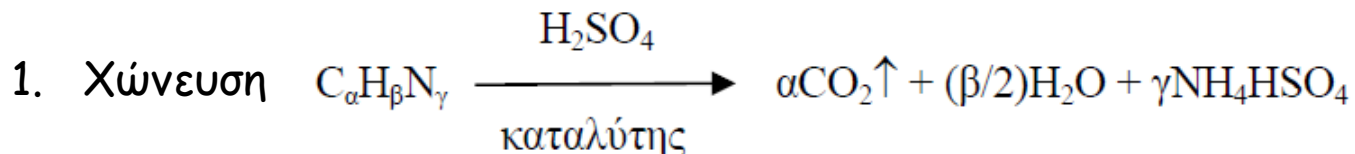
Τιτλοδότηση διαλυμάτων οξέων. Η τιτλοδότηση διαλύματος  $\text{HCl}$  γίνεται συνήθως με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ακόμα, για την τιτλοδότηση οξέων, χρησιμοποιείται και το τρι-υδροξυμεθυλο-αμινομεθάνιο,  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$  (TRIS, THAM), βόρακας,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Για την τιτλοδότηση των βάσεων, χρησιμοποιούνται το όξινο φθαλικό κάλιο,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COOK}$ , το βενζοϊκό οξύ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , το οξαλικό οξύ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  και το σουλφαμικό οξύ,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

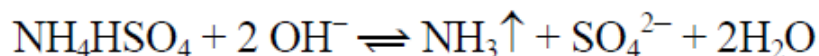
# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

## Προσδιορισμός αζώτου

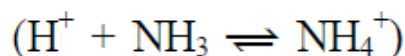
Μέθοδος ρουτίνας για τον προσδιορισμό του αζώτου σε πρωτεϊνικής φύσεως ουσίες (π.χ. τρόφιμα, βιολογικά υγρά) είναι η μέθοδος **Kjeldahl** (1883).



2. Απόσταξη. Προστίθεται στο διάλυμα περίσσεια NaOH, οπότε ελευθερώνεται NH<sub>3</sub>

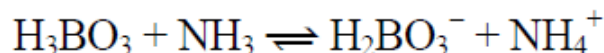


3. Ογκομέτρηση. Η αμμωνία συλλέγεται σε γνωστή περίσσεια πρότυπου διαλύματος HCl



και η πλεονάζουσα ποσότητα του οξέος οπισθοογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH. Λόγω της παρουσίας NH<sub>4</sub><sup>+</sup> στο ισοδύναμο σημείο, για τον καθορισμό του τελικού σημείου χρησιμοποιείται δείκτης που αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή, π.χ. ερυθρό του μεθυλίου.

Στη μέθοδο **Winkler** (τροποποιημένη Kjeldahl) η αποσταζόμενη NH<sub>3</sub> συλλέγεται σε άγνωστη περίσσεια βορικού οξέος

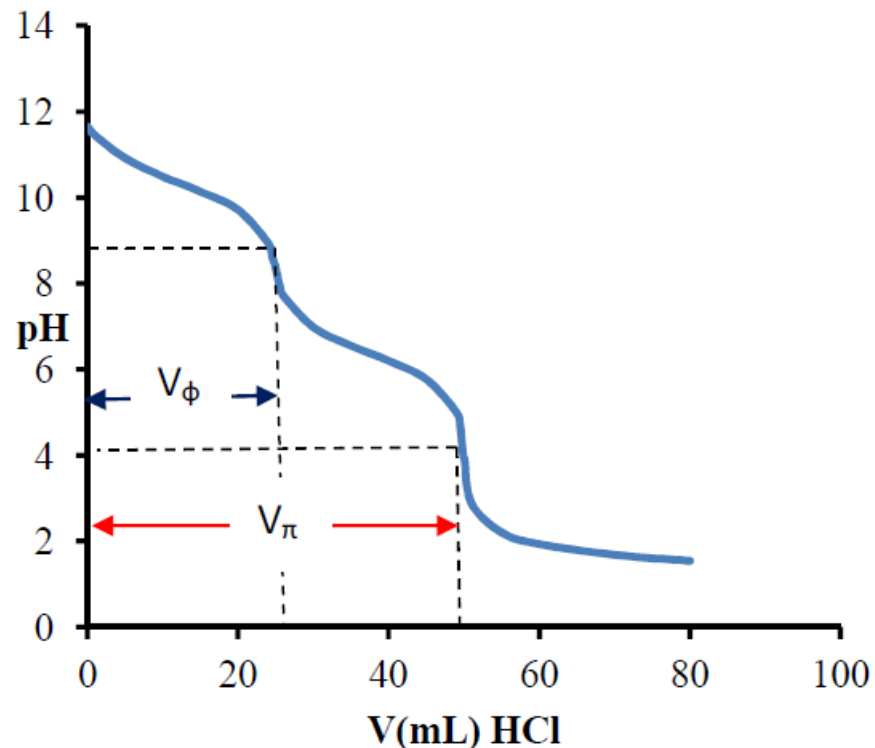


και τα βορικά ιόντα που σχηματίζονται ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος, παρουσία δείκτη που αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή (π.χ. ερυθρό του μεθυλίου)

## Μείγματα NaOH - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NaHCO<sub>3</sub>

Για την ανάλυση των διαλυμάτων αυτών εκτελούνται δύο ογκομετρήσεις με πρότυπο διάλυμα οξέος. Η μία ογκομέτρηση γίνεται με δείκτη που αλλάζει χρώμα σε περιοχή pH 8 - 10 (π.χ. φαινολοφθαλεΐνη) και η άλλη με δείκτη που αλλάζει χρώμα σε περιοχή pH 3,5 - 5,5 (π.χ. πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου). Η ποιοτική σύσταση του δείγματος προσδιορίζεται από τους σχετικούς όγκους του πρότυπου διαλύματος οξέος, που απαιτούνται για την ογκομέτρηση ίσων όγκων του δείγματος.

Συστατικά μείγματος	Σχέση όγκων $V_{\phi}$ και $V_{\pi}$
NaOH	$V_{\pi} = V_{\phi}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$V_{\pi} = 2V_{\phi}$
NaHCO <sub>3</sub>	$V_{\phi} = 0, V_{\pi} \neq 0$
NaOH - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$V_{\pi} < 2V_{\phi}$
NaHCO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$V_{\pi} > 2V_{\phi}$



## Μείγματα φωσφορικών

Η δυνατότητα ογκομετρήσεως του φωσφορικού οξέος, είτε ως μονοπρωτικού, είτε ως διπρωτικού οξέος, επιτρέπει την ανάλυση μειγμάτων φωσφορικών με εκτέλεση δύο ογκομετρήσεων με κατάλληλους δείκτες (πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου και φαινολοφθαλεΐνη.) Η σχέση των όγκων πρότυπου διαλύματος βάσεως που απαιτούνται για την ογκομέτρηση ίσων όγκων του διαλύματος παρουσία δείκτη πορτοκαλόχρου του μεθυλίου ( $V_{\pi}$ ) και φαινολοφθαλεΐνης ( $V_{\phi}$ ) προκύπτει κατά τρόπο ανάλογο με τις σχέσεις

Σχέση όγκων στην ανάλυση μειγμάτων HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Συστατικά μείγματος	Σχέση όγκων $V_{\phi}$ και $V_{\pi}$
HCl	$V_{\pi} = V_{\phi}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$2V_{\pi} = V_{\phi}$
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$V_{\phi} \neq 0, V_{\pi} = 0$
HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$V_{\phi} < 2V_{\pi}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$V_{\phi} > 2V_{\pi}$

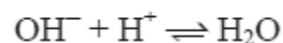
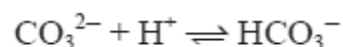
**Παράδειγμα** Καθένα από τα παρακάτω διαλύματα περιέχει μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες ουσίες: NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Παρακάτω δίνονται οι όγκοι διαλύματος HCl 0,1000 M, που απαιτούνται για την ογκομέτρηση 25,00 mL καθενός από τα πέντε διαλύματα, παρουσία δείκτη 1) πορτοκαλόχρου του μεθυλίου (V<sub>π</sub>) και 2) φαινολοφθαλεΐνης (V<sub>φ</sub>). Ποια ουσία ή ποιες ουσίες και σε τι ποσότητες, σε mg, περιέχονται σε καθένα από τα πέντε διαλύματα;

Διάλυμα	V <sub>HCl</sub> , mL	
	V <sub>π</sub>	V <sub>φ</sub>
α	31,05	21,55
β	46,16	23,08
γ	20,32	0,00
δ	40,16	15,08
ε	30,15	30,15

### Λύση.

1. *Διάλυμα α:* Ισχύει  $2V_{\phi} > V_{\pi}$  και το διάλυμα περιέχει NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Έστω ότι το διάλυμα περιέχει x mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και y mmol NaOH.

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1<sup>ο</sup> T.Σ.



και ισχύει  $\text{mmol HCl}_{\phi} = \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaOH} = (x+y) \text{ mmol}$  από την οποία προκύπτει ότι  $M_{\text{HCl}} \times V_{\phi} = (x+y) \text{ mmol}$

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 2<sup>ο</sup> T.Σ.



και ισχύει  $\text{mmol HCl}_{\pi} = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaOH} = (2x + y) \text{ mmol}$  από την οποία προκύπτει ότι  $M_{\text{HCl}} \times V_{\pi} = (2x + y) \text{ mmol}$



Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει το σύστημα  $x+y=21,55 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mmol/mL}=2,155$  και  $2x+y=31,05 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mmol/mL}=3,105$ .

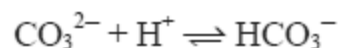
Από τη λύση του παραπάνω συστήματος προκύπτει, ότι  $x = 1,205 \text{ mmol NaOH}$  και  $y = 0,950 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ .  
Άρα

$$\text{mg NaOH} = 1,205 \text{ mmol} \times 40,00 \text{ mg/mmol} = \mathbf{48,2}$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 0,950 \text{ mmol} \times 105,99 \text{ mg/mmol} = \mathbf{100,7}.$$

2. Διάλυμα β: Ισχύει  $2V_\phi = V_\pi$  και το διάλυμα περιέχει μόνο  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Έστω ότι το διάλυμα περιέχει  $x \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ .

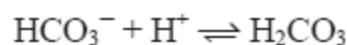
Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1<sup>ο</sup> T.Σ.



και ισχύει  $\text{mmol HCl}_\phi = x \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$  από την οποία προκύπτει ότι  $M_{\text{HCl}} \times V_\phi = x = 2,308 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ .

Άρα  $\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 2,308 \text{ mmol} \times 105,99 \text{ mg/mmol} = \mathbf{244,6^{45}}$

3) Διάλυμα γ: Ισχύει ότι  $V_\phi = 0$  και  $V_\pi \neq 0$  και το διάλυμα περιέχει μόνο  $\text{NaHCO}_3$ . Έστω ότι το διάλυμα περιέχει  $x \text{ mmol NaHCO}_3$  και σύμφωνα με την ογκομέτρηση



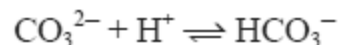
ισχύει  $M_{\text{HCl}} \times V_\pi = \text{mmol NaHCO}_3 = x = 2,032 \text{ mmol NaHCO}_3$

και

$$\text{mg NaHCO}_3 = 2,032 \text{ mmol} \times 84,01 \text{ mg/mmol} = \mathbf{170,7}.$$

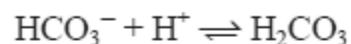
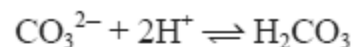
4) Διάλυμα δ: Ισχύει  $V_\pi > 2V_\phi$  και το διάλυμα περιέχει  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{NaHCO}_3$ . Έστω ότι το διάλυμα περιέχει  $x \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$  και  $y \text{ mmol NaHCO}_3$ .

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1<sup>ο</sup> T.Σ.



και ισχύει  $\text{mmol HCl}_\phi = \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$  από την οποία προκύπτει ότι  $M_{\text{HCl}} \times V_\phi = x = 1,508 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 2<sup>ο</sup> T.Σ.



και ισχύει  $\text{mmol HCl}_\pi = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaHCO}_3$  από την οποία προκύπτει ότι  $M_{\text{HCl}} \times V_\pi = 2x + y$  και επειδή  $x = 1,508$  προκύπτει ότι  $y = 1,000$ .

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 1,508 \text{ mmol} \times 105,99 \text{ mg/mmol} = \mathbf{159,8}$$

$$\text{mg NaHCO}_3 = 1,000 \text{ mmol} \times 84,01 \text{ mg/mmol} = \mathbf{84,01}.$$

5) Διάλυμα ε: Ισχύει  $V_\pi = V_\phi$  και το διάλυμα περιέχει μόνο NaOH. Έστω ότι το διάλυμα περιέχει  $x$  mmol NaOH και σύμφωνα με την ογκομέτρηση



$$\text{ισχύει } M_{\text{HCl}} \times V = \text{mmol NaOH} = x = 3,015 \text{ mmol NaOH}$$

και

$$\text{mg NaOH} = 3,015 \text{ mmol} \times 40,00 \text{ mg/mmol} = \mathbf{120,6}.$$

## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, δηλαδή μία αντίδραση που περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων, ένα από τα αντιδρώντα οξειδώνεται, ενώ κάποιο άλλο ανάγεται. Οξείδωση είναι η απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων. Εξ ορισμού, *οξειδωτικό μέσο (ή απλώς οξειδωτικό)* είναι η ουσία που προκαλεί οξείδωση σε μια άλλη ουσία, οπότε το οξειδωτικό μέσο ανάγεται (ελαττώνεται ο αριθμός οξειδώσεώς του), ενώ *αναγωγικό μέσο (ή απλώς αναγωγικό)* είναι η ουσία που προκαλεί αναγωγή σε μια άλλη ουσία, οπότε το αναγωγικό μέσο οξειδώνεται, δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός οξειδώσεώς του. Η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται ταυτόχρονα και ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων που παρέχονται από το αναγωγικό είναι ίσος με το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνονται από το οξειδωτικό.

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την κατασκευή της καμπύλης ογκομετρήςσης μπορούν είτε α) να υπολογισθούν θεωρητικώς, οπότε από τη μορφή της καμπύλης εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη δυνατότητα διεξαγωγής της ογκομετρήσεως και την πιθανή ακρίβειά της και επιλέγεται ο κατάλληλος οξειδοαναγωγικός δείκτης, είτε β) να προσδιορισθούν πειραματικά με κατάλληλο όργανο οπότε από την καμπύλη που προκύπτει καθορίζεται το τελικό σημείο γραφικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις δεν χρειάζεται δείκτης, γιατί ο τιτλοδότης χρωματίζει το διάλυμα αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, όπως για παράδειγμα το διάλυμα  $\text{KMnO}_4$ .

## Παράγοντες που επιδρούν στη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως

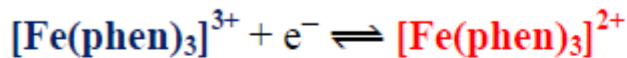
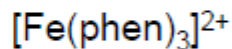
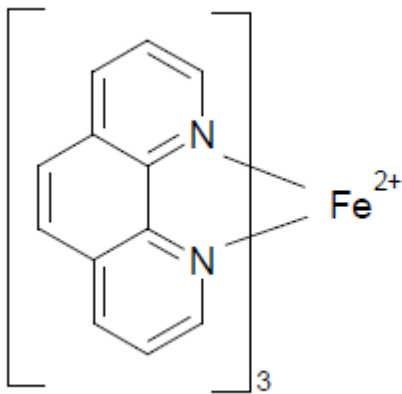
Το γενικό σχήμα της καμπύλης ογκομετρήσεως μιας οξειδοαναγωγικής ογκομετρήσεως μοιάζει με εκείνο των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως, όπου το ισοδύναμο σημείο χαρακτηρίζεται από απότομη μεταβολή μιας παραμέτρου. Ο καθορισμός του τελικού σημείου μιας οξειδοαναγωγικής ογκομετρήσεως επιτυγχάνεται με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται και στα άλλα είδη ογκομετρήσεων, δηλαδή, είτε οπτικά με δείκτες, είτε γραφικά από την καμπύλη ογκομετρήσεως, η οποία λαμβάνεται συνήθως ποτενσιομετρικά (γραφική παράσταση δυναμικού ηλεκτροδίου ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη).

Οι δείκτες, που χρησιμοποιούνται, είναι δύο ειδών: α) οξειδοαναγωγικοί δείκτες (ή μη ειδικοί δείκτες), που η αλλαγή του χρώματός τους είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση της προσδιοριζόμενης ουσίας και του τιτλοδότη και εξαρτάται μόνο από τη μεταβολή του δυναμικού ηλεκτροδίου του συστήματος, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως και β) ειδικοί δείκτες, που το χρώμα τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση μιας συγκεκριμένης ουσίας στο διάλυμα.

**Οξειδοαναγωγικοί δείκτες.** Οι οξειδοαναγωγικοί δείκτες είναι οργανικές ουσίες, που μπορούν να υφίστανται υπό δύο μορφές, την ανηγμένη και την οξειδωμένη, με διαφορετικό χρώμα καθεμία από αυτές.

Ο δείκτης δρα ως ένα δεύτερο οξειδωτικό ή αναγωγικό στο διάλυμα και επομένως, πρέπει να είναι ασθενέστερο οξειδωτικό ή αναγωγικό μέσο απ' ό,τι η προσδιοριζόμενη ουσία, ώστε να είναι βέβαιο ότι θα αντιδράσει με τον τιτλοδότη μετά την ποσοτική αντίδραση της προσδιοριζόμενης ουσίας.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα οξειδοαναγωγικού δείκτη είναι σύμπλοκο Fe(II) - 1,10 - φαινανθρολίνης. Το σύμπλοκο αυτό είναι γνωστό ως "φερροΐνη" και είναι ένα χηλικό σύμπλοκο του Fe(II) με τρία μόρια 1,10 - φαινανθρολίνης (ο φαινανθρολίνης):



ασθενώς κυανό  
φερρίνη

κόκκινο  
φερροΐνη

$$E^{\circ} = + 1,06 \text{ V}$$

Ο οξειδοαναγωγικός δείκτης, πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Το χρώμα μιας τουλάχιστον από τις δύο μορφές πρέπει να είναι πολύ έντονο, ώστε να απαιτείται ελάχιστη ποσότητα δείκτη για την παρατήρηση του τελικού σημείου.
2. Η χρωματική αλλαγή πρέπει να είναι απότομη. Ο δείκτης να είναι σταθερός στο ογκομετρούμενο διάλυμα και να μη συμβαίνουν δευτερεύουσες αντιδράσεις.
3. Το δυναμικό στο οποίο συνυπάρχουν οι δύο μορφές του δείκτη σε ίσες ποσότητες, πρέπει να μη μεταβάλλεται με μεταβολή του pH.
4. Ο δείκτης πρέπει να είναι ευδιάλυτος στο ύδωρ ή σε αραιά όξινα διαλύματα και τα διαλύματά του πρέπει να είναι σταθερά επί μακρόν.

*Ειδικό δείκτης.* Η δράση τους εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας ή του τιτλοδότη παρά από το δυναμικό του διαλύματος. Γι' αυτό, επιλέγονται με βάση τη χημική συμπεριφορά τους έναντι κάποιου συγκεκριμένου τιτλοδότη ή συγκεκριμένης προσδιοριζόμενης ουσίας. Το άμυλο είναι ο συνηθέστερος ειδικός δείκτης. Σχηματίζει σύμπλοκα έντονου κυανού χρώματος με το  $I_2$ , αλλά όχι με τα ιόντα  $I^-$ . Χρησιμοποιείται σε ογκομετρήσεις, όπου το  $I_2$  αποτελεί τον τιτλοδότη και σε ογκομετρήσεις αντικαταστάσεως, όπου το  $I_2$  αντικαθιστά την προσδιοριζόμενη ουσία. Τα διαλύματα του αμύλου είναι ασταθή, και μπορεί να προκαλέσουν σημαντικό σφάλμα ογκομετρήσεως. Το σφάλμα αποφεύγεται με τη χρησιμοποίηση πρόσφατων διαλυμάτων αμύλου.

Το θειοκυανικό κάλιο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την ογκομέτρηση  $Fe(III)$  με  $Ti(III)$ . Το τελικό σημείο καθορίζεται από την εξαφάνιση του αιματέρυθρου χρώματος του συμπλόκου  $[Fe(SCN)]^{2+}$ , η οποία οφείλεται στη δραστική μείωση της συγκεντρώσεως του  $Fe^{3+}$  στο ισοδύναμο σημείο.

Ορισμένες φορές, ο ίδιος ο τιτλοδότης μπορεί να χρησιμεύσει ως δείκτης. Π.χ. το διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  έχει έντονο ερυθροϊώδες χρώμα, ενώ το προϊόν αναγωγής του σε όξινο διάλυμα ( $\text{Mn}^{2+}$ ) και αραιά διαλύματα είναι σχεδόν άχρωμο. Έτσι, μικρή περίσσεια αντιδραστηρίου, αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, χρωματίζει το διάλυμα ρόδινο και με τον τρόπο αυτό καθορίζεται το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως.

Τα οξειδωτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται ως πρότυπα διαλύματα είναι το υπερμαγγανικό κάλιο, το διχρωμικό κάλιο, άλατα του δημητρίου (IV), το ιώδιο, το ιωδικό κάλιο, το βρωμικό κάλιο και το υπεριωδικό οξύ. Τα αναγωγικά που συνήθως χρησιμοποιούνται ως πρότυπα διαλύματα είναι τα ιόντα  $\text{Fe(II)}$ , τα αρσενικώδη, τα οξαλικά.

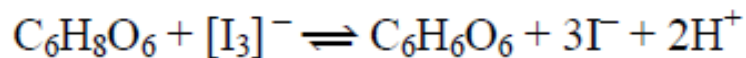
## ΜΑΓΓΑΝΙΟΜΕΤΡΙΑ

Οι ογκομετρήσεις με  $\text{KMnO}_4$  γίνονται συνήθως σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον. Οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, που χρησιμοποιούνται συνήθως για την τιτλοδότηση των διαλυμάτων  $\text{KMnO}_4$ , είναι το  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , το  $\text{As}_2\text{O}_3$  και ο εναμμώνιος θειικός σίδηρος (II),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (άλας του Mohr). Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τιτλοδότηση με  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

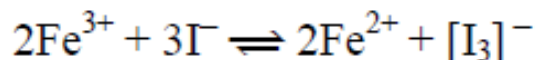
## ΙΔΙΟΜΕΤΡΙΑ - ΙΔΟΜΕΤΡΙΑ

Η ευρεία χρήση του ιωδίου οφείλεται τον έμμεσο προσδιορισμό οξειδωτικών, τα οποία αντιδρούν με περίσσεια ιόντων  $I^-$ , οπότε παράγεται ιώδιο, που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα αναγωγικού, συνήθως πρότυπο διάλυμα  $Na_2S_2O_3$ .

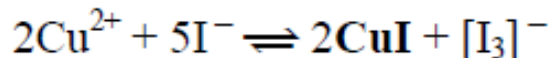
Οι εφαρμογές της ιωδιομετρίας περιλαμβάνουν την άμεση ογκομέτρηση ασκορβικού οξέος (**βιταμίνη C**). Το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από την πρώτη μόνιμη εμφάνιση ιωδίου, που ανιχνεύεται με άμυλο.



Οι εφαρμογές της ιωδομετρίας περιλαμβάνουν την ογκομέτρηση ιόντων **Fe<sup>3+</sup>**



και ιόντων **Cu<sup>2+</sup>**



Μέθοδος **Karl Fischer**



### Παράδειγμα

Υδατικά διαλύματα περίπου 3% (m/m)  $\text{H}_2\text{O}_2$  πωλούνται στα φαρμακεία ως απολυμαντικά. Να προσδιορισθεί το περιεχόμενο του υπεροξειδίου του υδρογόνου σ' ένα από αυτά τα παρασκευάσματα χρησιμοποιώντας το πρότυπο διάλυμα του παραδείγματος 10-4 και κατανάλωση του αντιδραστηρίου μεταξύ 35 και 45 mL ανά τιτλομέτρηση.

### Λύση

Η αντίδραση είναι:



- α) Ο αριθμός των mmoles του  $\text{KMnO}_4$  για 35 μέχρι 45 mL του αντιδραστηρίου είναι μεταξύ των τιμών που υπολογίζονται ως εξής:

$$\text{ποσότητα } \text{KMnO}_4 = 35 \text{ mL} \cdot 0,01145 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} = 0,401 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$\text{και ποσότητα } \text{KMnO}_4 = 45 \cdot 0,01145 = 0,515 \text{ mmol KMnO}_4$$

- β) Ο αριθμός των mmoles του  $\text{H}_2\text{O}_2$  που καταναλώνονται από αυτές τις ποσότητες του  $\text{KMnO}_4$  είναι

$$\text{ποσότητα } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,401 \text{ mmol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol KMnO}_4} = 1,0 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

$$\text{ποσότητα } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,515 \text{ mmol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol KMnO}_4} = 1,3 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

Έτσι χρειάζεται να ληφθούν δείγματα που περιέχουν από 1,0 μέχρι 1,3 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$$\begin{aligned} \gamma) \text{ Μάζα δείγματος} &= 1,0 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \cdot 0,0341 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{mmol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{100 \text{ g δείγματος}}{3 \text{ g H}_2\text{O}_2} \\ &= 1,1 \text{ g δείγματος} \end{aligned}$$

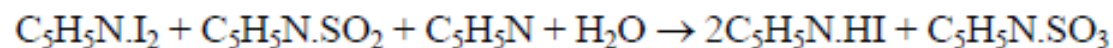
$$\begin{aligned} \text{μέχρι} \\ \text{μάζα δείγματος} &= 1,3 \cdot 0,03401 \cdot \frac{100}{3} = 1,5 \text{ g δείγματος} \end{aligned}$$

Έτσι τα δείγματα πρέπει να ζυγίζονται μεταξύ 1,1 και 1,5 g. Πρέπει να διαλυθούν στα 75 μέχρι 100 mL με νερό και να οξινιστούν ελαφρά με αραιό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πριν την τιτλομέτρηση.

## Μέθοδος Karl Fischer (Προσδιορισμός ύδατος)

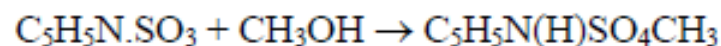
Η μέθοδος Karl Fischer δεν είναι σταθμική, αλλά ογκομετρική μέθοδος οξειδοαναγωγής, και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ύδατος σε οργανικούς διαλύτες ή στερεά. Το αντιδραστήριο Karl Fischer είναι διάλυμα ιωδίου και διοξειδίου του θείου σε μείγμα πυριδίνης και απόλυτης μεθανόλης. Τα υγρά δείγματα ογκομετρούνται ως έχουν, ενώ τα στερεά δείγματα διαλύονται ή φέρονται ως αιώρημα σε άνυδρο οργανικό διαλύτη.

Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι:

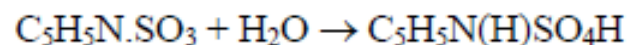


Το αντιδραστήριο Karl Fischer είναι καστανόχρωμο, ενώ το προϊόν της αντιδράσεως ογκομετρήσεως είναι άχρωμο. Το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από τον καστανό χρωματισμό του διαλύματος με την πρώτη περίσσεια αντιδραστηρίου.

Η παρουσία της μεθανόλης είναι απαραίτητη για να γίνει η αντίδραση



Αν το αντιδραστήριο Karl Fischer δεν περιείχε μεθανόλη, θα προέκυπτε αρνητικό σφάλμα εξαιτίας της καταναλώσεως ύδατος από το σύμπλοκο  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_3$ , σύμφωνα με την αντίδραση



Η τιτλοδότηση του αντιδραστηρίου Karl Fischer γίνεται με πρότυπο διάλυμα ύδατος σε μεθανόλη. Επειδή η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική, ο καθορισμός του τελικού σημείου μπορεί να γίνει και ποτενσιομετρικά.

## ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

Οι ογκομετρήσεις καθιζήσεως είναι η μικρότερη ομάδα των ογκομετρικών μεθόδων και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό αλογονοϊόντων με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου. Για να χρησιμοποιηθεί μία αντίδραση καθιζήσεως στην ογκομετρική ανάλυση πρέπει:

1. Η ταχύτητα της αντιδράσεως καθιζήσεως να είναι μεγάλη, ιδίως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Επίσης, πρέπει να είναι γρήγορη και η αποκατάσταση της ισορροπίας.
2. Η αντίδραση να είναι ποσοτική και να γίνεται με σαφώς καθορισμένη στοιχειομετρία. Π.χ., η αντίδραση καθιζήσεως των χλωριούχων με τη μορφή  $\text{AgCl}$  χρησιμοποιείται και για τον ογκομετρικό προσδιορισμό χλωριούχων, γιατί τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  αντιδρούν με τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  με αναλογία 1:1. Αντίθετα, οι αντιδράσεις καθιζήσεως πολλών μεταλλοϊόντων (π.χ.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) με τη μορφή υδροξειδίων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ογκομετρικό προσδιορισμό τους με πρότυπο διάλυμα π.χ.  $\text{NaOH}$ , γιατί οι αντιδράσεις αυτές δεν γίνονται με σαφώς καθορισμένη αναλογία.
3. Πρέπει να υπάρχει κατάλληλος τρόπος για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως.

Οι συνηθέστερες τεχνικές καθορισμού του τελικού σημείου είναι οι παρακάτω:

α) Παύση σχηματισμού ιζήματος

β) Σχηματισμός έγχρωμου ιζήματος (μέθοδος Mohr)

γ) Σχηματισμός ευδιάλυτου έγχρωμου σύμπλοκου ιόντος (μέθοδος Volhard)

δ) Προσρόφηση δείκτη από το ίζημα (δείκτες προσροφήσεως, μέθοδος Fajans)

Η καμπύλη ογκομετρήσεως κατά την ογκομέτρηση καθιζήσεως περιλαμβάνει τις μεταβολές του  $pX$  (όπου  $X$  είναι το ιόν της ογκομετρούμενης ουσίας ή του τιτλοδότη) ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη.

**Παράδειγμα 11.1.** Να υπολογισθεί η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος KCl 0,1000 M με πρότυπο διάλυμα AgNO<sub>3</sub> 0,1000 M.

**Λύση.** 1. Αρχικά. Πριν αρχίσει η ογκομέτρηση έχουμε  $[Cl^-] = 0,1000$  M και  $pCl = -\log(0,1000) = 1,00$ .

2. Πριν από το ισοδύναμο σημείο. Μετά την έναρξη της ογκομετρήσεως και πριν από το ισοδύναμο σημείο γίνεται η αντίδραση



Μέχρι το ισοδύναμο σημείο, η  $[Cl^-]$  καθορίζεται από την περίσσεια ιόντων  $Cl^-$  στο διάλυμα, που είναι το άθροισμα των ιόντων  $Cl^-$  που δεν ογκομετρήθηκαν και των ιόντων  $Cl^-$  που προέρχονται από το  $AgCl$

$$[Cl^-]_{ολική} = [Cl^-]_{περίσσεια} + [Cl^-]_{από AgCl} \quad (11.2.)$$

και επειδή ισχύει η σχέση

$$[Cl^-]_{από AgCl} = [Ag^+]_{από AgCl} = \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]_{ολική}} \quad (11.3.)$$

η σχέση (11.2.) μετατρέπεται στη σχέση

$$[Cl^-]_{ολική} = [Cl^-]_{περίσσεια} + \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]_{ολική}} \quad (11.2.α)$$

Ο υπολογισμός του  $pCl$  γίνεται με βάση τη σχέση (11.2.α), π.χ. μετά την προσθήκη 10,00 mL διαλύματος  $AgNO_3$  έχουμε

$$[Cl^-] = \frac{\text{αρχικά mmol } Cl^- - \text{προσθεθέντα mmol } Ag^+}{\text{ολικός όγκος διαλύματος σε mL}} + \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]} \approx \frac{5,000 \text{ mmol} - 1,000 \text{ mmol}}{60,00 \text{ mL}} = 0,0667 \text{ M}$$

Άρα  $pCl = -\log(0,0667) = 1,18$ .

3. Στο ισοδύναμο σημείο. Στο ισοδύναμο σημείο, δηλαδή μετά την προσθήκη 50,00 mL διαλύματος  $\text{AgNO}_3$ , έχουμε

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5}$$

και  $\text{pCl} = 4,87$ .

4. Μετά το ισοδύναμο σημείο. Υπολογίζεται η περίσσεια των ιόντων  $\text{Ag}^+$  στο διάλυμα, που είναι το άθροισμα της περίσσειας  $\text{AgNO}_3$  που προστέθηκε και των ιόντων  $\text{Ag}^+$  που προέρχονται από το  $\text{AgCl}$  π.χ. μετά την προσθήκη 51,00 mL διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  έχουμε

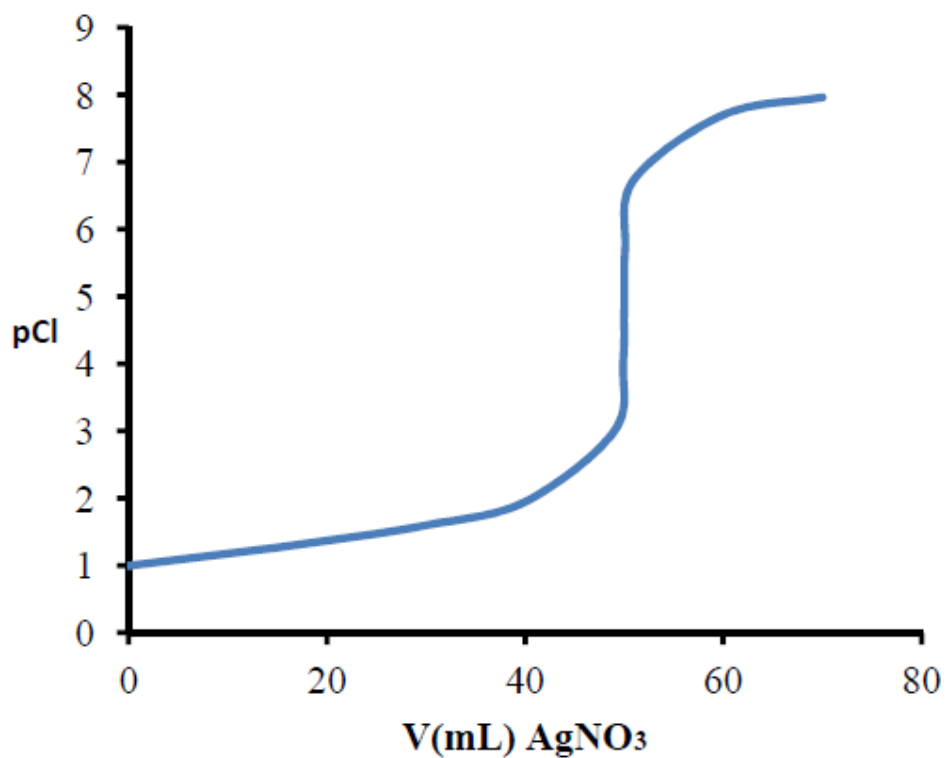
$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{mmol Ag}^+ \text{ που έχουν προστεθεί μετά το Ι.Σ.}}{\text{ολικός όγκος διαλύματος σε mL}} + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} \approx \frac{0,1000 \text{ mmol}}{101,0 \text{ mL}} = 9,9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

από την οποία προκύπτει ότι

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{9,9 \times 10^{-4}} = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

και  $\text{pCl} = 6,74$ .





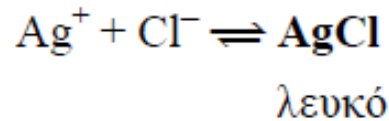
**Σχήμα 11.1.** Καμπύλη ογκομετρήσεως (pCl ως συνάρτηση όγκου τιτλοδότη) για την ογκομέτρηση 50,00 mL NaCl 0,1000 M με AgNO<sub>3</sub> 0,1000 M.

## ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ

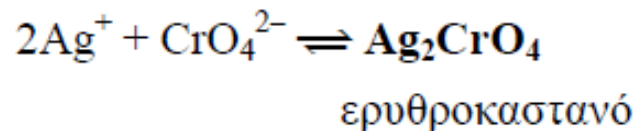
Ο ογκομετρικός προσδιορισμός ιόντων  $\text{Cl}^-$  γίνεται, είτε με άμεση ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  (μέθοδοι *Mohr* και *Fajans*), είτε έμμεσα με την τεχνική της οπισθοογκομετρήσεως (μέθοδος *Volhard*).

### *Μέθοδος Mohr*

Η μέθοδος *Mohr* είναι μία από τις παλαιότερες αναλυτικές μεθόδους, αλλά και η λιγότερο ακριβής. Η μέθοδος βασίζεται στην κλασματική καθίζηση των χλωριούχων σε διάλυμα που περιέχει χρωμικά ιόντα, τα οποία δρουν ως δείκτης. Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:



αντίδραση ογκομετρήσεως



ενδεικτική αντίδραση



Θεωρητικώς, η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων πρέπει να είναι τόση, ώστε η καθίζηση του  $Ag_2CrO_4$  να αρχίσει στο ισοδύναμο σημείο, δηλαδή όταν

$$[Ag^+]_{I.S.} = \sqrt{K_{sp}(AgCl)} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}}$$

Άρα, η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων πρέπει να είναι

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]_{I.S.}^2} = \frac{1,9 \times 10^{-12}}{1,8 \times 10^{-10}} = 0,011 \text{ M}$$

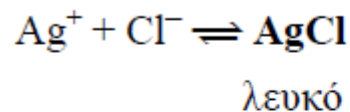
Πρακτικώς δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί τόσο μεγάλη συγκέντρωση χρωμικών ιόντων, γιατί το έντονο κίτρινο χρώμα του διαλύματος δυσκολεύει την παρατήρηση του ιζήματος  $Ag_2CrO_4$ , μόλις αυτό σχηματισθεί.

Συνήθως χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις χρωμικών ιόντων στην περιοχή  $(1 - 3) \times 10^{-3} \text{ M}$ , οπότε όμως υπάρχει σφάλμα ογκομετρήσεως, γιατί το τελικό σημείο βρίσκεται μετά το ισοδύναμο σημείο. Το σφάλμα ελαττώνεται, είτε με τιτλοδότηση του πρότυπου διαλύματος  $AgNO_3$  με χλωριούχο νάτριο (πρωτογενής πρότυπη ουσία), υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως και κατά την ογκομέτρηση του αγνώστου, είτε με εκτέλεση τυφλού (λευκού) πειράματος, για τον καθορισμό της υπερβάσεως του ισοδύναμου σημείου (blank).

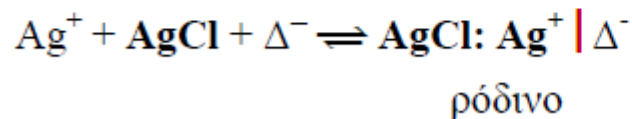
Στη μέθοδο Mohr επιβάλλεται η ρύθμιση του pH μεταξύ 6,5 και 10 (συνήθως με  $\text{NaHCO}_3$ ). Σε  $\text{pH} > 10$ , υπάρχει κίνδυνος καθιζήσεως υδροξειδίου ή οξειδίου του αργύρου. Σε  $\text{pH} < 6,5$ , τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$  μετατρέπονται σε ιόντα  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και σε ποσοστό που αυξάνεται όσο ελαττώνεται το pH του διαλύματος.

### Μέθοδος Fajans

Στη μέθοδο Fajans, τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  ογκομετρούνται με ιόντα  $\text{Ag}^+$  και ο καθορισμός του τελικού σημείου γίνεται με δείκτη προσροφήσεως, π.χ. διχλωροφλουορεσκεΐνη ( $\text{H}\Delta$ ), σύμφωνα με τις αντιδράσεις



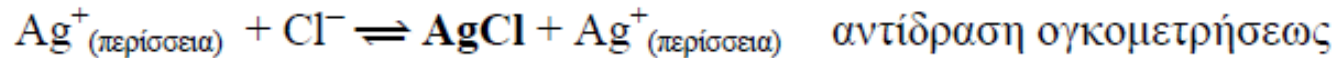
αντίδραση ογκομετρήσεως



ενδεικτική αντίδραση

## Μέθοδος Volhard

Η μέθοδος Volhard χρησιμοποιείται για τον άμεσο ογκομετρικό προσδιορισμό ιόντων  $\text{Ag}^+$  με πρότυπο διάλυμα θειοκυανικών ιόντων ( $\text{KSCN}$  και δείκτη ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$ ) και για τον έμμεσο προσδιορισμό των αλογονοϊόντων, αλλά και οποιοδήποτε ιόντος, που καταβυθίζεται ποσοτικά με  $\text{AgNO}_3$



## Έμμεσος προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Volhard

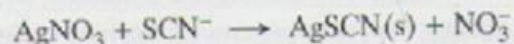
### Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ποσοτική και ταχεία καταβύθιση των χλωριούχων ιόντων με τη μορφή  $\text{AgCl}$  σε καθορισμένη και επαρκή ποσότητα ιόντων  $\text{Ag}^+$  και στη συνέχεια προσδιορισμό της περίσσειας των ιόντων  $\text{Ag}^+$ , που δεν αντέδρασαν, με τον σχηματισμό  $\text{AgSCN}$  μέσα στο ίδιο διάλυμα.

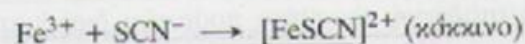
Συγκεκριμένα στο άγνωστο διάλυμα ιόντων  $\text{Cl}^-$  προσθέτεται ορισμένη ποσότητα πρότυπου διαλύματος  $\text{AgNO}_3$ , που ένα μέρος της αντιδρά με το σύνολο των  $\text{Cl}^-$ , σύμφωνα με την αντίδραση



Στη συνέχεια η περίσσεια των ιόντων  $\text{Ag}^+$  επανατιτλομετρείται με πρότυπο διάλυμα  $\text{KSCN}$  οπότε σχηματίζεται λευκό ίζημα  $\text{AgSCN}$ , σύμφωνα με την αντίδραση



Το ισοδύναμο σημείο της τιτλομέτρησης εντοπίζεται με την παρουσία ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$ , τα οποία σχηματίζουν κόκκινο διαλυτό σύμπλοκο με την πρώτη περίσσεια  $\text{SCN}^-$ , σύμφωνα με την αντίδραση



Η μέθοδος παρεμποδίζεται εσωτερικά, επειδή είναι δυνατή η επαναδιάλυση μέρους του σχηματισμένου  $\text{AgCl}$  και ο σχηματισμός  $\text{AgSCN}$  αντίστοιχα, με βάση την αντίδραση

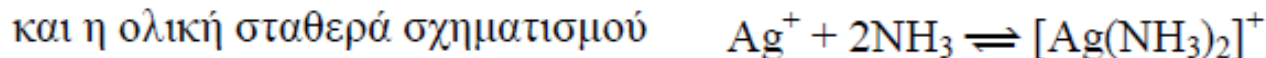
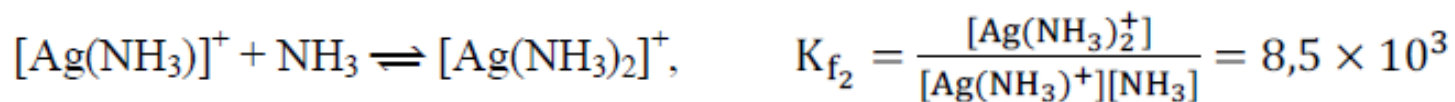


που οφείλεται στο ότι ο  $\text{AgCl}$  είναι πιο διαλυτός σε σύγκριση με τον  $\text{AgSCN}$ ,  $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} > K_s(\text{AgSCN}) = 1 \cdot 10^{-12}$ . Αυτό δεν ισχύει όμως στην περίπτωση του  $\text{AgBr}$  και του  $\text{AgI}$  που είναι αντίστοιχα λιγότερο διαλυτοί από τον  $\text{AgSCN}$ . Η παρεμπόδιση στην περίπτωση του προσδιορισμού  $\text{Cl}^-$ , περιορίζεται με προσθήκη νιτροβενζολίου που επικαλύπτει τον  $\text{AgCl}$  και δεν επιτρέπει την αντίδραση διάλυσής του με τα  $\text{SCN}^-$ . Επίσης εναλλακτικά είναι δυνατή, αλλά πιο επίπονη, η διήθηση και απομάκρυνση του  $\text{AgCl}$  πριν την προσθήκη του  $\text{KSCN}$ .

Τέλος η μέθοδος Volhard παρεμποδίζεται από την παρουσία οξειδωτικών ουσιών που οξειδώνουν τα θειοκυανικά ιόντα.

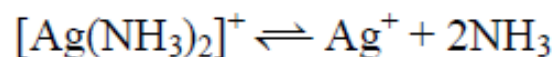
## ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σύμπλοκα ιόντα ονομάζονται τα ιόντα που αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο ενωμένο με συγκεκριμένο αριθμό ιόντων ή μορίων που καλούνται υποκαταστάτες, π.χ.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Τα σύμπλοκα σχηματίζονται σταδιακά. Καθεμία από τις επιμέρους αντιδράσεις σχηματισμού χαρακτηρίζεται από μία σταθερά ισορροπίας που καλείται σταθερά σχηματισμού ( $K_f$ ). Το αντίστροφο της σταθεράς σχηματισμού καλείται σταθεράς ασταθείας ( $K_{inst}$ ).



$$K_f = K_{f_1} \times K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7$$

Για το σύμπλοκο ιόν  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , η σταθερά ασταθείας περιγράφεται από την ισορροπία



και η αντίστοιχη σταθερά ασταθείας

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{1}{1,7 \times 10^7} = 5,9 \times 10^{-8}$$

## ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σε ένα διάλυμα συμπλόκου ιόντος  $ML_n$  συνυπάρχουν τα ελεύθερα μεταλλοϊόντα  $M$  και τα σύμπλοκα ιόντα  $ML$ ,  $ML_2, \dots, ML_n$ . Έστω ότι αναμειγνύεται διάλυμα μεταλλοϊόντος  $M$  αρχικής (ολικής) συγκέντρωσεως  $C_M$  με διάλυμα υποκαταστάτη  $L$ . Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, η ολική συγκέντρωση  $C_M$  είναι ίση με το άθροισμα όλων σωματιδίων που περιέχουν μεταλλοϊόν

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  είναι τα κλάσματα της ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή  $M, ML, ML_2, \dots, ML_n$

$$\beta_0 = \frac{[M]}{C_M}$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{C_M}$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

για τα οποία ισχύει  $\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 1$ , και ισχύουν οι σχέσεις<sup>72</sup>



•

•

•



$$C_M = [M] + K_1[M][L] + K_1K_2[M][L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[M][L]^n$$

$$M = \frac{C_M}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$



$$\beta_0 = \frac{1}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+\dots+K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$

$$\beta_1 = \frac{K_1[L]}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+\dots+K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$

$$\beta_2 = \frac{K_1K_2[L]}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+\dots+K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$

•                      •                      •  
•                      •                      •  
•                      •                      •

$$\beta_n = \frac{K_1K_2\dots K_n[L]}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+\dots+K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$

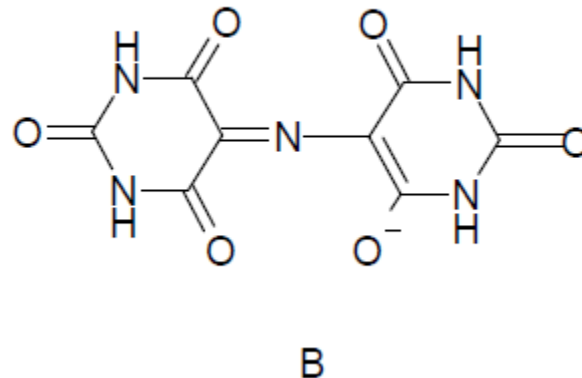
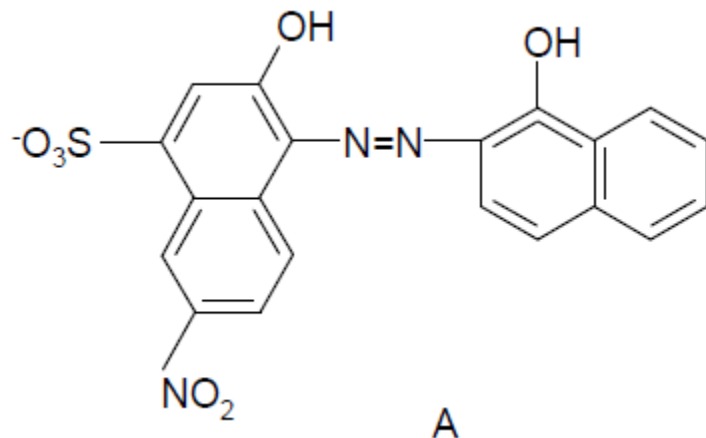
## ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Ο σχηματισμός σύμπλοκου ιόντος αποτελεί αντίδραση αντικαταστάσεως κατά Lewis, μεταξύ ενός μεταλλοϊόντος  $M$  (οξύ) και ενός υποκαταστάτη  $L$  (βάσεως). Η αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου πρέπει να πληροί ορισμένους όρους:

1. Η ταχύτητα της αντιδράσεως συμπλοκοποιήσεως πρέπει να είναι μεγάλη.
2. Η αντίδραση πρέπει να γίνεται σύμφωνα με μία σαφώς καθορισμένη στοιχειομετρία.
3. Η αντίδραση πρέπει να είναι ποσοτική.
4. Πρέπει να υπάρχει τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου.

## ΜΕΤΑΛΛΟΧΡΩΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

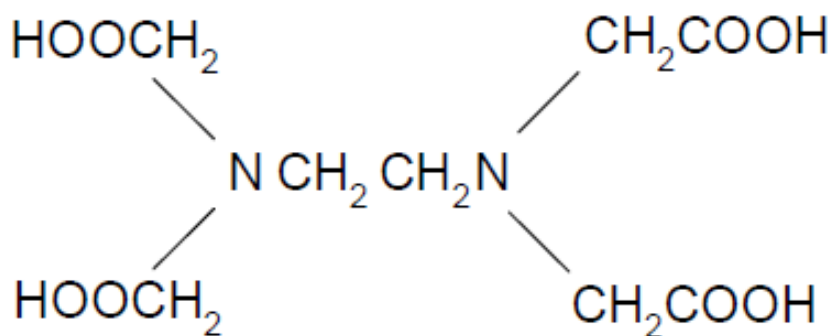
Αυτοί οι δείκτες είναι οργανικές ενώσεις, που σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα με τα μεταλλοϊόντα, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη. Παραδείγματα είναι το μέλαν εριόχρωμα T (A) και το μουρεξείδιο (B):



## ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ EDTA

αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ,  $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , EDTA ή  $\text{H}_4\text{Y}$ ).

και το δινάτριο άλας του  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$$K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$$

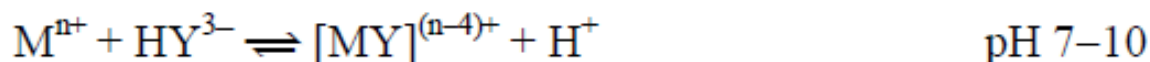
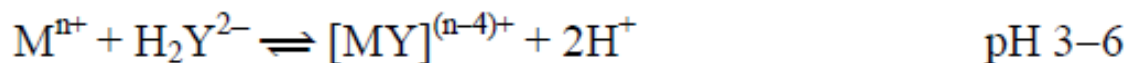
$$K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$$

$$K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$$

$$K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$$

Με το σύμβολο EDTA υποδηλώνονται όχι μόνο τα αδιάστατα μόρια του οξέος,  $\text{H}_4\text{Y}$ , αλλά και τα ανιόντα που προκύπτουν από τον ιονισμό του ( $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  και  $\text{Y}^{4-}$ ).

Η κατανομή των σωματιδίων του EDTA εξαρτάται από το pH. Σε ασθενώς όξινα διαλύματα (pH 3-6) υπάρχουν κυρίως ιόντα  $H_2Y^{2-}$ , στην περιοχή pH 7-10 υπερτερούν τα ιόντα  $HY^{3-}$  και σε διαλύματα με pH μεγαλύτερο του 10 υπερισχύουν τα ιόντα  $Y^{4-}$ . Γι' αυτό οι αντιδράσεις σχηματισμού των συμπλόκων M-EDTA εξαρτώνται από το pH του διαλύματος και αναγράφονται με βάση τα ιόντα του EDTA που επικρατούν στο pH της ογκομετρήσεως.



Το κλάσμα  $\alpha_4$  του τετρασθενούς ανιόντος,  $Y^{4-}$ , έχει σημασία στους υπολογισμούς, που περιλαμβάνουν τα σύμπλοκα M-EDTA:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

όπου  $[Y']$  είναι η ολική (αναλυτική) συγκέντρωση του EDTA, που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί με μεταλλοϊόν

$$[Y'] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

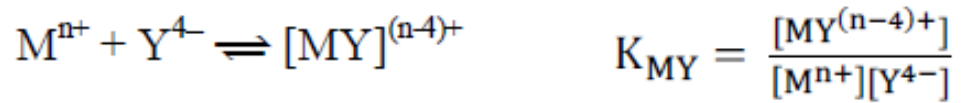
## Πλεονεκτήματα EDTA

1. Το τετρασθενές ανιόν του EDTA,  $Y^{4-}$ , σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα ιόντα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα και σε αναλογία 1:1.
2. Το δινάτριον άλας του EDTA είναι πρότυπη ουσία που διατίθεται στο εμπόριο
3. Όλα τα σύμπλοκα άλατα του EDTA με μεταλλοϊόντα είναι ευδιάλυτα.
4. Επειδή οι τιμές των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων M-EDTA κυμαίνονται μεταξύ ευρυτάτων ορίων για τα διάφορα μεταλλοϊόντα, είναι δυνατό να επιτευχθεί εκλεκτικότητα με έλεγχο του pH.

Πίνακας 13.1. Σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων M - EDTA

Μεταλλοϊόν	$\log K_{MY}$	Μεταλλοϊόν	$\log K_{MY}$
$Co^{3+}$	36	$Cd^{2+}$	16,46
$Fe^{3+}$	25,1	$Co^{2+}$	16,31
$Th^{4+}$	23,2	$Al^{3+}$	16,13
$Cr^{3+}$	23	$Fe^{2+}$	14,33
$Bi^{3+}$	22,8	$Mn^{2+}$	13,79
$Sn^{2+}$	22,1	$Ca^{2+}$	10,70
$Hg^{2+}$	21,80	$Mg^{2+}$	8,69
$Cu^{2+}$	18,80	$Sr^{2+}$	8,63
$Ni^{2+}$	18,62	$Ba^{2+}$	7,76
$Pb^{2+}$	18,04	$Ag^{+}$	7,3
$Zn^{2+}$	16,50	$Li^{+}$	2,8

## Σχηματισμός συμπλόκων M-EDTA



$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \alpha_4 [Y']}$$

$$\text{ή} \quad K_{MY} \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y']} = K_{MY'}$$

όπου  $K_{MY'}$  είναι μια νέα σταθερά σχηματισμού, που καλείται συμβατική σταθερά σχηματισμού και η τιμή της εξαρτάται από το pH.

Στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις με EDTA χρησιμοποιούνται κατά κανόνα ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία διατηρούν το pH σταθερό και επιπλέον σε ορισμένες περιπτώσεις δεν επιτρέπουν την καθίζηση μεταλλοϊόντων υπό μορφή υδροξειδίων, δεσμεύοντάς τα προς ευδιάλυτα σύμπλοκα μικρότερης σταθερότητας από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με EDTA. Στις περιπτώσεις αυτές ορίζεται μια νέα συμβατική σταθερά σχηματισμού,  $K_{M'Y'}$ , που περιλαμβάνει τον όρο  $\beta_0$ .

$$\beta_0 = \frac{[M^{n+}]}{[M']} = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n}$$

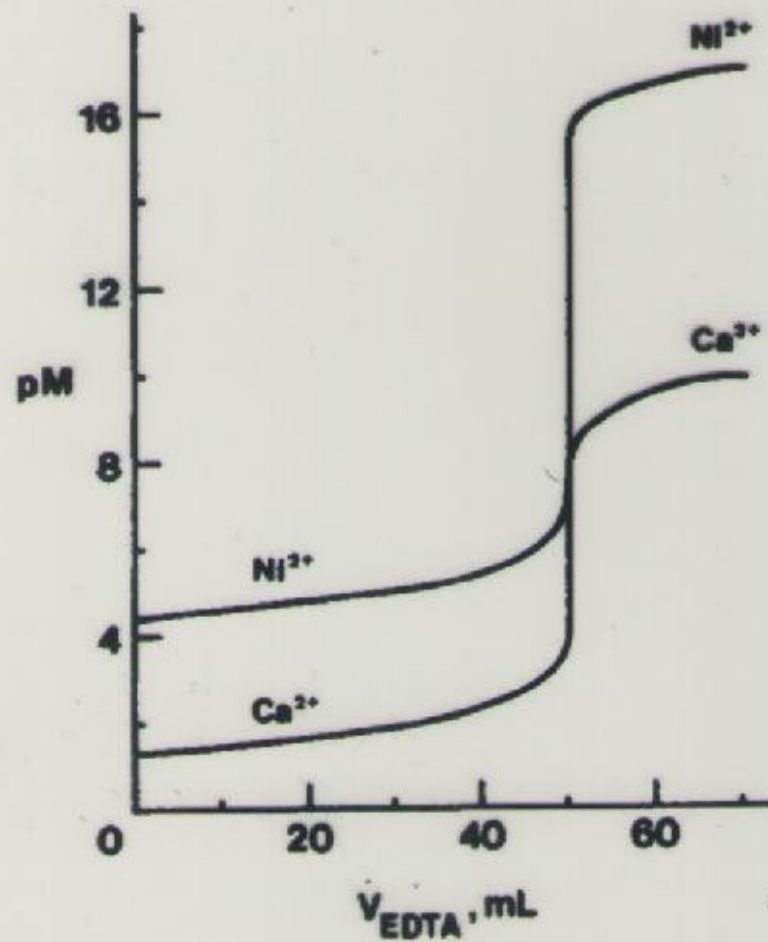
όπου  $K_1, K_2, \dots, K_n$  είναι οι διαδοχικές σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων του μεταλλοϊόντος  $M$  με το συμπλεκτικό αντιδραστήριο του ρυθμιστικού διαλύματος,  $ML, ML_2, \dots, ML_n$  και  $[M']$  είναι η ολική (αναλυτική) συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί με EDTA, δηλαδή

$$[M'] = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{\beta_0[M']\alpha_4[Y']}$$

$$K_{MY}\alpha_4\beta_0 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M'][Y']} = K_{M'Y'}$$

## Καμπύλες ογκομετρήσεως με EDTA



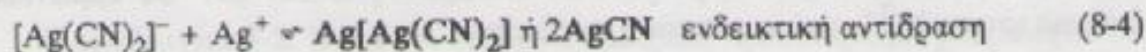
Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL α)  $Ca^{2+}$  ( $pH = 10,0$ ), β)  $Ni^{2+}$  ( $pH = 9,0$ ) 0,0500 M με EDTA 0,0500 M.



# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

## Μέθοδος Liebig

Στη μέθοδο αυτή τα ιόντα  $\text{CN}^-$  ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα ιόντων  $\text{Ag}^+$ , σύμφωνα με τις αντιδράσεις



Η εμφάνιση μόνιμου θολώματος, που οφείλεται στο σχηματισμό του ιζήματος  $\text{AgCN}$ , καθορίζει το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως. Πρέπει να αποφεύγεται η τοπική

περίσσεια τιτλοδότη, ιδίως κοντά στο ισοδύναμο σημείο, γιατί αν σχηματισθεί  $\text{AgCN}$  πριν από το τελικό σημείο, το ιζήμα διαλύεται δύσκολα. Αυτό επιτυγχάνεται με βραδεία προσθήκη του αντιδραστήριου και έντονη ανάδευση, κυρίως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου.

**Παράδειγμα 8-1.** 0,6300 g δείγματος  $\text{KCN}$  διαλύονται σε ύδωρ και ογκομετρώνται με 40,20 mL διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  0,1200 M με τη μέθοδο Liebig. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε  $\text{KCN}$ .

**Λύση.** Η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε  $\text{KCN}$  είναι ίση με

$$\begin{aligned} \% \text{ KCN} &= \frac{40,20 \text{ mL} \times 0,1200 \text{ mmol Ag}^+/\text{mL} \times 2 \text{ mmol KCN}/\text{mmol Ag}^+ \times 65,12 \text{ mg KCN}/\text{mmol}}{630,0 \text{ mg}} \\ &\times 100 = 99,7. \end{aligned}$$

## ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ $\text{Ca}^{2+}$ και ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

**Σκληρότητα νερού:** διαλυμένα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, κυρίως ανθρακικά, θειικά και χλωριούχα. Ολική σκληρότητα (σύνολο  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )

1 γαλλικός βαθμός σκληρ. ( $F^\circ$ ) =  $1 \text{ mgCaCO}_3/100 \text{ mL}$  ύδατος

Μαλακό  
<15 $F^\circ$

κανονικό  
15-25 $F^\circ$

σκληρό  
>25 $F^\circ$

Το άγνωστο διάλυμα ογκομετρείται με EDTA, δείκτη EBT σε pH 10.

Π.χ. 25,00 mL δείγμα πόσιμου νερού (αραιώνεται-ρυθμίζεται pH 10, προστίθεται δείκτης EBT...) και ογκομετρείται με 0,01M EDTA οπότε καταναλώνονται 9,50 mL EDTA. Πόση είναι η σκληρότητα.

$$\text{mmoles}_{\text{EDTA}} = \text{mmoles}_{\text{Ca+Mg}} = 0,01 \times 9,50 = 9,5 \times 10^{-2}$$

$$\text{Οπότε } \text{mmoles}_{\text{CaCO}_3} = 9,5 \times 10^{-2}$$

$$C = n/V = 9,5 \times 10^{-2} / 0,025 = 3,80 \text{ mmol/L} \quad (M_r = 100) \text{ άρα } 380 \text{ mg/L} \text{ ή } 38 F^\circ$$

Η ποσότητα του EDTA που καταναλώθηκε αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα ουσίας  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , η οποία θεωρείται ισοδύναμη με ίση ποσότητα ουσίας μόνο  $\text{Ca}^{2+}$  αφού τα 2 ιόντα είναι δισθενή.

**Σταθμική ανάλυση** είναι η αναλυτική τεχνική η οποία βασίζεται στη μέτρηση της μάζας ενός δείγματος μετά από κατάλληλη κατεργασία ή της μάζας μιας δυσδιάλυτης ενώσεως, που προκύπτει από το αναλυόμενο δείγμα με ειδική χημική διεργασία.

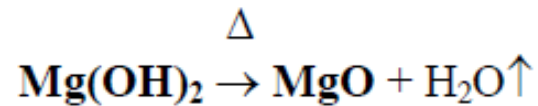
Η σταθμική ανάλυση περιλαμβάνει μεθόδους προσδιορισμού με σχηματισμό αερίου και με σχηματισμό ιζήματος.

Τα σπουδαιότερα στάδια μιας σταθμικής αναλύσεως είναι:

1. Δειγματοληψία, πιθανή ξήρανση και ζύγιση
2. Διαλυτοποίηση του δείγματος που ζυγίσθηκε.
3. Ρύθμιση των συνθηκών, π.χ. pH, μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως, δέσμευση παρεμποδιζόντων ιόντων με προσθήκη καλυπτικών αντιδραστηρίων.
4. Προσθήκη αντιδραστηρίου καταβυθίσεως και σχηματισμός ιζήματος.
5. Διήθηση του ιζήματος.
6. Έκπλυση του ιζήματος,
7. Ξήρανση του ιζήματος για απομάκρυνση της υγρασίας και ενδεχομένως πύρωση αυτού, για να μετατραπεί σε κατάλληλο προς ζύγιση προϊόν, το οποίο τελικά ζυγίζεται.
8. Υπολογισμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του δείγματος σε κάποιο συστατικό.

## Προσδιορισμός ύδατος

Το ύδωρ μπορεί να υπάρχει σε χημικές ενώσεις ή άλλα δείγματα ως απαραίτητο ή μη απαραίτητο. Το απαραίτητο ή χημικώς ενωμένο ύδωρ μπορεί να είναι κρυσταλλικό (π.χ.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ή ύδωρ συντάξεως. Ύδωρ συντάξεως είναι τα μόρια ύδατος τα οποία υπάρχουν στο μόριο μιας ενώσεως και εμφανίζονται με κάποια διεργασία, όπως είναι η θέρμανση



### **Έμμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού ύδατος**

Μια προζυγισμένη ποσότητα στερεού δείγματος θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε να εκδιωχθεί το ύδωρ, το οποίο υπολογίζεται από τη μείωση της μάζας. Άλλες μέθοδοι απομακρύνσεως του ύδατος, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτόνομα ή μαζί με τη θέρμανση, είναι η εφαρμογή κενού και η ξήρανση με διάφορες υγροσκοπικές ουσίες.

## **Άμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού ύδατος**

Οι περισσότερο συνηθισμένες άμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού ύδατος είναι:

α) Το δείγμα θερμαίνεται και οι ατμοί ύδατος διαβιβάζονται σε υοειδή σωλήνα, ο οποίος περιέχει μια υγροσκοπική ουσία, π.χ.  $P_2O_5$ ,  $CaCl_2$ . Το ύδωρ υπολογίζεται από την αύξηση του βάρους του υοειδούς σωλήνα.

β) Μία ημιεμπειρική μέθοδος για ορυκτά βασίζεται στη μέτρηση του όγκου του ακετυλενίου, το οποίο προκύπτει από την ανάμειξη του δείγματος με ανθρακασβέστιο.

γ) Το ύδωρ υγρού δείγματος μπορεί να υπολογισθεί από τη μεταβολή κάποιας ηλεκτρικής ιδιότητας του υγρού, π.χ. αγωγιμότητα, διηλεκτρική σταθερά.

δ) **Μέθοδος Karl Fischer**

Η εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός δείγματος στο προσδιοριζόμενο συστατικό A, μετά από ζύγιση της ουσίας B, υπολογίζεται από τη σχέση

$$A = \frac{I \times \Sigma}{\Delta} \times 100\%$$

όπου I και  $\delta$  είναι τα βάρη σε γραμμάρια της τελικά ζυγιζόμενης ουσίας B (δηλαδή του ιζήματος ή του προϊόντος μετατροπής του) και του δείγματος, αντίστοιχα, ενώ  $\Sigma$  είναι ο συντελεστής μετατροπής του B σε A.

$$\Sigma = \frac{\alpha \times \text{μοριακό βάρος ουσίας A}}{\beta \times \text{μοριακό βάρος ουσίας B}}$$

Π.χ. στο σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου με τη μορφή οξειδίου του σιδήρου,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ο συντελεστής μετατροπής ισούται με

$$\Sigma = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_4} = \frac{2 \times 55,847}{159,692}$$

**Παράδειγμα 10.1.** Να υπολογισθούν οι συντελεστές μετατροπής για τις μετατροπές: α)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  σε  $\text{Fe}$ , β)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  σε  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , γ)  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  σε  $\text{MgO}$ , δ) ουρίας σε αμμωνία.

$$\text{Λύση: } \alpha) \Sigma = \frac{3\text{Fe}}{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{3 \times 55,845}{231,529} = \mathbf{0,7236}$$

$$\beta) \Sigma = \frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 231,539}{3 \times 159,692} = \mathbf{0,9666}$$

$$\gamma) \Sigma = \frac{2\text{MgO}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{2 \times 40,304}{222,553} = \mathbf{0,362}$$

$$\delta) \Sigma = \frac{2\text{NH}_3}{\text{NH}_2\text{CONH}_2} = \frac{2 \times 17,031}{60,056} = \mathbf{0,5672}$$

**Παράδειγμα 10.2.** 0,9059 g ορυκτού διαλύονται σε υδροχλωρικό οξύ και ο σίδηρος προσδιορίζεται σταθμικά με τη μέθοδο της αμμωνίας. Αν το βάρος του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  που ζυγίζεται τελικά είναι 0,4015 g, να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορυκτού σε  $\text{Fe}$ .

**Λύση:** Από την εξίσωση (10-1) και το συντελεστή μετατροπής προκύπτει ότι

$$\% \text{Fe} = \frac{0,40125 \text{ g} \times 0,6994}{0,9059 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{31,00}$$

**Παράδειγμα 10.3.** Ποιο βάρος δείγματος πρέπει να παρθεί για ανάλυση, ώστε κάθε 10,0 mg ιζήματος  $\text{BaSO}_4$  να αντιπροσωπεύουν 1,000% βαρίου στο δείγμα;

**Λύση.** Αντικαθιστώντας τα δεδομένα στη σχέση (10.1.) έχουμε

$$1,000 \% \text{ Ba} = \frac{10,0 \text{ mg BaSO}_4 \times \frac{137,34 \text{ mg Ba}}{233,40 \text{ mg BaSO}_4}}{\Delta} \times 100$$

ή  $\Delta = \mathbf{588}$  mg δείγματος .



**Παράδειγμα 3-3.** 0,8552 g ορείχαλκου υφίστανται κατεργασία με  $\text{HNO}_3$  8 M και μετά τη διήθηση και πύρωση του ιζήματος λαμβάνονται 0,0632 g  $\text{SnO}_2$ . Στο μισό του διηθήματος προσδιορίζεται ο ψευδάργυρος με καταβύθιση ( $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και πύρωση, οπότε λαμβάνονται 0,2231 g  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ενώ στο άλλο μισό του διηθήματος προσδιορίζεται ο χαλκός ως  $\text{CuSCN}$ , οπότε λαμβάνονται 0,5874 g ιζήματος. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορείχαλκου σε κασσίτερο, ψευδάργυρο και χαλκό.

**Λύση.** Ο συντελεστής μετατροπής του  $\text{SnO}_2$  σε Sn ισούται με  $118,69/150,69 = 0,7876$ . Άρα υπάρχουν στο ίζημα  $0,0632 \times 0,7876 = 0,0498$  g Sn. Επειδή αυτή η ποσότητα του κασσιτέρου βρίσκεται σε 0,8552 g δείγματος, η εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορείχαλκου σε Sn είναι

$$\frac{0,0498}{0,8552} \times 100 = 5,82\% \text{ Sn}$$

ή συνοπτικά

$$\frac{0,0632 \text{ g SnO}_2 \times \frac{118,69 \text{ g Sn}}{150,69 \text{ g SnO}_2}}{0,8552 \text{ g δείγματος}} \times 100 = 5,82\% \text{ Sn}$$

Επειδή χρησιμοποιήθηκε το μισό του δείγματος για τον προσδιορισμό του Zn, έχουμε

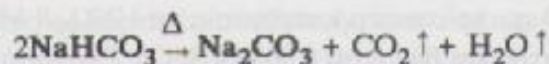


$$\frac{0,2231 \text{ g Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 2 \times \frac{2 \times 65,37 \text{ g Zn}}{304,68 \text{ g Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{0,8552 \text{ g δείγματος}} \times 100 = 22,39\% \text{ Zn}$$

Επειδή χρησιμοποιήθηκε το μισό του δείγματος για τον προσδιορισμό του Cu, έχουμε

$$\frac{0,5874 \times 2 \times 0,5225}{0,8552} \times 100 = 71,78 \text{ g Cu.}$$

**Παράδειγμα 3-4.** Σε υψηλές θερμοκρασίες το  $\text{NaHCO}_3$  μετατρέπεται ποσοτικά σε  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , σύμφωνα με την αντίδραση



Μετά την πύρωση 0,4827 g δείγματος ακάθαρτου  $\text{NaHCO}_3$  απέμεινε υπόλειμμα 0,3189 g. Αν οι προσμείξεις του δείγματος δεν είναι πτητικές στη θερμοκρασία της πύρωσης, να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε  $\text{NaHCO}_3$ .

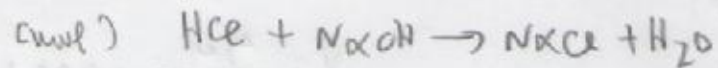
**Λύση.** Η ελάττωση του βάρους οφείλεται στην εκδίωξη του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{H}_2\text{O}$ . Επειδή  $2 \text{ mol NaHCO}_3 \equiv 1 \text{ mol CO}_2 + 1 \text{ mol H}_2\text{O}$ , έχουμε

$$\begin{aligned} \% \text{ NaHCO}_3 &= \frac{\text{g}(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times \frac{2\text{NaHCO}_3}{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}}{\text{g δείγματος}} \times 100 = \\ &= \frac{(0,4827 - 0,3189) \times \frac{2 \times 84,01}{44,01 + 18,015}}{0,4827} \times 100 = 91,92. \end{aligned}$$

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Παράδειγμα 5-6. 50,00 mL διαλύματος α)  $\text{HCl}$  0,2000 M, β)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2000 M, ογκομετρούνται με διάλυμα  $\text{NaOH}$  0,2000 M, παρουσία δείκτη πορτοκαλόχρου του μεθυλίου. Εάν η προσθήκη του  $\text{NaOH}$  περατώθει, όταν το pH του διαλύματος είναι 4,00, πόσο είναι το % καθορισμένο σφάλμα ογκομετρήσεως σε κάθε περίπτωση;

• Στο ισοδυναμικό σημείο (θεωρ.)



0,01	0,01	0,01
0,01	0,01	0,01
-	-	0,01

PH=7.

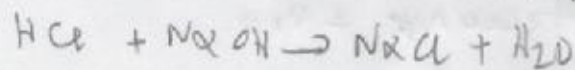
$$\text{Αρχ } n_{\text{NaOH}} = 0,01 \Rightarrow$$

$$C \cdot V = 0,01 \Rightarrow$$

$$0,2 \cdot V = 0,01 \Rightarrow$$

$$V = 0,05 \text{ L} \rightarrow 50 \text{ mL.}$$

• PH=4 πριν το ισοδ. (πλεον)



0,01	0,2V'	0,2V'
0,2V'	0,2V'	0,2V'
0,01 - 0,2V'	0	0,2V'

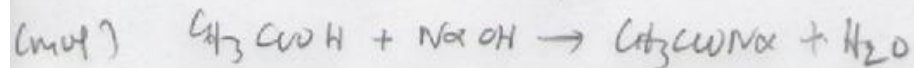
$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,01 - 0,2V'}{0,05 + V'}$$

$$[\text{PH} = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-4}]$$

$$\frac{0,01 - 0,2V'}{0,05 + V'} = 10^{-4} \Rightarrow V' = 0,04995 \text{ L} \rightarrow V' = 49,95 \text{ L}$$

$$\text{Αρχ } \% \text{ σφ} : \frac{V_n - V_0}{V_0} \cdot 100 = \frac{49,95 - 50,00}{50,00} \cdot 100 = -0,10\%$$

B)  $\Sigma_{\text{O}} 100\text{g}$ . (0,5 M)



0,01	0,01	
0,01	0,01	0,01
0	0	0,01
		pH > 7

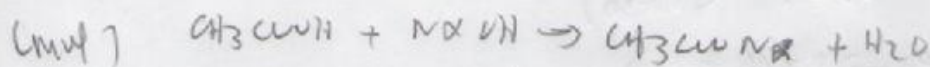
$n_{\text{NaOH}} = 0,01 \Rightarrow$

$C \cdot V = 0,01 \Rightarrow$

$V = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ L}$

50 mL

pH = 4  $\rightarrow$  7 p1V tu 100g. (0,1 M)



0,01	0,2V'	
0,2V'	0,2V'	0,2V'
0,01 - 0,2V'	0	0,2V'

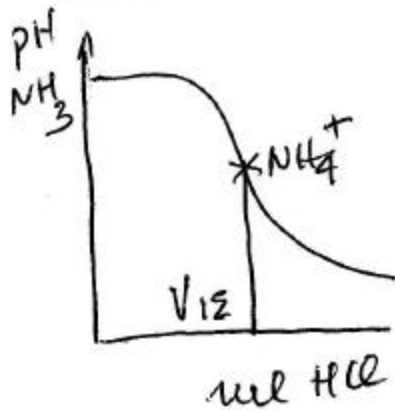
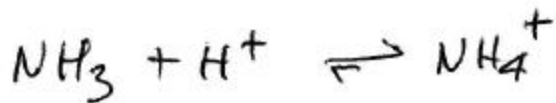
$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \Rightarrow 4 = 4,744 + \log \frac{0,2V'}{0,01 - 0,2V'} \Rightarrow$

$\Rightarrow \dots \Rightarrow V' = 7,64 \text{ mL}$

$\% \text{ o} \phi = \frac{7,64 - 50,00}{50,00} = -84,7 \%$

5-8. 40,00 mL διαλύματος  $\text{NH}_3$  0,1000 M ογκομετρούνται με διάλυμα  $\text{HCl}$  0,1000 M. Ποιο θα είναι το σφάλμα ογκομετήσεως, εάν ως δείκτης χρησιμοποιηθεί α) φαινολοφθαλείνη (αποχρωματισμός σε pH 8), και β) πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (χρωματική αλλαγή σε pH 4,0); Ποιο συμπέρασμα εξάγεται για την καταλληλότητα της φαινολοφθαλείνης και του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου ως δεικτών, για την ογκομέτρηση της  $\text{NH}_3$  με  $\text{HCl}$ ;

5-8



$$40,00 \text{ ml} \times 0,1000 \text{ M} = 4,000 \text{ mmol NH}_3$$

Αντιδρώντας 40,00 ml HCl 0,1000 M

$$[\text{H}^+]_{1/2} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot 0,05000} = 5,27 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 5,28$$

α) Δείκτος φαινολογικής (αποφ. pH 8) (Φ)

Η σημειούμενη πληθύνεται πριν το 1/2, οπότε

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 6,100 = 4,745 + \log \frac{0,1000 \cdot V_{\text{HCl}}}{4,000 - 0,1000 V_{\text{HCl}}}$$

Από τη λύση της εξίσωσης:

$$V_{\text{HCl}} = 37,89 \text{ ml}$$

$$\% \text{ σφάλμα} = \frac{37,89 - 40,00}{40,00} \times 100 = -5,27\%$$



β) Δείκτες Ποσότητας έχουν τον μεθυσίον (π.μ)  
(φρΗ 4,00)

Η οφιοκίερεση η κερώνερα μετὰ το 1ε, οπόρε

$$1,0 \times 10^{-4} = \frac{0,1000 \cdot V_{HCl} - 4,0000}{40,00 + V_{HCl}} \Rightarrow$$

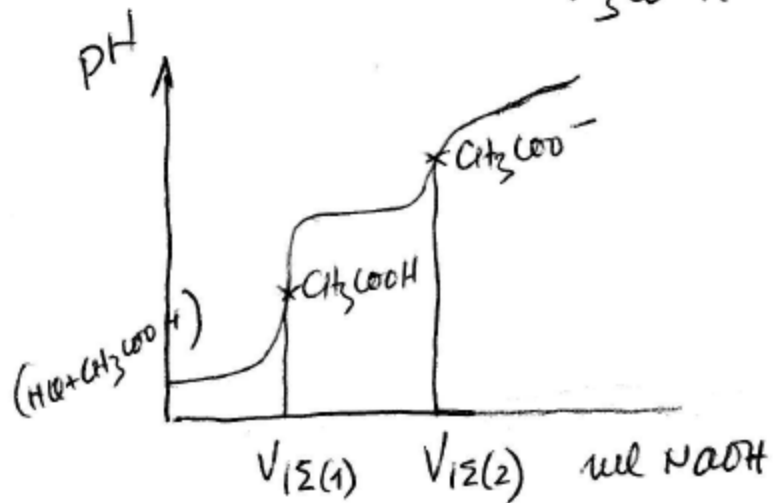
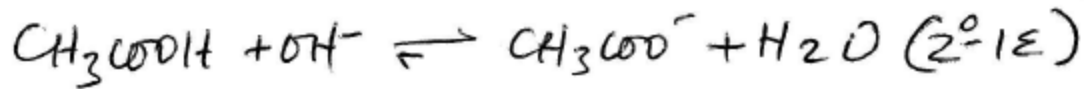
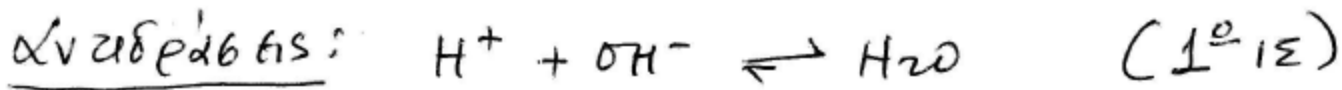
$$V_{HCl} = 40,08 \text{ ml}$$

$$\%_{69} = \frac{40,08 - 40,00}{40,00} \times 100 = 0,20\%$$

π.μ. είναι ο κερώνερα ποσος δείκτες.

Παράδειγμα 5-7. 50,00 mL HCl 0,1000 M - CH<sub>3</sub>COOH 0,0800 M ογκομετρού-  
νται με διάλυμα NaOH 0,2000 M. Είναι κατάλληλοι ως δείκτες η ηλιανθίνη (χρωματική  
αλλαγή σε pH 4,0) και η φαινολοφθαλεΐνη (χρωματική αλλαγή σε pH 8,0);





$$V_{1E(1)} = \frac{50,00 \times 0,1000}{0,2000} = 25,00 \text{ ml}$$

$$V_{1E(2)} = 25,00 + \frac{50,00 \times 0,0800}{0,2000} = 45,00 \text{ ml}$$

$$1E(1) \ C_{CH_3COOH(1E1)} = \frac{50,00 \times 0,0800}{(50,00 + 25,00)} = 0,0533 \text{ M}$$

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,0533} = 9,79 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH}_{1E(1)} = \underline{\underline{3,01}}$$

$$1E(2) \ C_{CH_3COO^-} = \frac{50,00 \times 0,0800}{(50,00 + 45,00)} = 0,0421 \text{ M}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,0421} = 4,84 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5,32 \Rightarrow \text{pH} = \underline{\underline{8,68}}$$

ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΛΙΑΘΙΝΗ (pH 4,00) ⇒ ΤΕΛΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ ΜΕΤΑ ΤΟ 1<sup>ο</sup>

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_{CH_3COOH}} = \frac{[CH_3COO^-]}{0,0533} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = 0,1525, \text{ οπότε}$$

έχουν συνολικά:  $0,1525 \times 0,0533 \times 75,00 = 0,6096 \text{ mmol } CH_3COOH$

$$\% \text{ βρ. (HCl)} = \frac{0,6096}{50,00 \times 0,11000} \times 100 = +12,19\%$$

$$\% \text{ βρ. (CH}_3\text{COOH)} = \frac{-0,6096}{50,00 \times 0,0800} \times 100 = -15,24\%$$

ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΟΦΘΑΛΚΙΝΗ

$$V_{\text{ml}}(NaOH) \times 0,2000 \text{ mmol/ml} = (4,84 \times 10^{-6} - 1,00 \times 10^{-6}) \text{ mmol/ml} \times 95,00 \text{ ml}$$

⇒  $V = 0,002 \text{ ml} \Rightarrow 2^{\text{o}}$  ΤΕΛΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ  $\approx 2^{\text{o}}$  1<sup>ο</sup>

VEE<sub>1</sub> = 25 ml

VEE<sub>2</sub> = 45 ml

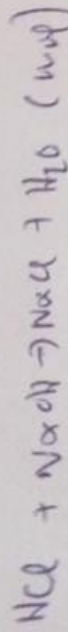
PN = 3,01

PN = 8,68

K<sub>α</sub> = 1,8 · 10<sup>-5</sup>

Γ<sub>1α</sub> pH = 4 fixa α<sub>1</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> TO HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (CO<sub>2</sub>) K<sub>α</sub> n<sub>1</sub> V<sub>1</sub> n<sub>2</sub> V<sub>2</sub>  
C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H

D<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>



α<sub>1</sub> x 5 · 10<sup>-4</sup>

α<sub>2</sub> x 4 · 10<sup>-3</sup>



α<sub>2</sub> γ 5 · 10<sup>-4</sup> 5 · 10<sup>-4</sup>

α<sub>1</sub> γ w w

γ<sub>1</sub> β 0 5 · 10<sup>-4</sup>

γ<sub>2</sub> β 4 · 10<sup>-3</sup> - w 0 w

Γ<sub>1α</sub> pH = 4 fixa K<sub>α</sub>  $\frac{S_{10}^{-7}}{V}$  M

CH<sub>3</sub>COOH / C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H

$\frac{4 \cdot 10^{-3} - w}{V} = \frac{w}{V}$

K<sub>α</sub> =  $\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{w \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3} - w} \Rightarrow 0,18 = \frac{w}{4 \cdot 10^{-3} - w} \Rightarrow$

w = 0,6096 · 10<sup>-3</sup> mol

Α<sub>1</sub> α fixa α<sub>1</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> TO α<sub>2</sub> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (CO<sub>2</sub>) K<sub>α</sub> n<sub>1</sub> V<sub>1</sub> n<sub>2</sub> V<sub>2</sub>

Γ<sub>1α</sub> TO HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> TO α<sub>2</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fixa TO n<sub>1</sub> V<sub>1</sub> α<sub>1</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> TO n<sub>2</sub> V<sub>2</sub> C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H

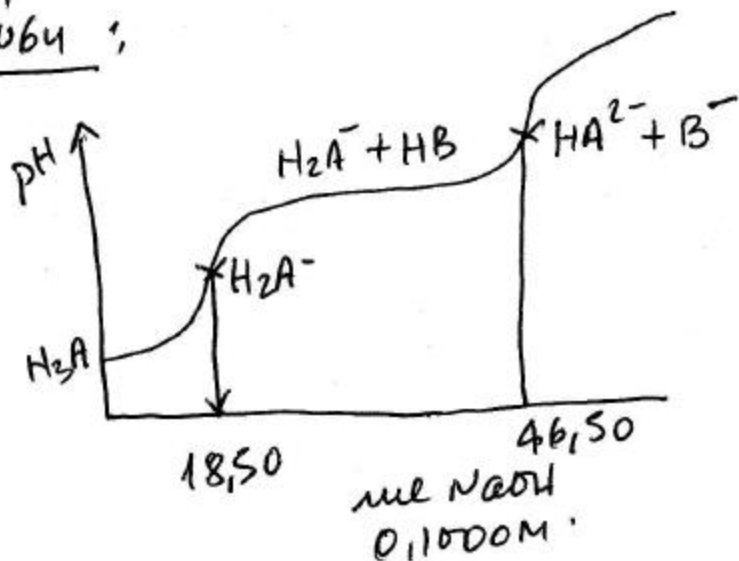
γ, α<sub>2</sub> =  $\frac{0,6096}{50 \cdot 0,1} \cdot 100 = +12,19\%$   
mmol HCl

Γ<sub>1α</sub> TO C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H TO α<sub>1</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fixa TO 0,6096 mmol C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H  
fixa TO HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> TO α<sub>2</sub> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fixa TO HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> Δn<sub>1</sub> - 0,6096 mmol

γ, α<sub>1</sub> =  $\frac{-0,6096}{50 \cdot 0,08} \cdot 100 = -15,24\%$   
mmol C<sub>1</sub> H<sub>3</sub> CO<sub>3</sub> H

5-9. Κατά την ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος X, που περιέχει τα οξέα  $H_3A$  (μοριακό βάρος 98,00,  $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 1 \times 10^{-12}$ ) και HB (μοριακό βάρος 52,46,  $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$ ) με διάλυμα NaOH 0,2000 N, λαμβάνεται καμπύλη ογκομετρήσεως με δύο ισοδύναμα σημεία, σε όγκους 18,50 mL και 46,50 mL. Πόσα γραμμάρια από κάθε οξύ υπάρχουν σε ένα λίτρο διαλύματος X:

Лобч ;



$$\text{mmol } H_3A = 18,50 \times 0,2000 = 3,70 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol } HB = (46,50 - 2 \times 18,50) \times 0,2000 = 1,90 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} g H_3A / L &= \frac{3,70 \text{ mmol}}{25,00 \text{ ml}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{L} \times 98,00 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \times 10^{-3} \frac{g}{\text{mg}} = \\ &= \underline{\underline{14,51 g}} \end{aligned}$$

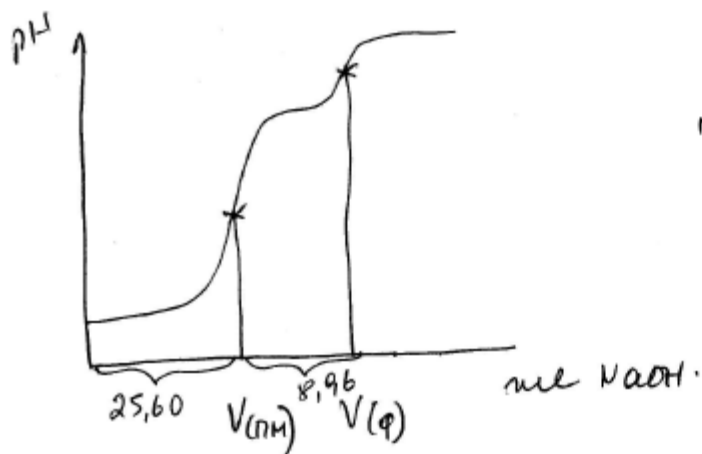
$$g HB / L = \frac{1,90 \text{ mmol}}{25,00 \text{ ml}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{L} \times 52,46 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \times 10^{-3} \frac{g}{\text{mg}} = \underline{\underline{3,987 g}}$$

5-19. 50,00 mL διαλύματος Α, που περιέχει  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , απαιτούν 25,60 mL διαλύματος  $\text{NaOH}$  0,2500 M για την ογκομέτρηση παρουσία δείκτη πορτοκαλόχρου του μεθυλίου και άλλα 8,96 mL βάσεως για την περαιτέρω ογκομέτρηση παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεινης. Να υπολογισθούν οι μοριακότητες του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και του  $\text{H}_3\text{PO}_4$  στο διάλυμα Α.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $K_1 = 1,0 \times 10^2$ ,  $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$ ,  $K_1/K_2 = 8,3 \times 10^3 < 10^4$ ,  
 οπότε ανατηρείται  $\Delta 120\Delta$ . ΞΗΜΗΟ για το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:  $K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,0 \times 10^{-12}$

Το H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ευνογυοτ. με το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για να προωτο ορωτο  
 $(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O})$ ,  $\frac{K_2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)} < 10^4$



Ερω, X mmol/ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 Y mmol/ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{ΠΜ}} &= \frac{50,00 \cdot 2X + 50 \cdot Y}{0,2500} = 25,60 \text{ ml} \\ V_{\Phi} &= \frac{50,00 \cdot Y}{0,2500} = 8,96 \text{ ml} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} X &= 0,04160 \text{ mmol/ml} \\ Y &= 0,04480 \text{ mmol/ml} \end{aligned}$$

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04160$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,04480$$

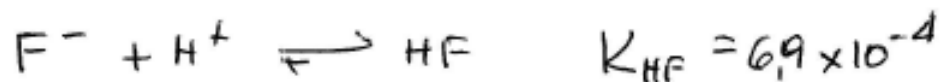
5-24. Να υπολογισθεί το pH στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως διαλύματος NaF 0,0750 M με διάλυμα HClO<sub>4</sub> 0,1500 M.



5-24

Να υπολογιστεί το pH 670 ΙΣ με ογκομ. διαλύτηδες

NaF 0,0750M με διαλύτη & HClO<sub>4</sub> 0,1500M



$$V_{NaF} \cdot 0,0750 = V_{HClO_4} \cdot 0,1500 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{HClO_4} = 0,5 V_{NaF}$$

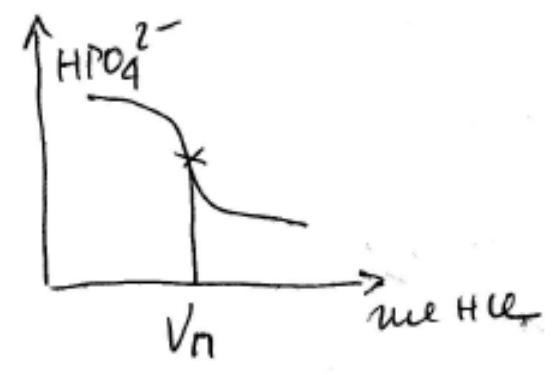
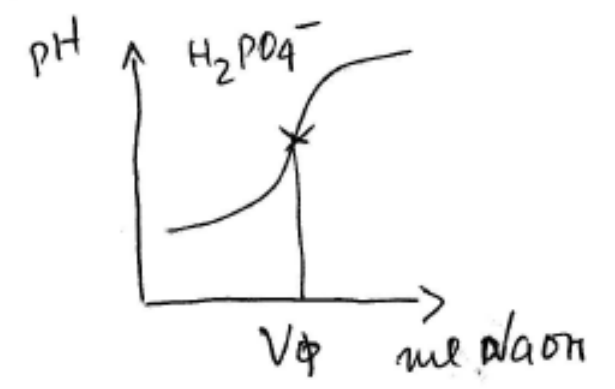
$$C_{HF}(ΙΣ) = \frac{V_{NaF} \cdot 0,0750}{V_{NaF} + 0,5 V_{NaF}} = 0,0500M$$

$$[H^+] = \sqrt{6,9 \times 10^{-4} \cdot 0,0500} = 5,87 \times 10^{-3} M \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \underline{\underline{2,23}}$$

5-26. Διάλυμα Α περιέχει δύο φωσφορικά άλατα του καλίου και έχει pH περίπου 7. 25,00 mL διαλύματος Α απαιτούν 32,80 mL βάσεως 0,1500 N για την ογκομέτρηση παρουσία δείκτη φαινολφθαλείνης και 30,00 mL οξέος 0,1030 N για την ογκομέτρηση παρουσία δείκτη πορτοκαλόχρου του μεθυλίου. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος σε καθένα από τα φωσφορικά άλατα και το pH του.

S-26 Διάλυμα A, pH ~ 7, ονομάζεται  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$



$$\text{mmol } \text{H}_2\text{PO}_4^- = 32,80 \times 0,1500 = 4,920$$

$$\text{mmol } \text{HPO}_4^{2-} = 30,00 \times 0,1030 = 3,090$$

$$\% \text{KH}_2\text{PO}_4 = \frac{4,920 \text{ mmol} \times 136,07 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{25,00 \text{ mg} \times 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mg}}} \times 100 = 2,68\%$$

$$\% \text{K}_2\text{HPO}_4 = \frac{3,09 \times 174,17}{25,00 \times 10^3} \times 100 = 2,15\%$$

2,9750 g μείγματος που αποτελείται μόνο από  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{AlCl}_3$  διαλυτοποιούνται, προστίθεται αμμωνία και μετά από διήθηση και πύρωση του στερεού προκύπτουν 1,3100 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Να υπολογιστεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του μίγματος σε Fe και Al. (ΑΒ: Fe=55,85; Al- 26,98; O: 16,00; Cl: 35,45)

667w  $x$  g  $FeCl_3$  dan  $(2,9750 - x)$  g  $AlCl_3$

$$x \cdot \frac{Fe_2O_3}{2 FeCl_3} + (2,9750 - x) \cdot \frac{Al_2O_3}{2 AlCl_3} = 1,3100$$

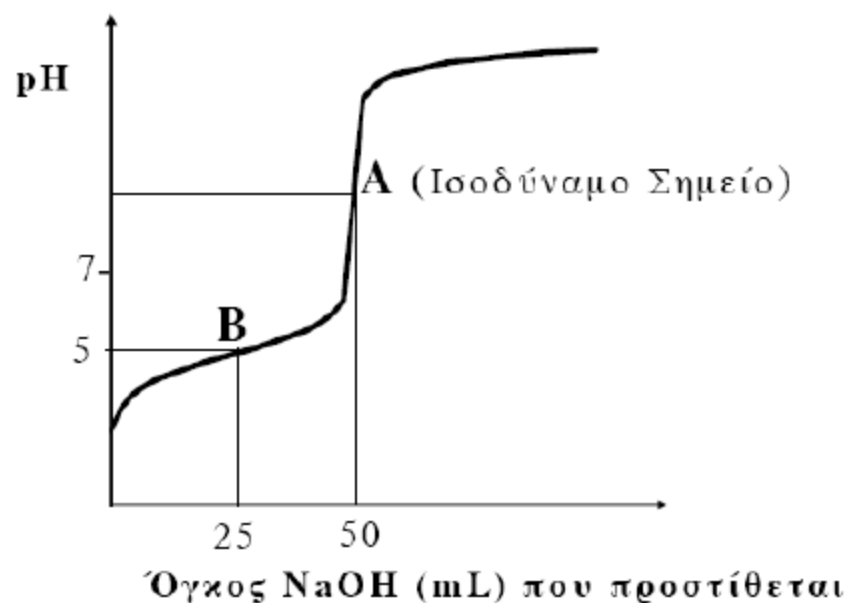
$$\Rightarrow x = 1,5683 \text{ (g) } FeCl_3 \text{ dan } 1,4067 \text{ (g) } AlCl_3$$

$$\% Fe = \frac{1,5683 \times \frac{Fe}{FeCl_3}}{2,9750} \times 100 = 18,02\%$$

$$\% Al = \frac{1,4067 \times \frac{Al}{AlCl_3}}{2,9750} \times 100 = 9,57\%$$

13) Υδατικό διάλυμα Δ1 περιέχει ασθενές οξύ HA. 50mL του διαλύματος Δ1 ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα Δ2 NaOH συγκέντρωσης 0,2M.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται η καμπύλη της ογκομέτρησης:



Για την πλήρη εξουδετέρωση του HA απαιτούνται 50 mL του διαλύματος Δ2.

α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του οξέος HA στο διάλυμα Δ1.

β) Στο σημείο B της καμπύλης ογκομέτρησης έχουν προστεθεί 25mL του προτύπου διαλύματος Δ2 και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι 5. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού  $K_a$  του οξέος HA το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

Δίνεται  $K_w = 10^{-14}$ .

Υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HB όγκου 60 mL (διάλυμα Y<sub>5</sub>) ογκομετρείται με διάλυμα NaOH 0,1M Y<sub>2</sub>. Βρίσκουμε πειραματικά ότι, όταν προσθέσουμε 20 mL διαλύματος Y<sub>2</sub> στο διάλυμα Y<sub>5</sub>, προκύπτει διάλυμα με pH=4, ενώ, όταν προσθέσουμε 50 mL διαλύματος Y<sub>2</sub> στο διάλυμα Y<sub>5</sub>, προκύπτει διάλυμα με pH=5.

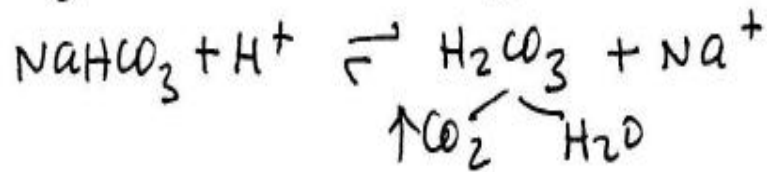
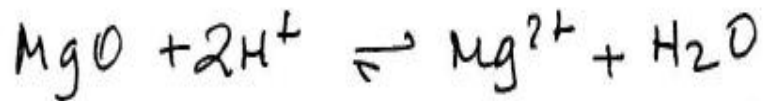
Να βρεθούν:

α) η σταθερά ιοντισμού  $K_a$  του οξέος HB

β) το pH στο ισοδύναμο σημείο της πιο πάνω ογκομέτρησης.

0,2184 g φαρμακευτικού σκευάσματος, που περιέχει  $MgO$ ,  $NaHCO_3$  και αδρανείς ύλες, διαλύονται σε 20,00 mL διαλύματος  $HCl$  0,5000 M, το διάλυμα ζέεται για την απομάκρυνση του  $CO_2$  και η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με 30,00 mL πρότυπου διαλύματος  $NaOH$  0,2000 M, παρουσία δείκτη ηλιανθίνης. Άλλα 0,1092 g δείγματος διαλύονται σε περίσσεια  $HCl$ , το pH ρυθμίζεται σε 10,00 με ρυθμιστικό διάλυμα  $NH_3 - NH_4Cl$  και το διάλυμα ογκομετρείται με 25,00 mL διαλύματος  $EDTA$  0,02000 M παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T. Να υπολογισθεί η % περιεκτικότητα του δείγματος σε  $MgO$ ,  $NaHCO_3$  και αδρανείς ύλες (ΑΒ:  $Mg = 24,30$ )





$$x = \text{MgO (mg)} = 40,3$$

$$y = \text{NaHCO}_3 \text{ (mg)} = 168,2$$

$$\% \text{MgO} = \frac{40,3}{218,4} \times 100 = 18,45\%$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{168,2}{218,4} \times 100 = 77,01\% \quad \% \text{адр.} = 4,54\%$$

Есть  $x$  мг MgO и  $y$  мг NaHCO<sub>3</sub>

$$(20,0 \times 0,500 - 30,0 \times 0,200) \text{ мекг НС} =$$

$$= \frac{x}{40,3/2} + \frac{y}{84,0}$$

$$25,0 \times 0,0200 = \frac{x/40,3}{0,2184} \cdot 0,1092$$

0,4522 g μίγματος NaCl και NaBr διαλ. σε H<sub>2</sub>O και οξεία.  
με 39,37 ml AgNO<sub>3</sub> 0,1270 M. Na υπολογ. %  
παρατηρούμετα του μίγματος σε NaCl και NaBr  
(MW NaCl = 58,50 , MW NaBr = 102,9 )

'E67w x mg NaCl ,

$$39,37 \text{ ml} \times 0,1270 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} = \frac{x \text{ mg}}{58,5 \frac{\text{mg}}{\text{meq}}} + \frac{(452,2 - x) \text{ mg}}{102,9 \frac{\text{mg}}{\text{meq}}} \Rightarrow$$

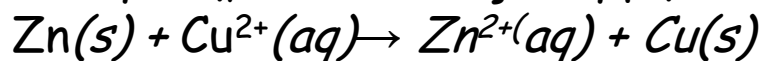
$$\Rightarrow x = 82,34 \text{ mg (NaCl)} \quad \text{uda} \quad (452,2 - 82,34) = 369,86 \text{ mg NaBr}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{82,34}{452,2} \times 100 = \underline{18,20}$$

$$\% \text{ NaBr} = \frac{369,86}{452,2} \times 100 = \underline{81,79}$$

## Γαλβανικά στοιχεία

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μεταφορά ηλεκτρονίων και γίνεται όταν έλθουν σε επαφή τα αντιδρώντα σώματα. Π.χ. αν βυθίσουμε ένα φύλλο Zn (τσίνγκος) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει  $\text{Cu}^{2+}$  π.χ.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (γαλαζόπετρα), τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  του διαλύματος έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό Zn και γίνεται η αυθόρμητη αντίδραση, που είναι εξώθερμη:

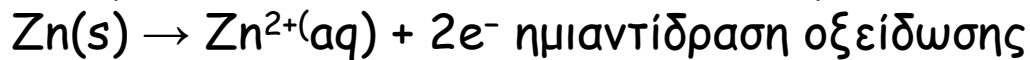


Η ενέργεια που ελευθερώνεται υπό τη μορφή θερμότητας «πάει χαμένη». Πως θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δηλαδή, να τη μετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια

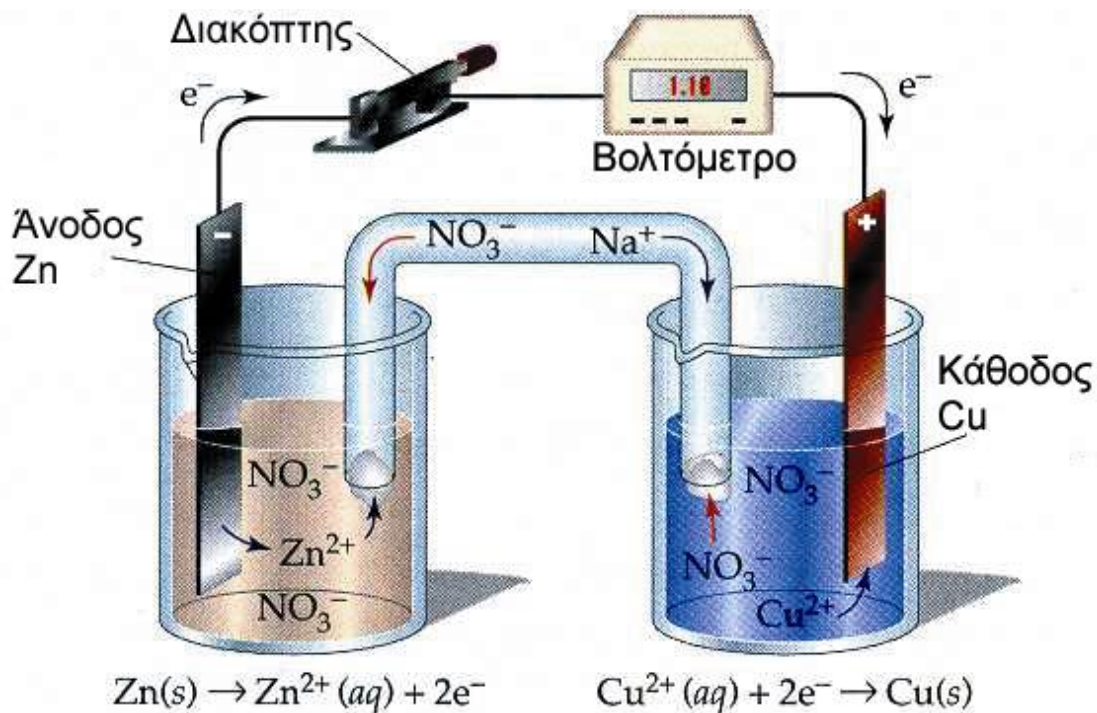


Φύλλο Zn βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει  $\text{Cu}^{2+}$ . Τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού Zn καθώς και στον πυθμένα του δοχείου. Το διάλυμα αρχίζει να αποχρωματίζεται.

Αν φροντίσουμε οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις να γίνουν χωριστά,

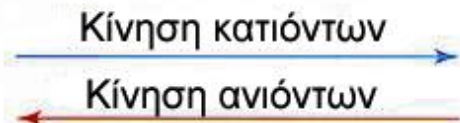


Τότε παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα  $\text{Zn}^{2+}$ , όπου εμβαπτίζεται έλασμα Zn (ημιστοιχείο Zn /  $\text{Zn}^{2+}$ ) και το άλλο  $\text{Cu}^{2+}$  με μεταλλικό Cu (ημιστοιχείο Cu /  $\text{Cu}^{2+}$ ). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα  $\text{KNO}_3$  ή  $\text{KCl}$  ή  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ή  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος).



## Στοιχείο Daniell

*Άνοδος (-): οξείδωση*  
*Κάθοδος (+): αναγωγή*



## Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου (ΗΕΔ)

Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου, ονομάζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Το δυναμικό του στοιχείου συμβολίζεται με  $\Delta E$ . Το **πρότυπο δυναμικό** του στοιχείου,  $\Delta E^\circ$ , αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση. (Θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  και πίεση  $1\text{ atm}$  και για διαλύματα η συγκέντρωση  $c = 1\text{ M}$ .)

**Αν  $\Delta E^\circ > 0$ , τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά**

**Αν  $\Delta E^\circ < 0$ , τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα αριστερά**

**Αν  $\Delta E^\circ = 0$ , τότε το σύστημα είναι σε ισορροπία**

Αν γνωρίζουμε τα πρότυπα δυναμικά των δύο ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, τότε το κανονικό δυναμικό του στοιχείου υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

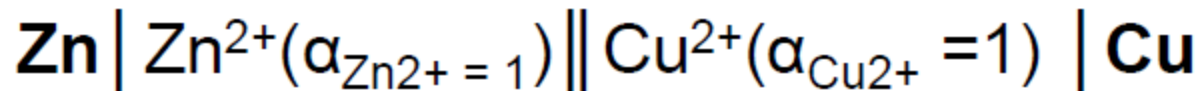
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξείδωσης}} + E^\circ_{\text{αναγωγής}}$$

Εάν ληφθεί υπόψη και το δυναμικό του υγρού συνδέσμου,  $E_j$ , η ακριβέστερη σχέση

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξείδωσης}} + E^\circ_{\text{αναγωγής}} + E_j$$

$$\text{Ή } E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{κ}} - E_{\text{α}} \text{ και } E_{\text{κ}} - E_{\text{α}} + E_j$$

## Διαγραμματικός Συμβολισμός Γαλβανικών Στοιχείων



αριστερό  
ηλεκτρόδιο

(-)

Άνοδος (οξειδωση)

δεξιό  
ηλεκτρόδιο

(+)

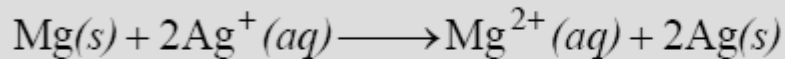
Κάθοδος (αναγωγή)

- Απλή κάθετη γραμμή (|): συμβολίζει διαχωριστική επιφάνεια (διεπιφάνεια) δύο φάσεων, στην οποία αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού
- Διπλή κάθετη γραμμή (||): συμβολίζει επιφάνεια μεταξύ δύο διαλυμάτων, στην οποία αναπτύσσεται παράσιτο δυναμικό (δυναμικό διαχύσεως ή δυναμικό υγρού συνδέσμου)

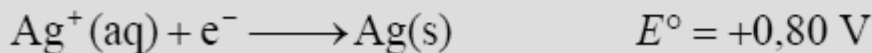
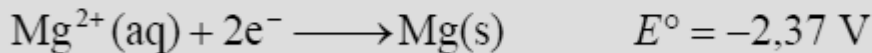
- Η τιμή του  $E^{\circ}$  εξαρτάται από θερμοκρασία
- Είναι ανεξάρτητη από αριθμό σωματιδίων που λαμβάνουν μέρος (ανεξάρτητη συντελεστών ημιαντίδρασης)



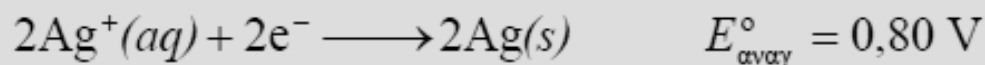
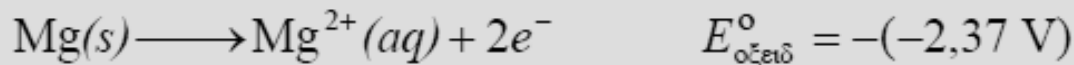
Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό  $\Delta E^{\circ}$  του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση:



αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:



Χωρίζουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής με βάση την οποία λειτουργεί το γαλβανικό στοιχείο σε δύο ημιαντιδράσεις:

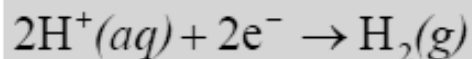


$$\text{και} \quad \Delta E^{\circ} = E_{\text{οξειδ}}^{\circ} + E_{\text{αναγ}}^{\circ} = 2,37 \text{ V} + 0,80 \text{ V} = 3,17 \text{ V}$$



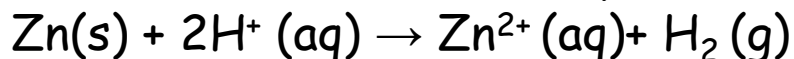
Για να μετρηθεί λοιπόν το δυναμικό μιας ημιαντίδρασης πρέπει να πάρουμε ως βάση το δυναμικό μιας άλλης, πρότυπης ημιαντίδρασης.

Μπορούμε να ορίσουμε ως **ημιαντίδραση αναφοράς**, της οποίας το πρότυπο δυναμικό  $E^\circ$  θεωρείται ίσο με μηδέν, την ημιαντίδραση :



$$E^\circ = 0$$

Π.χ., θέλουμε να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης (πρότυπο δυναμικό οξείδωσης):  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ , τότε μετράμε σε πρότυπη κατάσταση την ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου



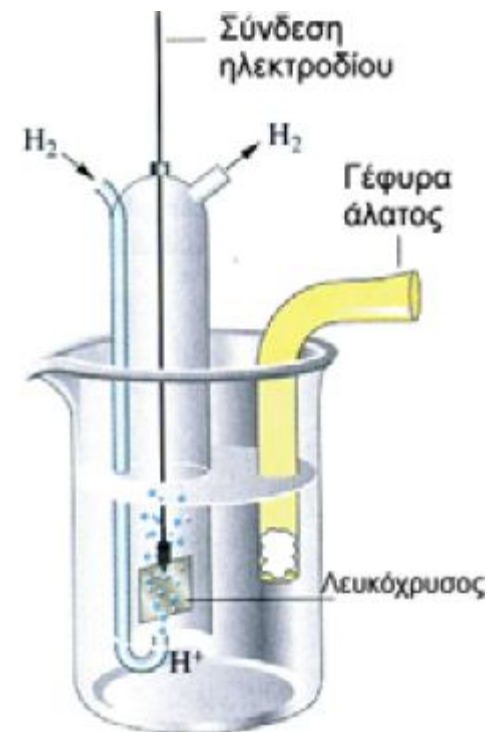
οξείδωση:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   $E^\circ_{\text{οξειδ.}}$

αναγωγή:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$   $E^\circ_{\text{αναγ.}} = 0$

$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ.}} + E^\circ_{\text{αναγ.}}$

$E^\circ_{\text{οξειδ.}} = \Delta E^\circ - E^\circ_{\text{αναγ.}} = 0,76 \text{ V} - 0 = +0,76 \text{ V}.$

*Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου δεν είναι τόσο εύχρηστο και γι' αυτό χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια των οποίων έχει μετρηθεί το δυναμικό αναγωγής σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλανος  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ή ηλεκτρόδιο  $\text{Ag} | \text{AgCl}$*

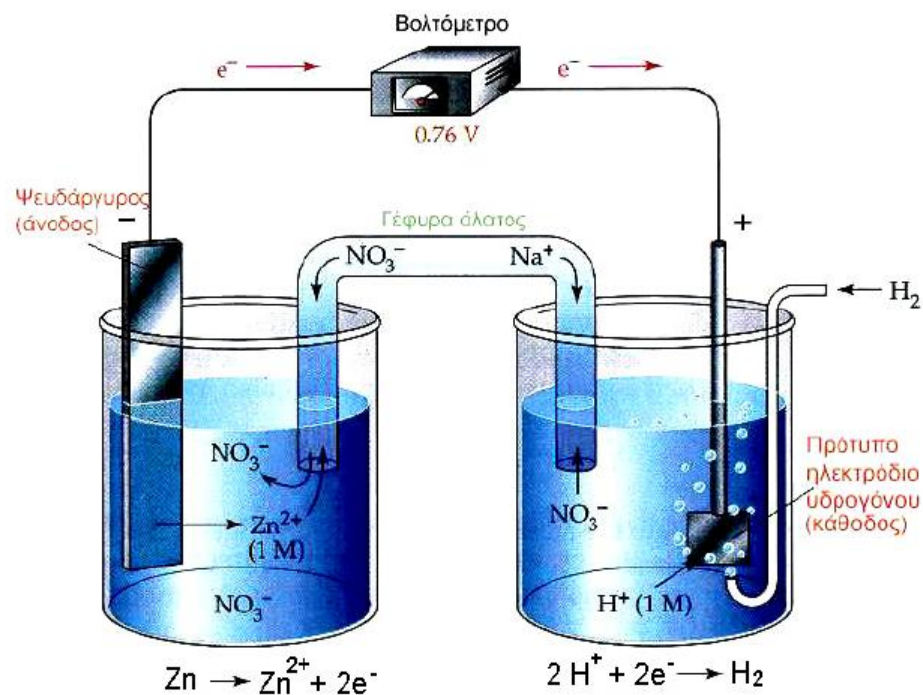
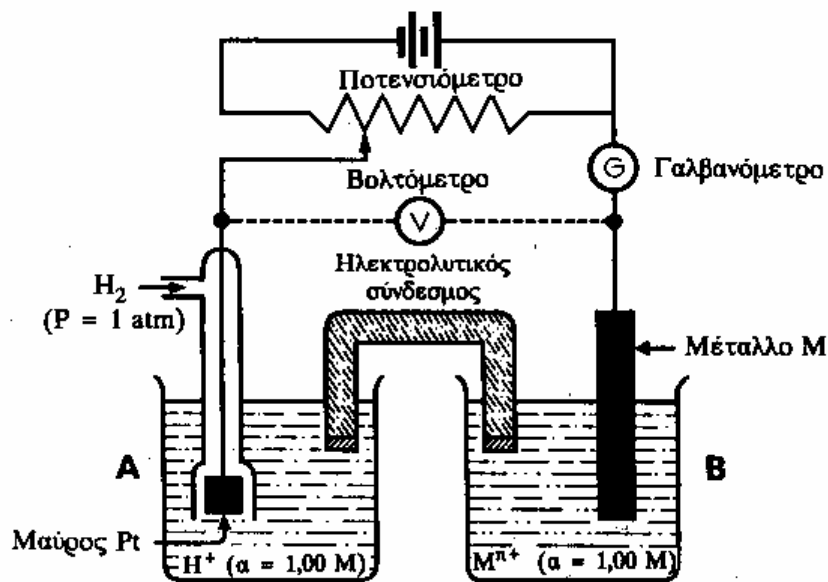


Ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Πρότυπο Δυναμικό Ημιστοιχείου ή Ηλεκτροδίου ( $E^\circ$ ) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου, σε πρότυπη κατάσταση.

Πρότυπο Δυναμικό Στοιχείου ( $\Delta E^\circ$ ) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, σε πρότυπη κατάσταση και ισούται με το άθροισμα του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που οξειδώνεται και του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που ανάγεται, δηλαδή έχουμε:

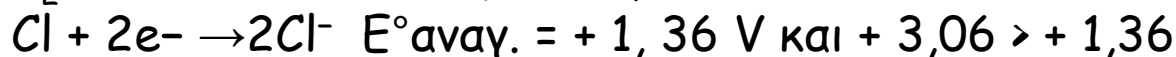
$$\Delta E^\circ = E^\circ \text{ οξείδωσης} + E^\circ \text{ αναγωγής}$$



Θετική τιμή του  $E^\circ$  αναγ. σημαίνει ότι η «οξειδωτική μορφή», δηλαδή η μορφή με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $H^+(aq)$ .

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή  $E^\circ$  αναγ. μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι.

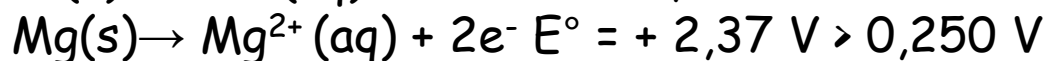
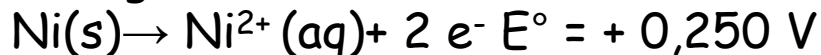
Δηλαδή, το  $F_2$  είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $Cl_2$  γιατί:



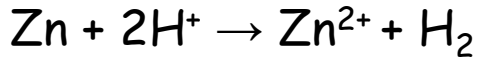
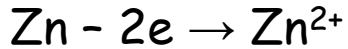
Θετική τιμή του  $E^\circ$  οξειδ. σημαίνει ότι η «αναγωγική μορφή» είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το  $H_2(g)$ .

Όσο μεγαλύτερη τιμή  $E^\circ$  οξειδ. έχει μια ουσία, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό χαρακτήρα έχει.

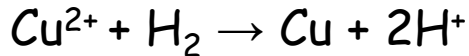
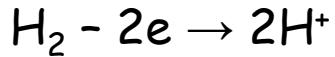
Το  $Mg$  είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το  $Ni$  γιατί  $Ni$  έχουμε:



Για το ηλεκτρόδιο  $M = \text{Zn}$ ,  
πραγματοποιείται ροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου προς το  
ηλεκτρόδιο υδρογόνου και το δυναμικό που θα μετρηθεί θα είναι  $-0,763 \text{ V}$   
(κανονικό δυναμικό αναγωγής  $E^0$  του  $\text{Zn}$ ).



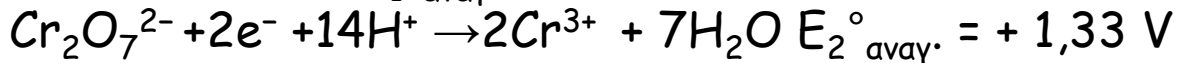
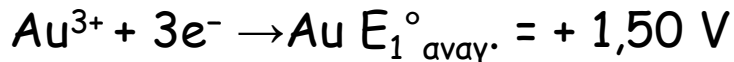
Για το ηλεκτρόδιο  $M = \text{Cu}$ , πραγματοποιείται ροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο  
υδρογόνου προς το ηλεκτρόδιο χαλκού και το δυναμικό είναι  $+0,337 \text{ V}$ .



Ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, ο  $Au^{3+}$  ή το  $Cr_2O_7^{2-}$  σε όξινο περιβάλλον;

Συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των οξειδωτικών που δόθηκαν από πίνακα.

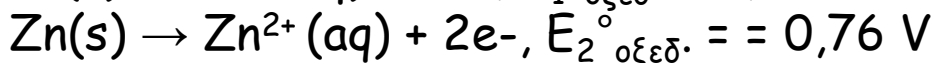
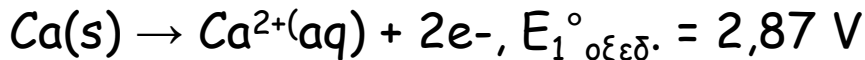
$$\text{Ισχύει } E^\circ_{\text{οξειδ}} = - E^\circ_{\text{αναγωγ}}$$



και επειδή  $E_1^\circ > E_2^\circ$ , ο  $Au^{3+}$  είναι ισχυρότερο οξειδωτικό

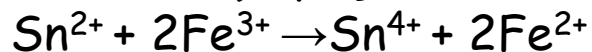
Ποιο είναι ισχυρότερο αναγωγικό, το  $Ca(s)$  ή ο  $Zn(s)$

Συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά οξειδωσης των οξειδωτικών που δόθηκαν από πίνακα.

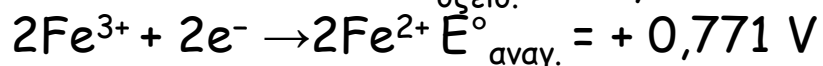
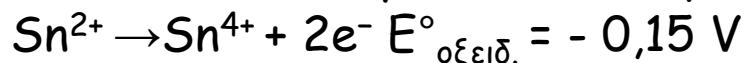


Και επειδή και επειδή  $E_1^\circ > E_2^\circ$ , το  $Ca$  είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον  $Zn$ .

Αν σε διάλυμα έχουμε  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  το καθένα σε (πρότυπη κατάσταση) προς ποια κατεύθυνση θα γίνει η αντίδραση;



Υπολογίζουμε το  $\Delta E^\circ$  της αντίδρασης, όπως είναι γραμμένη, με βάση τις τιμές του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής



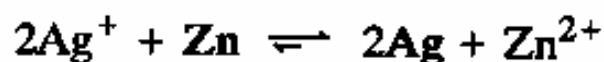
Οπότε για την αντίδραση έχουμε,

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ.}} + E^\circ_{\text{αναγ.}} = -0,15 \text{ V} + 0,771 \text{ V} = +0,621 \text{ V} > 0$$

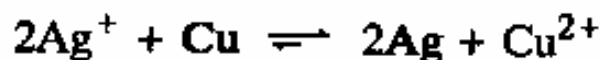
Επειδή  $\Delta E^\circ > 0$  η αντίδραση θα προχωρήσει προς τα δεξιά.



Άρα μπορούμε να προείπουμε, ότι ο Cu και ο Zn οξειδώνονται από τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  προς ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ , και επιπλέον, ότι η αντίδραση



είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς όφελος των προϊόντων απ' ό,τι η αντίδραση



ΚΑΝΟΝΙΚΑ (E°) ΚΑΙ ΤΥΠΙΚΑ (E°') ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ  
(στους 25 °C)

Πίνακας Β-1. Δυναμικά ηλεκτροδίων σε όξινα διαλύματα

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E°, volts	E°', volts	Συνθήκες για τα τυπικά δυναμικά
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,06		
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,85		
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01		
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77		
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1,695		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1,70	HClO <sub>4</sub> 1 M
		+1,61	HNO <sub>3</sub> 1 M
		+1,44	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M
		+1,28	HCl 1 M
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+1,63		
$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Na^+ + Bi^{3+} + 3H_2O$	+1,6		
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1,6		
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	+1,52		
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51		
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1,51		
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455		
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33		
		+1,09	HCl 1 M
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23		
		+1,24	HClO <sub>4</sub> 1 M
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229		
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1,195		



## Εξίσωση ημιαντιδράσεως

	E <sup>0</sup> , volts	E <sup>0</sup> , volts	Συνθήκες για τα τυπικά δυναμικά
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2680		
		+0,3337	KCl 0,1 M
		+0,2801	KCl 1 M
		+0,2412	KCl κορ.
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2224		
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17		
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153		
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15		
$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$		+0,14	HCl 1 M
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,141		
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,095		
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08		
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,01		
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000		
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126		
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136		
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151		
$\text{CuI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185		
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250		
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255		
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31		
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356		
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403		
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41		
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440		
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74		
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763		
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18		
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66		
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37		
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71		
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87		
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89		

Πίνακας Β-2. Δυναμικά ηλεκτροδίων σε αλκαλικά διαλύματα

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E <sup>0</sup> , volts	E <sup>0'</sup> , volts	Συνθήκες για τα τοπικά δυναμικά
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89		
$\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,88		
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76		
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59		
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,373		
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33		
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1		
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01		
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,11		
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	-0,13		
$\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 7\text{OH}^-$	-0,18		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31		
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46		
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48		
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,54		
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56		
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,597		
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,67		
$\text{HgS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,72		
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828		
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{OH}^-$	-0,90		

# Εξίσωση Nernst



έχει τη μορφή

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{αν}}}{a_{A_{οξ}}} \quad (11-3)$$

$$\eta \quad E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{A_{αν}}}{a_{A_{οξ}}} \quad (11-3α)$$

όπου

$E^0$  = κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου σε volts

$R$  = παγκόσμια σταθερά των αερίων = 8,31441 volt coulomb  $^{\circ}K^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = απόλυτη θερμοκρασία (σε  $^{\circ}K$ )

$F$  = σταθερά του Faraday = 96485,38 coulombs/eq

$n$  = ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που συμμετέχουν στην αντίδραση (eq/mol)

$a_{A_{αν}}$  = η ενεργότητα της ανηγμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους

$a_{A_{οξ}}$  = η ενεργότητα της οξειδωμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{αν}]}{[A_{οξ}]}$$

Για τη γενική αντίδραση



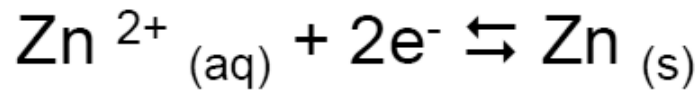
η εξίσωση του Nernst είναι

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (11-7)$$

Με αντικατάσταση των τιμών των σταθερών R και F στην εξίσωση (11-7) και διαίρεση των νεπερειών λογαρίθμων με 2,303, για τη μετατροπή τους σε δεκαδικούς, η εξίσωση του Nernst για θερμοκρασία 25°C (298°K) γίνεται

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (11-8)$$

■ Να γραφτεί η εξίσωση **Nernst** για την ημιαντίδραση,

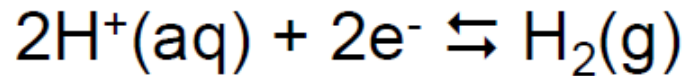


$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[1]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Η ενεργότητα του Zn(s) είναι μοναδιαία, επειδή είναι σε στερεή φάση.

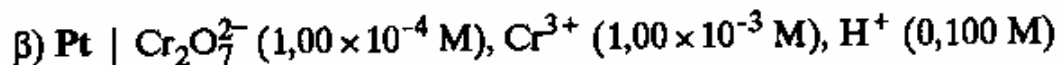
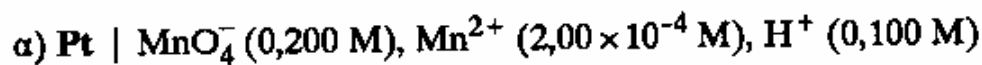
Να γραφτεί η εξίσωση Nernst για την ημιαντίδραση:



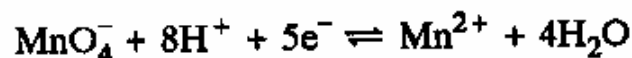
$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

όπου,  $P_{\text{H}_2}$  είναι η μερική πίεση του υδρογόνου σε atm στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

**Παράδειγμα 11-1.** Να υπολογισθούν τα δυναμικά ηλεκτροδίων για τα εξής συστήματα :



Λύση. α) Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής είναι

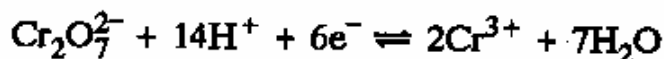


Άρα έχουμε την εξίσωση

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = +1,51 -$$

$$\frac{0,05916}{5} \log \frac{2,00 \times 10^{-4}}{(0,200)(0,100)^8} = +1,45 \text{ V.}$$

β) Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής είναι



Άρα έχουμε την εξίσωση

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$
$$= +1,33 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{(1,00 \times 10^{-3})^2}{(1,00 \times 10^{-4})(0,100)^{14}} = +1,21 \text{ V.}$$

Παράδειγμα 11-4. Να υπολογισθεί η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου



$E_2$  (άνοδος: οξείδωση)

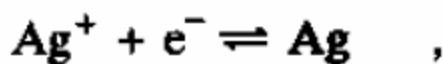
αριστερό  
ηλεκτρόδιο

$E_1$  (κάθοδος: αναγωγή)

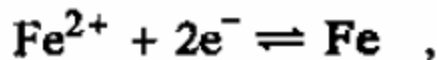
δεξιό  
ηλεκτρόδιο

και να βρεθεί η πολικότητα των ηλεκτροδίων του (το δυναμικό  $E_j$  θεωρείται αμελητέο).

Λύση. Οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων των ημιστοιχείων και τα κανονικά δυναμικά είναι



$$E_1^0 = +0,7994 \text{ V}$$



$$E_2^0 = -0,440 \text{ V}$$

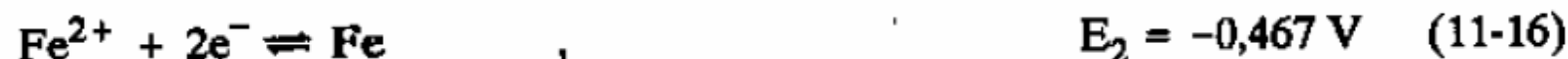
Για τα ημιστοιχεία αργύρου και σιδήρου ισχύουν οι σχέσεις (εξίσωση Nernst)

$$E_1 = +0,7994 - 0,05916 \log(1/0,0600) = +0,727 \text{ V}$$

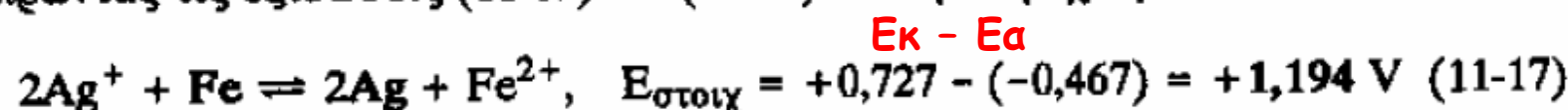


$$E_2 = -0,440 - (0,05916/2) \log(1/0,120) = -0,467 \text{ V}$$

αντίστοιχα. Άρα έχουμε



Αφαιρώντας τις εξισώσεις (11-15) και (11-16) κατά μέλη έχουμε



Το θετικό πρόσημο υποδηλώνει, ότι η εξίσωση (11-17) συμβολίζει την αυθόρμητη αντίδραση του στοιχείου και ότι το ηλεκτρόδιο αργύρου είναι το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) του γαλβανικού στοιχείου. Συνεπώς, το ηλεκτρόδιο σιδήρου είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος).

Η ΗΕΔ μπορεί να βρεθεί και ως εξής: Έχουμε

$$E_{\text{στοιχ}} = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = +0,7994 - (-0,440)$$

$$- \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,120}{(0,0600)^2} = +1,194 \text{ V}$$

## Επίδραση pH επί του Δυναμικού Ηλεκτροδίων

Επίδραση του pH επί του δυναμικού ηλεκτροδίων. Οποτεδήποτε τα ιόντα  $H^+$  ή  $OH^-$  συμμετέχουν σε μία ημιαντίδραση, το δυναμικό ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με το pH. Έστω η ημιαντίδραση



για την οποία η εξίσωση του Nernst έχει τη μορφή

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{A_{αν}}}{\alpha_{A_{οξ}} \alpha_{H^+}^m} \quad (11-10)$$

$$\text{ή} \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{A_{αν}}}{\alpha_{A_{οξ}}} - \frac{m}{n} \times 0,05916 \text{ pH} \quad \text{σε } 25^\circ\text{C} \quad (11-11)$$

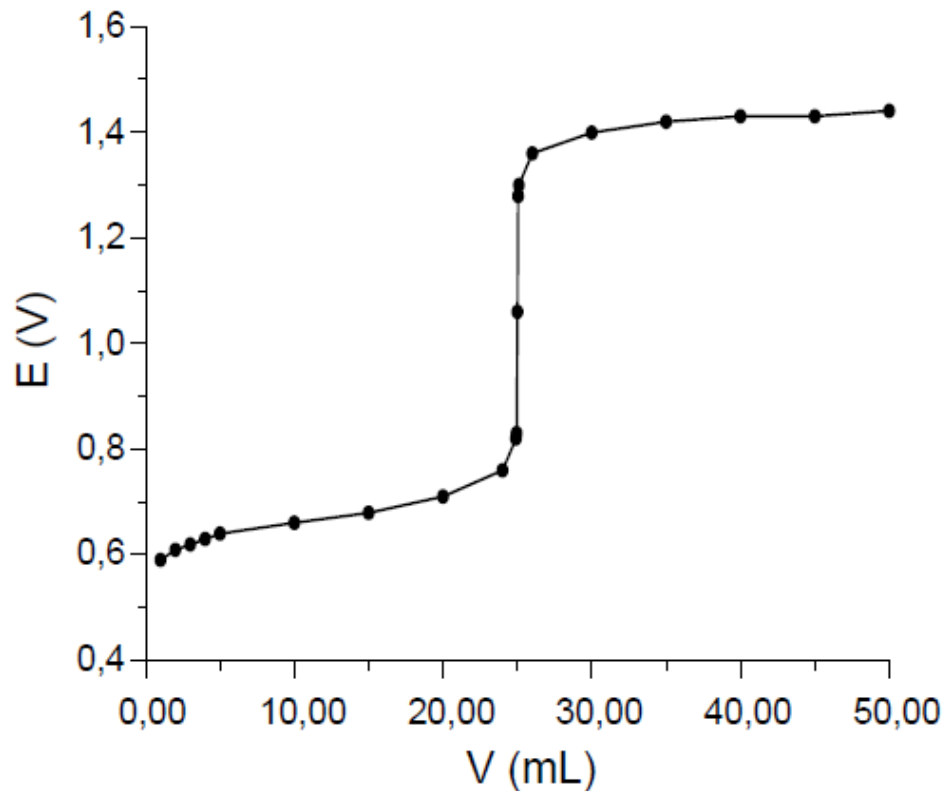
Σχέση Σταθεράς Ισορροπίας Κ Αντίδρασης και ΗΕΔ, υπό Κανονικές Συνθήκες  
 $E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$  (25 °C)

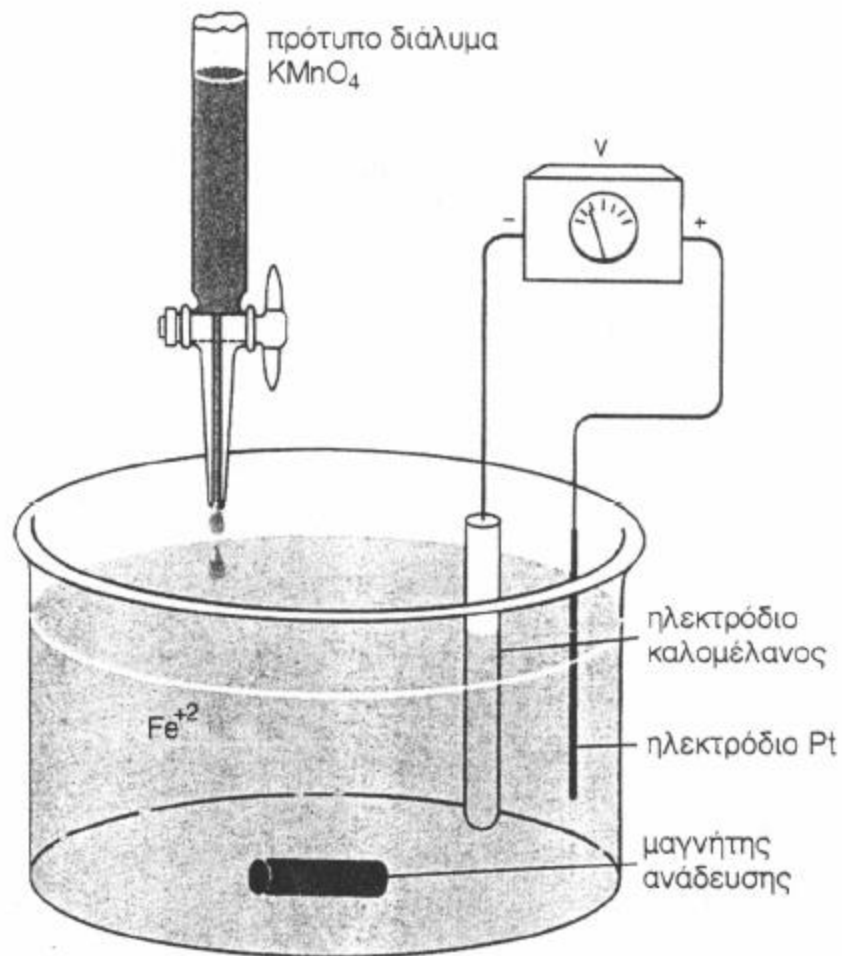
$$\log K = \frac{nFE^{\circ}_{\text{στοιχ}}}{2,303RT} = \frac{nE^{\circ}_{\text{στοιχ}}}{0,05916} = 16,903nE^{\circ}_{\text{στοιχ}}$$

$$K = 10^{16,903nE^{\circ}_{\text{στοιχ}}}$$

## Καμπύλες Οξειδοαναγωγικών Ογκομετρήσεων

Οι καμπύλες ογκομετρήσεως απεικονίζουν τη μεταβολή του δυναμικού ηλεκτροδίου ενός διαλύματος,  $E$ , συναρτήσει του όγκου του τιτλοδότη

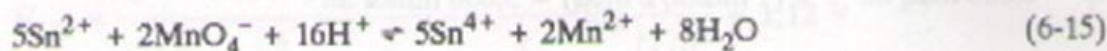




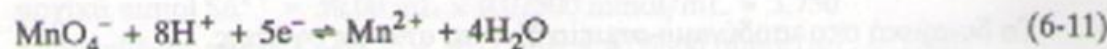
Ποτενσιομετρική διάταξη για τον ογκομετρικό προσδιορισμό του  $\text{Fe}^{2+}$  με πρότυπο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$ .

**Παράδειγμα 6-3.** 50,00 mL  $\text{Sn}^{2+}$  0,1500 N (0,07500 M) ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  0,3000 N (0,06000 M). Τα δύο διαλύματα οξινίζονται με  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Θεωρώντας ότι η  $[\text{H}^+]$  είναι 1,0 M σε όλη τη διάρκεια της ογκομετρήσεως, να υπολογισθεί το δυναμικό ηλεκτροδίου του συστήματος μετά την προσθήκη 5,00 mL τιτλοδότη, στο ισοδύναμο σημείο και μετά την προσθήκη 30,00 mL τιτλοδότη.

**Λύση.** Η αντίδραση ογκομετρήσεως σε  $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$  είναι



Οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων αναγωγής είναι



και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst είναι

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad (6-17)$$

και

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (6-12)$$

Η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως (6-15) είναι ίση με

$$K = 10^{10(1,51-0,15)/0,05916} = 8 \times 10^{229}, \text{ επομένως η αντίδραση είναι ποσοτική.}$$

Μετά από την προσθήκη 5,00 mL τιτλοδότη έχουμε

### 1ος τρόπος

$$\begin{aligned}\text{αρχικά mmol Sn}^{2+} &= 50,00 \text{ mL} \times 0,1500 \text{ meq/mL} \times (1 \text{ mmol}/2 \text{ meq}) = 3,750 \\ \text{προστεθέντα mmol KMnO}_4 &= 5,00 \text{ mL} \times 0,3000 \text{ meq/mL} \times (1 \text{ mmol}/5 \text{ meq}) = 0,300 \\ \text{παραχθέντα mmol Sn}^{4+} &= 0,300 \text{ mmol MnO}_4^- \times (5 \text{ mmol Sn}^{4+}/2 \text{ mmol MnO}_4^-) \\ &= 0,750 \\ \text{τελικά mmol Sn}^{2+} &= 3,750 - 0,750 \approx 3,000\end{aligned}$$

### 2ος τρόπος

$$\begin{aligned}\text{αρχικά meq Sn}^{2+} &= 50,00 \text{ mL} \times 0,1500 \text{ meq/mL} = 7,500 \\ \text{προστεθέντα meq KMnO}_4 &= 5,00 \text{ mL} \times 0,3000 \text{ meq/mL} = 1,500 \\ \text{παραχθέντα meq Sn}^{4+} &= 1,500 \\ \text{ή } 1,500 \text{ meq Sn}^{4+} \times (1 \text{ mmol}/2 \text{ meq}) &= 0,750 \text{ mmol Sn}^{4+} \\ \text{τελικά meq Sn}^{2+} &= 7,500 - 1,500 = 6,000 \\ \text{ή } 6,000 \text{ meq Sn}^{2+} \times (1 \text{ mmol}/2 \text{ meq}) &= 3,000 \text{ mmol Sn}^{2+}\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (6-17), έχουμε

$$E = 0,15 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{3,000/55,00}{0,750/55,00} = 0,13 \text{ V.}$$

Το δυναμικό στο ισοδύναμο σημείο δίνεται από τις σχέσεις

$$E_{\text{I.S.}} = E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad (6-17\alpha)$$

και

$$E_{\text{I.S.}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (6-12\alpha)$$



Πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (6-17α) επί 2 και την εξίσωση (6-12α) επί 5 και προσθέτοντας τα γινόμενα λαμβάνουμε

$$7E_{I.S.} = 2E^{\circ}_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-, Mn^{2+}} - 0,05916 \log \frac{[Sn^{2+}][Mn^{2+}]}{[Sn^{4+}][MnO_4^-][H^+]^8} \quad (6-18)$$

Λόγω της στοιχειομετρίας της αντιδράσεως (6-15), στο ισοδύναμο σημείο έχουμε

$$\frac{[Sn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \frac{5}{2} \quad \text{και} \quad \frac{[Sn^{4+}]}{[Mn^{2+}]} = \frac{5}{2}$$

$$\eta \quad [Sn^{2+}] = (5/2) [MnO_4^-] \quad \text{και} \quad [Sn^{4+}] = (5/2) [Mn^{2+}]$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (6-18), έχουμε

$$E_{I.S.} = \frac{2E^{\circ}_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-, Mn^{2+}}}{7} - \frac{0,05916}{7} \log \frac{1}{[H^+]^8} \quad (6-19)$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα του προβλήματος στην εξίσωση (6-19) λαμβάνουμε

$$E_{I.S.} = \frac{(2 \times 0,15) + (5 \times 1,51)}{7} - \frac{0,05916}{7} \log \frac{1}{(1,0)^8} = 1,12 \text{ V.}$$



Μετά την προσθήκη 30,00 mL τιτλοδότη έχουμε

1ος τρόπος:

$$\text{αρχικά mmol Sn}^{2+} = 50,00 \text{ mL} \times 0,07500 \text{ mmol/mL} = 3,750$$

$$\text{προστεθέντα mmol KMnO}_4 = 30,00 \text{ mL} \times 0,06000 \text{ mmol/mL} = 1,800$$

$$\text{παραχθέντα mmol Mn}^{2+} = 3,750 \text{ mmol Sn}^{2+} \times (2 \text{ mmol Mn}^{2+} / 5 \text{ mmol Sn}^{2+}) = 1,500$$

$$\text{τελικά mmol MnO}_4^- = 1,800 - 1,500 = 0,3000$$

2ος τρόπος:

$$\text{αρχικά meq Sn}^{2+} = 50,00 \text{ mL} \times 0,1500 \text{ meq/mL} = 7,500$$

$$\text{προστεθέντα meq KMnO}_4 = 30,00 \text{ mL} \times 0,3000 \text{ meq/mL} = 9,000$$

$$\text{παραχθέντα meq Mn}^{2+} = 7,500$$

$$\text{ή } 7,500 \text{ meq Mn}^{2+} \times (1 \text{ mol} / 5 \text{ meq}) = 1,500 \text{ mmol Mn}^{2+}$$

$$\text{τελικά meq MnO}_4^- = 9,000 - 7,500 = 1,500$$

$$\text{ή } 1,500 \text{ meq MnO}_4^- \times (1 \text{ mmol} / 5 \text{ meq}) = 0,3000 \text{ mmol MnO}_4^-$$

Επομένως

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1,500 \text{ mmol}}{80,00 \text{ mL}} - \frac{2}{5} [\text{Sn}^{2+}] \approx \frac{1,500 \text{ mmol}}{80,00 \text{ mL}}$$

και

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,3000 \text{ mmol}}{80,00 \text{ mL}} + \frac{2}{5} [\text{Sn}^{2+}] \approx \frac{0,3000 \text{ mmol}}{80,00 \text{ mL}}$$

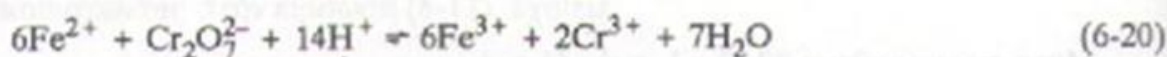
(η  $[\text{Sn}^{2+}]$  είναι αμελητέα).

Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές και τα δεδομένα του προβλήματος στην εξίσωση (6-12), έχουμε

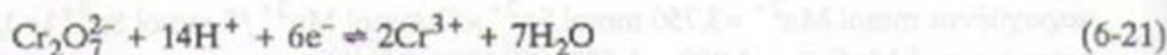
$$E = 1,51 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{(1,500/80,00)}{(0,3000/80,00)(1,0)^8} = 1,50 \text{ V.}$$

**Παράδειγμα 6-4.** Να υπολογισθεί το δυναμικό του συστήματος στο ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος  $\text{Fe}^{2+}$  με πρότυπο διάλυμα  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (υποτίθεται ότι  $[\text{H}^+]_{\text{I.S.}} = 1,0 \text{ M}$ ).

**Λύση.** Η αντίδραση ογκομετρήσεως σε  $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$  είναι



Οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων αναγωγής είναι



και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst είναι

$$E_{\text{I.S.}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (6-5\alpha)$$

$$E_{\text{I.S.}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad (6-22)$$

Προκειμένου να προσθέσουμε τους λογαριθμικούς όρους των δύο παραπάνω εξισώσεων, πολλαπλασιάζουμε την εξίσωση (6-22) επί 6 και προσθέτουμε το γινόμενο στην εξίσωση (6-5α), οπότε προκύπτει

$$7E_{I.S.} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - 0,05916 \log \frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} \quad (6-23)$$

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως, λόγω της στοιχειομετρίας της αντιδράσεως (6-20), έχουμε

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Cr_2O_7^{2-}]} = \frac{6}{1} \quad \text{και} \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Cr^{3+}]} = \frac{6}{2}$$

$$\text{ή} \quad [Fe^{2+}] = 6 [Cr_2O_7^{2-}] \quad \text{και} \quad [Fe^{3+}] = 3 [Cr^{3+}]$$

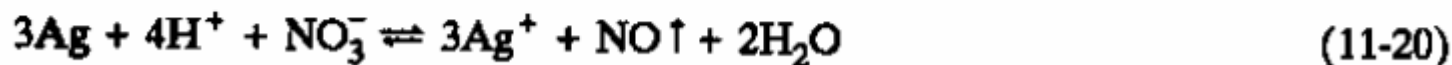
Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (6-23) έχουμε

$$E_{I.S.} = \frac{E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}}{7} - \frac{0,05916}{7} \log \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \quad (6-24)$$

Το δυναμικό  $E_{I.S.}$  δεν μπορεί να υπολογισθεί με βάση την εξίσωση (6-24), γιατί η τιμή του όρου  $[Cr^{3+}]$  δεν είναι γνωστή (εκτός αν είναι γνωστή η αρχική  $[Fe^{2+}]$  και η συγκέντρωση του τιτλοδότη, οπότε υπολογίζεται και η  $[Cr^{3+}]$ ).

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

**Παράδειγμα 11-5.** Ποιά από τις ακόλουθες δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται κατά τη διάλυση αργύρου στο αραιό  $\text{HNO}_3$ ;



**Λύση.** Για την αντίδραση (11-19) έχουμε τα εξής δεδομένα:



Με πολλαπλασιασμό της εξίσωσης (11-21) επί 2 και αφαίρεση του εξαγομένου από την (11-22) έχουμε

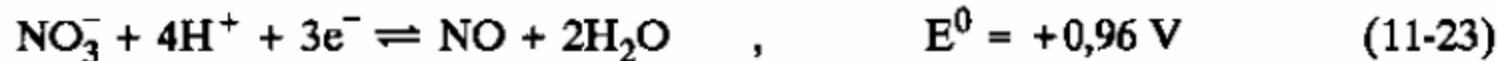


Άρα για την αντίδραση (11-19) έχουμε, με βάση την εξίσωση (11-14β),

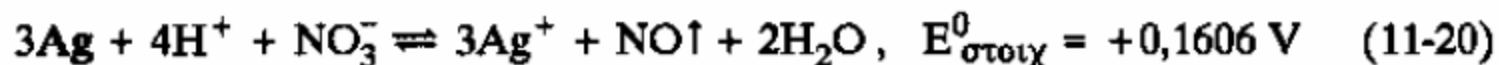
$$K = 10^{16,903 \times 2 \times (-0,7994)} = 9,45 \times 10^{-28} .$$

Από την πολύ μικρή τιμή της  $K$  συνάγεται, ότι η αντίδραση (11-19) πραγματοποιείται αυθόρμητα από τα δεξιά προς τα αριστερά, δηλαδή ότι η διάλυση του  $\text{Ag}$  στο αραιό  $\text{HNO}_3$  δεν μπορεί να γίνει σύμφωνα με την εξίσωση (11-19).

Για την αντίδραση (11-20) έχουμε τα εξής δεδομένα :



Με πολλαπλασιασμό της εξίσωσης (11-21) επί 3 και αφαίρεση του εξαγομένου από την (11-23) έχουμε



'Αρα για την αντίδραση (11-20) έχουμε, με βάση την εξίσωση (11-14β),

$$K = 10^{16,903 \times 3 \times 0,1606} = 1,39 \times 10^8 .$$

Από τη μεγάλη τιμή της  $K$  συνάγεται, ότι η αντίδραση (11-20) πραγματοποιείται αυθόρμητα από τα αριστερά προς τα δεξιά. 'Αρα η διάλυση του αργύρου στο αραιό  $\text{HNO}_3$  πραγματοποιείται σύμφωνα με την εξίσωση (11-20).

**Παράδειγμα 11-6.** Έστω το γαλβανικό στοιχείο



Η ΗΕΔ του στοιχείου είναι +0,110 V, και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Να υπολογισθεί το γινόμενο διαλυτότητας του AgBr.

**Λύση.** Η ΗΕΔ του στοιχείου ισούται με

$$E_{\text{στοιχ}} = +0,110 = E_{\text{κ}} - E_{\text{α}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E_{\text{AgBr}, \text{Ag}} = +0,2412 - E_{\text{AgBr}, \text{Ag}},$$

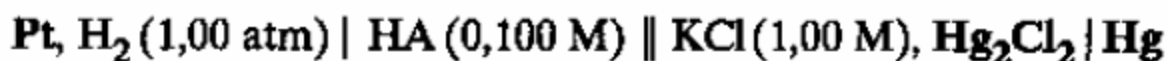
οπότε  $E_{\text{AgBr}, \text{Ag}} = +0,2412 - 0,110 = +0,131 \text{ V}$ . Άρα

$$+0,131 = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] = +0,7994 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+],$$

οπότε  $\log [\text{Ag}^+] = (+0,131 - 0,7994) / 0,05916 = -11,30$  και  $[\text{Ag}^+] = 5,0 \times 10^{-12} \text{ M}$ .

Άρα  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (5,0 \times 10^{-12})(0,100) = 5,0 \times 10^{-13}$ .

**Παράδειγμα 11-7.** Η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου



είναι +0,480 V και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι η κάθοδος. Να υπολογισθεί η σταθερά ιονισμού του ασθενούς οξέος ΗΑ.

**Λύση.** Η ΗΕΔ του στοιχείου ισούται με

$$E_{\text{στοιχ}} = +0,480 = E_{\text{κ}} - E_{\text{α}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = +0,280 - E_{\text{H}^+, \text{H}_2},$$

οπότε  $E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = +0,280 - 0,480 = -0,200 \text{ V}$ . Άρα

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,200 = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2} = 0,000 + 0,05916 \log[\text{H}^+],$$

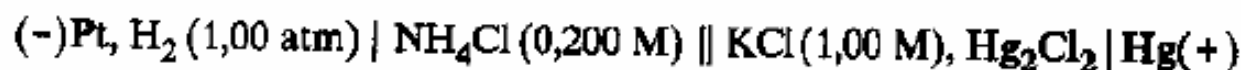
από την οποία

$$\log[\text{H}^+] = -0,200/0,05916 = -3,381 \text{ και } [\text{H}^+] = 4,16 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Άρα  $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 4,16 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{HA}] = (0,100 - 4,16 \times 10^{-4}) \text{ M}$  και

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(4,16 \times 10^{-4})^2}{0,100 - 0,000416} = 1,74 \times 10^{-6}.$$

**Παράδειγμα 11-8.** Η υπολογισθεί η σταθερά ιονισμού της αμμωνίας, όταν γνωρίζουμε ότι η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου



είναι  $+0,574 \text{ V}$ .

**Λύση.** Η ΗΕΔ του στοιχείου ισούται με

$$E_{\text{στοιχ}} = +0,574 = E_{\kappa} - E_{\alpha} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = +0,280 - E_{\text{H}^+, \text{H}_2},$$

οπότε  $E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = +0,280 - 0,574 = -0,294 \text{ V}$ . Άρα

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,294 = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}^+]^2} = 0,000 + 0,05916 \log [\text{H}^+],$$

οπότε

$$\log [\text{H}^+] = -0,294/0,05916 = -4,970 \text{ και } [\text{H}^+] = 1,07 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Άρα  $[\text{NH}_3] = 1,07 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_4^+] = (0,200 - 1,07 \times 10^{-5}) \text{ M} \approx 0,200 \text{ M}$  και  $[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 1,07 \times 10^{-5} = 9,35 \times 10^{-10} \text{ M}$ . Συνεπώς

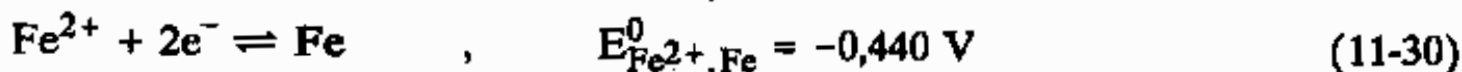
$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,200)(9,35 \times 10^{-10})}{1,07 \times 10^{-5}} = 1,75 \times 10^{-5}.$$



**Παράδειγμα 11-10.** Να υπολογισθεί το  $E^0$  της ημιαντιδράσεως



**Λύση.** Η ημιαντίδραση (11-28) ισούται με το άθροισμα των ημιαντιδράσεων



Άρα έχουμε

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}}^0 = \frac{+0,771 + 2(-0,440)}{3} = -0,036 \text{ V}.$$

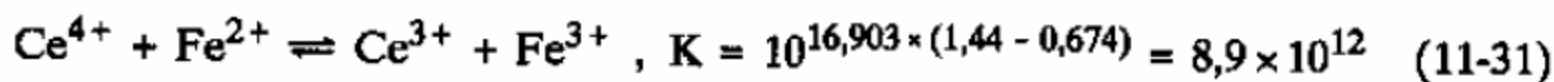
**Παράδειγμα 11-11.** Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  στην κατάσταση ισορροπίας, σε μείγμα, που παίρνουμε με ανάμειξη 25,0 mL διαλύματος θεικού δημητρίου(IV) 0,0100 M και 50,0 mL διαλύματος θεικού σιδήρου(II) 0,0100 M. Τα δύο διαλύματα είναι 1,00 M ως προς  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Λύση.** Στο διάλυμα υπάρχουν μετά την ανάμειξη

$$(25,0 \text{ mL})(0,0100 \text{ mmol Ce}^{4+} / \text{mL}) = 0,250 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

και  $(50,0 \text{ mL})(0,0100 \text{ mmol Fe}^{2+} / \text{mL}) = 0,500 \text{ mmol Fe}^{2+}$ ,

που αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση



Η μεγάλη τιμή της  $K$  υποδηλώνει ότι η αντίδραση (11-31) είναι ποσοτική, άρα παράγονται πρακτικώς 0,250 mmol  $\text{Fe}^{3+}$  και παραμένουν 0,250 mmol  $\text{Fe}^{2+}$ . Επομένως, μετά την αντίδραση, στην κατάσταση ισορροπίας, έχουμε

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,250 \text{ mmol} / 75,0 \text{ mL} = 0,00333 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,250 \text{ mmol} / 75,0 \text{ mL} = 0,00333 \text{ M}.$$

Με αντικατάσταση των παραπάνω τιμών στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας έχουμε

$$K = 8,9 \times 10^{12} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{(0,00333)^2}{[\text{Ce}^{4+}](0,00333)},$$

από την οποία  $[\text{Ce}^{4+}] = 3,75 \times 10^{-16} \text{ M}$ .