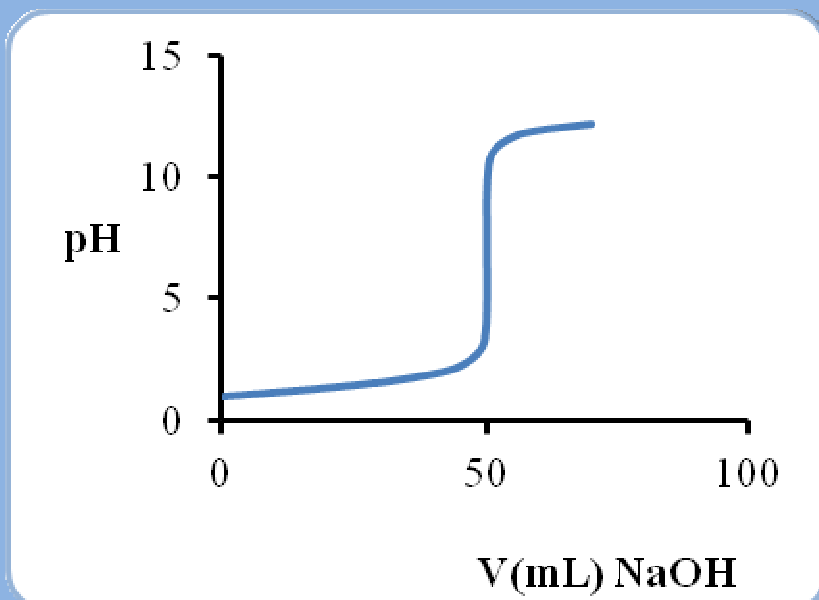
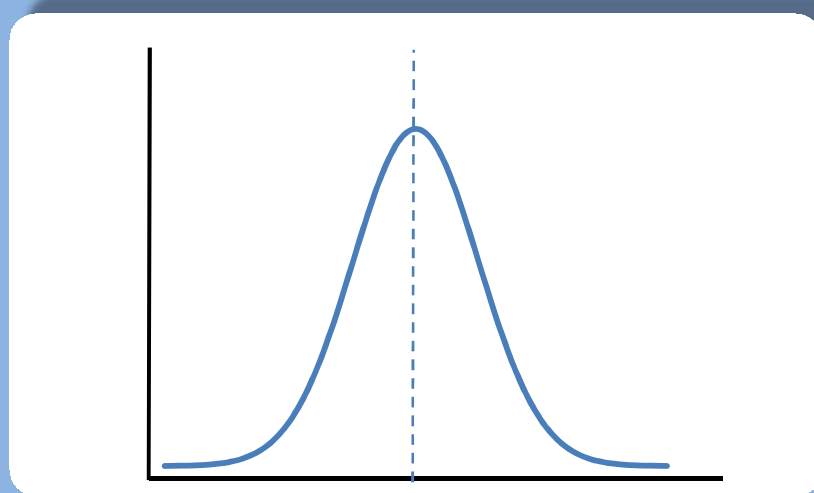


Αναλυτική Χημεία

Αντωνίου Κ. Καλοκαιρινού

Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας

Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών



Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά
Συγγράμματα και Βοηθήματα
www.kallipos.gr

HEALLINK
Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

ΑΝΤΩΝΙΟΣ Κ. ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΟΣ
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας
Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

Αναλυτική Χημεία



Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά
Συγγράμματα και Βοηθήματα
www.kallipos.gr

Αναλυτική Χημεία

Συγγραφή

Αντώνιος Κ. Καλοκαιρινός

Κριτικός αναγνώστης

Γεώργιος Ζαχαριάδης

ISBN: 978-960-603-508-1

Copyright © ΣΕΑΒ, 2015



Το παρόν έργο αδειοδοτείται υπό τους όρους της άδειας Creative Commons Αναφορά Δημιουργού - Μη Εμπορική Χρήση - Όχι Παράγωγα Έργα 3.0. Για να δείτε ένα αντίγραφο της άδειας αυτής επισκεφτείτε τον ιστότοπο

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/gr/>

ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Ζωγράφου

www.kallipos.gr

Αφιερώνεται στη σύζυγό μου και στην κόρη μου

Πίνακας περιεχομένων

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	10
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.....	14
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1.2. ΤΡΟΠΟΙ ΕΚΦΡΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	14
1.2.1. Έκφραση της συγκεντρώσεως με φυσικές μονάδες	14
1.2.2. Έκφραση της συγκεντρώσεως με χημικές μονάδες.....	15
1.3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	18
1.4. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	20
2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	22
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	22
2.2. ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	22
2.3. ΤΥΠΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	24
2.3.1. Μεταθετικές αντιδράσεις	24
2.3.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.....	24
2.4. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ.....	27
2.5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	28
2.6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	30
3. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	33
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	33
3.2. ΜΕΤΡΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ - ΟΡΙΣΜΟΙ.....	33
3.3. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	36
3.3.1. Καθορισμένα σφάλματα.....	36
3.3.2. Τυχαία σφάλματα.....	37
3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	38
3.5. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.....	39
3.6. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΕΩΣ ΤΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	42
3.7. ΔΙΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ	43
3.8. ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ	44
3.9. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	46

4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	48
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	48
4.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ.....	50
4.3. ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	50
4.3.1. <i>Πρωτογενή και δευτερογενή πρότυπα διαλύματα.....</i>	<i>50</i>
4.3.2. <i>Τιτλοδότηση πρότυπων διαλυμάτων.....</i>	<i>51</i>
4.3.3. <i>Διατήρηση και χειρισμός πρότυπων διαλυμάτων.....</i>	<i>52</i>
4.4. ΠΟΡΕΙΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ	52
4.5. ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ	53
4.6. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ.....	55
4.7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	55
4.8. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	58
5. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΩΝ ΒΑΣΕΩΝ	61
5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	61
5.2. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΜΟΝΟΠΡΩΤΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ.....	62
5.3. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΣ.....	63
5.4. ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ	63
5.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ	64
5.5.1. <i>Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος.....</i>	<i>64</i>
5.5.2. <i>Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσεως.....</i>	<i>66</i>
5.5.3. <i>Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς πολυπρωτικού οξέος.....</i>	<i>67</i>
5.5.4. <i>Επίδραση κοινού ιόντος.....</i>	<i>68</i>
5.6. ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	69
5.6.1. <i>Υπολογισμός του pH ρυθμιστικών διαλυμάτων.....</i>	<i>69</i>
5.6.2. <i>Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων.....</i>	<i>71</i>
5.7. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	73
6. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΕΩΣ	75
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	75
6.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ	75
6.2.1. <i>Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση.....</i>	<i>75</i>
6.2.2. <i>Επίδραση της συγκεντρώσεως στην καμπύλη ογκομετρήσεως ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση.....</i>	<i>78</i>
6.2.3. <i>Ογκομέτρηση ισχυρής βάσεως με ισχυρό οξύ.....</i>	<i>78</i>
6.2.4. <i>Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση.....</i>	<i>79</i>
6.2.5. <i>Ογκομέτρηση ασθενούς βάσεως με ισχυρό οξύ.....</i>	<i>83</i>
6.2.6. <i>Ογκομέτρηση πολυπρωτικών οξέων και βάσεων.....</i>	<i>84</i>

6.3.	ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ.....	86
6.3.1.	Τύποι πρωτολυτικών δεικτών.....	88
6.3.2.	Επιλογή κατάλληλου δείκτη.....	89
6.3.3.	Παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δεικτών.....	92
6.4.	ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ.....	92
6.4.1.	Τιτλοδότηση διαλυμάτων οξέων.....	92
6.5.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΕΩΣ.....	93
6.5.1.	Προσδιορισμός αζώτου.....	93
6.5.2.	Μείγματα NaOH - Na ₂ CO ₃ - NaHCO ₃	94
6.6.	ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ.....	99
7.	ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	102
7.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	102
7.2.	ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST.....	102
7.3.	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.....	103
7.3.1.	Επίδραση σχηματισμού συμπλόκου στο δυναμικό ηλεκτροδίων.....	103
7.3.2.	Επίδραση σχηματισμού ιζήματος στο δυναμικό ηλεκτροδίων.....	105
7.3.3.	Επίδραση pH στο δυναμικό ηλεκτροδίων.....	105
7.4.	ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ.....	107
8.	ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	109
8.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	109
8.2.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ.....	110
8.2.1.	Παράγοντες που επιδρούν στη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως.....	115
8.3.	ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ.....	115
8.4.	ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ.....	118
8.5.	ΜΑΓΓΑΝΙΟΜΕΤΡΙΑ.....	119
8.6.	ΙΩΔΙΟΜΕΤΡΙΑ - ΙΩΔΟΜΕΤΡΙΑ.....	121
8.7.	ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΙΩΔΙΚΟ ΚΑΛΙΟ.....	125
8.8.	ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ.....	128
9.	ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	130
9.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	130
9.2.	ΑΡΧΗ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	130
9.3.	ΣΧΕΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ.....	131
9.4.	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ.....	131
9.4.1.	Επίδραση κοινού ιόντος.....	131

9.4.2. Επίδραση άλλων παραγόντων στη διαλυτότητα	133
9.5. ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΖΗΜΑΤΟΣ	133
9.6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	133
10. ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	135
10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	135
10.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΤΑΘΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ	135
10.3. ΠΟΡΕΙΑ ΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ	136
10.4. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	138
10.4.1. Μέθοδοι αποφυγής υψηλού υπερκορεσμού	140
10.5. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΣΤΗ ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	142
10.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ	143
10.6.1. Σταθμικός προσδιορισμός σιδήρου.....	143
10.6.2. Σταθμικός προσδιορισμός αργιλίου.....	143
10.7. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	146
11. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ.....	149
11.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	149
11.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ	149
11.3. ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ.....	151
11.4. ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ	153
11.5. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	157
12. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	160
12.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	160
12.2. ΣΤΑΘΕΡΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ	160
12.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ	161
12.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ	163
12.5. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	164
13. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	166
13.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	166
13.2. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ EDTA.....	167
13.2.1. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA)	167
13.2.2. Σχηματισμός συμπλόκων M-EDTA	169
13.2.3. Καμπύλες ογκομερήσεως με EDTA.....	170
13.2.4. Παράγοντες που επιδρούν στη μορφή της καμπύλης ογκομετήσεως	171
13.3. ΜΕΤΑΛΛΟΧΡΩΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ.....	171

13.4.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ ΕDΤΑ	174
13.5.	ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	175
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	177
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	186
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	190

Πίνακας Στοιχείων

Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικό βάρος
Άζωτο	N	14,0067	Μολυβδαίνιο	Mo	95,94
Άνθρακας	C	12,01115	Μόλυβδος	Pb	207,19
Αντιμόνιο	Sb	121,75	Νάτριο	Na	22,9898
Αργίλιο	Al	26,9815	Νέο	Ne	20,179
Αργό	Ar	39,948	Νικέλιο	Ni	58,71
Άργυρος	Ag	107,868	Οξυγόνο	O	15,9994
Αρσενικό	As	74,9216	Ουράνιο	U	238,03
Ασβέστιο	Ca	40,08	Παλλάδιο	Pd	106,4
Βανάδιο	V	50,942	Πυρίτιο	Si	28,086
Βάριο	Ba	137,34	Ρόδιο	Rh	102,905
Βηρύλλιο	Be	9,0122	Ρουθίνιο	Ru	101,07
Βισμούθιο	Bi	208,980	Σελήνιο	Se	78,96
Βολφράμιο	W	183,85	Σίδηρος	Fe	55,847
Βόριο	B	10,811	Στρόντιο	Sr	87,62
Βρώμιο	Br	79,904	Ταντάλιο	Ta	180,948
Δημήτριο	Ce	140,12	Τελλούριο	Te	127,60
Ζιρκόνιο	Zr	91,22	Τέρβιο	Tb	158,924
Ήλιο	He	4,0026	Τιτάνιο	Ti	47,90
Θείο	S	32,064	Υδράργυρος	Hg	200,59
Ιώδιο	I	126,9044	Υδρογόνο	H	1,00797
Κάδμιο	Cd	112,40	Φθόριο	F	18,9984
Καίσιο	Cs	132,905	Φωσφόρος	P	30,9738
Κάλιο	K	39,102	Χαλκός	Cu	63,546
Κασσίτερος	Sn	118,69	Χλώριο	Cl	35,453
Κοβάλτιο	Co	58,9332	Χρυσός	Au	196,967
Λανθάνιο	La	138,91	Χρώμιο	Cr	51,996
Λευκόχρυσος	Pt	195,09	Ψευδάργυρος	Zn	65,37
Λίθιο	Li	6,939			
Μαγγάνιο	Mn	54,9380			
Μαγνήσιο	Mg	24,305			

Σημείωση: Ο πίνακας περιλαμβάνει ατομικά βάρη επιλεγμένων στοιχείων.

Πρόλογος

Η Αναλυτική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που έχει ως σκοπό τον καθορισμό της σύστασης της ύλης και περιλαμβάνει την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση. Η ποιοτική ανάλυση έχει ως σκοπό την εύρεση της χημικής συστάσεως ενός δείγματος ενώ η ποσοτική ανάλυση έχει ως σκοπό την εύρεση της ακριβούς περιεκτικότητας των στοιχείων ή ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Απαραίτητη προϋπόθεση για ορθή εφαρμογή της ποιοτικής και της ποσοτικής αναλύσεως αποτελεί η κατανόηση βασικών αρχών χημικής ισορροπίας.

Η Αναλυτική Χημεία αποτελεί βασικό μάθημα για φοιτητές Τμημάτων Χημείας, Χημικών Μηχανικών, Φαρμακευτικής, Βιολογίας, Γεωλογίας και Γεωεπιστημών, Γεωπονίας, Οινολογίας, Τεχνολογίας Τροφίμων και άλλων επιστημών. Η ανάπτυξη της οφείλεται στο γεγονός ότι αντιμετωπίζει με επιτυχία τον έλεγχο και τη διασφάλιση της ποιότητας τροφίμων, ποτών, υλικών, κλπ.

Η εμπειρία από τη διδασκαλία του μαθήματος της Αναλυτικής Χημείας στους πρωτοετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών επί 37 συνεχή ακαδημαϊκά έτη αυτοδύναμα ή σε συνδιδασκαλία με ιδιαίτερα άξιους καθηγητές και συναδέλφους συνοψίζεται στο ηλεκτρονικό σύγγραμμα «ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ». Σκοπός του παρόντος συγγράμματος είναι η ανάπτυξη των βασικών αρχών και οι εφαρμογές της κλασικής ποσοτικής αναλύσεως η οποία περιλαμβάνει τη σταθμική και την ογκομετρική ανάλυση. Πριν από κάθε κεφάλαιο ποσοτικής αναλύσεως, παρεμβάλλεται ένα σύντομο κεφάλαιο της αντίστοιχης χημικής ισορροπίας στο οποίο αναπτύσσεται η απαραίτητη ύλη χημικής ισορροπίας για την κατανόηση του κεφαλαίου ποσοτικής αναλύσεως που ακολουθεί ώστε ο αναγνώστης να μην υποχρεώνεται να ανατρέχει σε άλλο σύγγραμμα.

Στον αείμνηστο καθηγητή Θ. Π. Χατζηιωάννου εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου γιατί μου εμπιστεύθηκε τη διδασκαλία αυτού του βασικού μαθήματος από τα πρώτα μου βήματα στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Στην εξαιρετική συνάδελφο κα Μερóπη Τιμοθέου-Ποταμιά εκφράζω τις ευχαριστίες μου για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια και διαμορφώσαμε την ύλη και τον τρόπο διδασκαλίας του μαθήματος της Αναλυτικής Χημείας.

Αντώνης Κ. Καλοκαιρινός

Απρίλιος 2016

Εισαγωγή

Η ύλη του ηλεκτρονικού συγγράμματος «ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» περιλαμβάνεται σε 13 κεφάλαια. Στο 1ο κεφάλαιο γίνεται η εισαγωγή στην Αναλυτική Χημεία και παρουσιάζονται όλοι οι τρόποι εκφράσεως της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων. Επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού των συγκεντρώσεων διαλυμάτων και περιγράφονται οι βασικές αρχές της δειγματοληψίας. Στο 2ο κεφάλαιο περιγράφεται ο τρόπος αναγραφής χημικών αντιδράσεων και χημικών εξισώσεων. Δίνεται έμφαση στον υπολογισμό του αριθμού οξειδώσεως και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα.

Στο 3ο κεφάλαιο περιγράφονται τα σφάλματα που υπεισέρχονται στις αναλυτικές μετρήσεις και η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν. Έμφαση δίνεται στην ορθή παρουσίαση των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Στο 4ο κεφάλαιο γίνεται η εισαγωγή στις αρχές της ογκομετρικής ανάλυσεως και ορίζονται βασικές έννοιες όπως ισοδύναμο και τελικό σημείο ογκομετρήσεως, πρωτογενή και δευτερογενή πρότυπα διαλύματα, καμπύλες ογκομετρήσεως και μέθοδοι καθορισμού τελικού σημείου.

Στο 5ο κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών ασθενών οξέων και ασθενών βάσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Ογκομετρήσεων Εξουδετερώσεως (Κεφάλαιο 6). Εισάγεται η αρχή της σταθεράς ιοντισμού και του βαθμού διαστάσεως ασθενών οξέων και βάσεων, δίνεται ο ορισμός των ρυθμιστικών διαλυμάτων και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού του pH υδατικών διαλυμάτων. Στο 6ο κεφάλαιο συνοψίζονται οι βασικές αρχές των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως, δίδονται παραδείγματα υπολογισμού του pH των διαλυμάτων σε διάφορα στάδια μιας ογκομετρήσεως και επιλογής του κατάλληλου πρωτολυτικού δείκτη για κάθε ογκομέτρηση και παρουσιάζονται μερικές αντιπροσωπευτικές εφαρμογές.

Στο 7ο κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Ογκομετρήσεων Οξειδοαναγωγής (Κεφάλαιο 8). Εισάγεται η έννοια της ημιαντιδράσεως αναγωγής, επεξηγείται λεπτομερώς η εξίσωση Nernst και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού του δυναμικού ηλεκτροδίων. Στο 8ο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στη θεωρία και τις βασικές αρχές των ογκομετρήσεων οξειδοαναγωγής. Δίνεται έμφαση στον υπολογισμό και σχεδιασμό των καμπυλών ογκομετρήσεως και στον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης με δείκτες οξειδοαναγωγής.

Στο 9ο κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών δυσδιάλυτων ενώσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της Σταθμικής Ανάλυσης (Κεφάλαιο 10) και των Ογκομετρήσεων Καθίζησης (Κεφάλαιο 11). Εισάγεται η αρχή του γινομένου διαλυτότητας δυσδιάλυτων ενώσεων και επεξηγούνται οι παράγοντες που επιδρούν στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου ενώσεως. Στα κεφάλαια 10 και 11 παρουσιάζονται η θεωρία της σταθμικής ανάλυσεως και η θεωρία των ογκομετρήσεων καθίζησης, αντίστοιχα, καθώς επίσης και επιλεγμένες εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία.

Στο 12ο κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών συμπλόκων ενώσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Συμπλοκομετρικών Ογκομετρήσεων (Κεφάλαιο 13). Εισάγεται η αρχή της σταθεράς σχηματισμού και συμβατικής σταθεράς σχηματισμού συμπλόκου ιόντος και διερευνάται η επίδραση σχηματισμού συμπλόκων στη διαλυτότητα δυσδιάλυτων ενώσεων. Στο 13ο κεφάλαιο παρουσιάζονται η θεωρία των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων καθώς επίσης και επιλεγμένες εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία.

Στο Παράρτημα υπάρχουν πίνακες των σταθερών ιοντισμού ασθενών οξέων και βάσεων, σταθερών γινομένου διαλυτότητας δυσδιάλυτων ενώσεων, σταθερών σχηματισμού συμπλοκων ιόντων, δυναμικών ηλεκτροδίων σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα καθώς επίσης και αλλαγές χρωμάτων πρωτολυτικών δεικτών και δεικτών οξειδοαναγωγής.

Σε κάθε κεφάλαιο περιλαμβάνονται επιλεγμένα παραδείγματα για την κατανόηση των εννοιών του κεφαλαίου και στο τέλος κάθε κεφαλαίου υπάρχουν ερωτήσεις και προβλήματα.

Είμαι ευγνώμων στον Κριτικό Αναγνώστη Καθηγητή κο Γεώργιο Ζαχαριάδη του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για τις εύστοχες υποδείξεις και διορθώσεις που έκανε στο σύνολο του ηλεκτρονικού συγγράμματος και στην ομάδα της Δράσης «Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα» για την υποστήριξη μέχρι την ολοκλήρωση του έργου.

Αθήνα, Απρίλιος 2016

A. K. Καλοκαιρινός

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται όλοι οι τρόποι εκφράσεως της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων. Επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού των συγκεντρώσεων διαλυμάτων και περιγράφονται οι βασικές αρχές της δειγματοληψίας.

Προαπαιτούμενη γνώση

Βασικές γνώσεις Γενικής Χημείας κρίνεται ότι θα είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 1.

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Αναλυτική Χημεία μελετά τον χημικό χαρακτηρισμό της ύλης, με κύριο σκοπό τον καθορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής συστάσεως ενός χημικού συστήματος και χωρίζεται στην ποιοτική ανάλυση και την ποσοτική ανάλυση. Η *ποιοτική ανάλυση* έχει σκοπό την ταυτοποίηση (αναγνώριση) των στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων, που υπάρχουν σε ένα άγνωστο δείγμα ύλης, ενώ η *ποσοτική ανάλυση* τον ακριβή προσδιορισμό ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος.

Η ποιοτική ανάλυση είναι στοιχειακή ή μοριακή. Με την *ποιοτική στοιχειακή ανάλυση* ανιχνεύονται στοιχεία ή ιόντα από τα οποία αποτελείται το δείγμα ενώ με την *ποιοτική μοριακή ανάλυση* ανιχνεύονται οι ουσίες που υπάρχουν στο αρχικό δείγμα. Η ποσοτική ανάλυση επίσης διακρίνεται σε στοιχειακή ή μοριακή. Με την *ποσοτική στοιχειακή ανάλυση* προσδιορίζεται η αναλογία των διαφόρων στοιχείων στο δείγμα, ενώ με την *ποσοτική μοριακή ανάλυση* προσδιορίζονται επιπλέον τυχόν δραστικές ομάδες που υπάρχουν σε ένα μείγμα ή σε ένα μόριο, ώστε τελικά να μπορεί να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός του δείγματος.

Οι μαθηματικοί υπολογισμοί της Αναλυτικής Χημείας βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα, που λαμβάνονται με **ακριβείς** μετρήσεις διαφόρων φυσικών μεγεθών. Η επεξεργασία των δεδομένων αυτών γίνεται κυρίως με βάση απλές στοιχειομετρικές σχέσεις και σταθερές χημικής ισορροπίας. Η αξιοπιστία των υπολογισμών επαυξάνεται με στατιστική επεξεργασία των δεδομένων.

1.2. ΤΡΟΠΟΙ ΕΚΦΡΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Ως συγκέντρωση ενός διαλύματος ορίζεται η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που υπάρχει μέσα σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος ή διαλύτη. Η συγκέντρωση εκφράζεται είτε με *φυσικές μονάδες*, δηλαδή μονάδες βάρους και όγκου, είτε με *χημικές μονάδες*, δηλαδή γραμμομόρια (moles) και γραμμοϊσοδύναμα.

1.2.1. Έκφραση της συγκεντρώσεως με φυσικές μονάδες

Οι κυριότεροι τρόποι εκφράσεως της συγκεντρώσεως με φυσικές μονάδες είναι οι παρακάτω:

1. *Στα εκατό κατά βάρος, % β/β*, δηλαδή g διαλυμένης ουσίας σε 100 g διαλύματος. Η συγκέντρωση κατά βάρος είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται συχνά για την έκφραση της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων των συνήθων οξέων (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) και της αμμωνίας.

2. *Στα εκατό κατ' όγκο, % ο/ο*, δηλαδή mL διαλυμένης ουσίας σε 100 mL διαλύματος. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση αναμείξεως αερίων και υγρών. Π.χ. αν 10 mL προπυλικής αλκοόλης αραιωθούν με ύδωρ μέχρις 100 mL, λαμβάνεται διάλυμα προπυλικής αλκοόλης 10% ο/ο.

3. *Στα εκατό κατά βάρος προς όγκο, β/ο*, δηλαδή g διαλυμένης ουσίας σε 100 mL διαλύματος. Ο τρόπος αυτός είναι ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος για την έκφραση της συγκεντρώσεως διαλυμάτων στερεών αντιδραστηρίων.

Είναι προφανές, ότι, όταν η συγκέντρωση εκφράζεται στα εκατό, πρέπει να καθορίζεται, αν αυτή είναι κατά βάρος, κατ' όγκο ή κατά βάρος προς όγκο. Αν δεν καθορίζεται αυτό και είναι αδύνατο να συναχθεί από τα συμφραζόμενα, συνηθίζεται να θεωρείται συγκέντρωση στα εκατό κατ' όγκο, αν η διαλυμένη ουσία είναι υγρή, και κατά βάρος προς όγκο, αν αυτή είναι στερεή.

4. *Μέρη στο εκατομμύριο, ppm*, δηλαδή μέρη βάρους διαλυμένης ουσίας σε 1.000.000 μέρη βάρους (ή όγκου, αν $d = 1 \text{ g/mL}$) διαλύματος. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται για την έκφραση πολύ μικρών συγκεντρώσεων. Για υδατικά διαλύματα, συγκέντρωση 1 ppm αντιστοιχεί σε 1 mg/L ή 1 $\mu\text{g/mL}$. Για εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιείται και η μονάδα *μέρη στο δισεκατομμύριο, ppb*, δηλαδή $\mu\text{g/L}$ ή ng/mL . Π.χ. το πόσιμο ύδωρ περιέχει συνήθως 1 - 15 ppb ιωδίου¹.

1.2.2. Έκφραση της συγκεντρώσεως με χημικές μονάδες

Οι κυριότεροι τρόποι εκφράσεως της συγκεντρώσεως με χημικές μονάδες είναι οι παρακάτω:

1. *Γραμμομοριακή ή μοριακή συγκέντρωση ή μοριακότητα, M (Molarity)*, δηλαδή αριθμός γραμμομορίων (moles) διαλυμένης ουσίας σε ένα λίτρο διαλύματος, mol/L, ή χιλιοστών του mole σε ένα χιλιοστόλιτρο, mmol/mL.

Για τη μοριακότητα ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$M = \frac{\text{αριθμός moles}}{V(L)} = \frac{\text{αριθμός mmoles}}{V(mL)} = \frac{m(g)}{M.B. \left(\frac{g}{\text{mol}}\right) \times V(L)} = \frac{m(mg)}{M.B. \left(\frac{mg}{\text{mmol}}\right) \times V(mL)} \quad (1.1.)$$

όπου

V(L), V(mL) : όγκος του διαλύματος σε λίτρα και χιλιοστόλιτρα, αντίστοιχα

m(g), m(mg) : μάζα διαλυμένης ουσίας σε γραμμάρια και χιλιοστόγραμμα, αντίστοιχα

M.B. : γραμμάρια διαλυμένης ουσίας ανά mole ή χιλιοστόγραμμα ανά mmole

Έτσι διάλυμα K_2SO_4 1 M περιέχει 1 mol $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{L}$ ή 1 mmol $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{mL}$ ή 174,24 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$ (μοριακό βάρος $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,04$) ή 2 mol Na^+/L και 1 mol $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$.

2. *Κανονική συγκέντρωση ή κανονικότητα, N (Normality)*, δηλαδή αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων διαλυμένης ουσίας σε ένα λίτρο διαλύματος, eq/L, ή χιλιοστογραμμοϊσοδυνάμων σε ένα χιλιοστόλιτρο, meq/mL.

Γραμμοϊσοδύναμο (eq) μιας ουσίας είναι η ποσότητα της ουσίας, που παρέχει ή δέχεται ή αντικαθιστά ή είναι χημικός ισοδύναμη με ένα γραμμοϊσοδύναμο υδρογόνου, δηλαδή 1,008 g υδρογόνου. Πιο αναλυτικά:

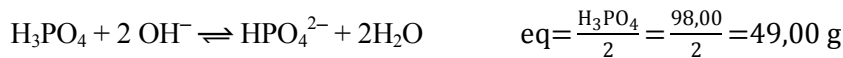
α. Στις *μεταθετικές αντιδράσεις*, γραμμοϊσοδύναμο οξέος είναι η ποσότητα του οξέος, σε g, που παρέχει 1 mole ιόντων H^+ , ενώ γραμμοϊσοδύναμο βάσεως είναι η ποσότητα της βάσεως, σε g, που προσλαμβάνει 1 mole ιόντων H^+ . Γραμμοϊσοδύναμο άλατος είναι η ποσότητα του άλατος, σε g, που αντικαθιστά 1 mole στοιχειωδών θετικών ή αρνητικών φορτίων. Το γραμμοϊσοδύναμο ουσίας που συμμετέχει σε αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου είναι η ποσότητα της ουσίας, σε g, που αντιδρά με ένα mole μονοσθενούς κατιόντος ή 1/2 mole δισθενούς κατιόντος κλπ.

β. Στις *οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις*, γραμμοϊσοδύναμο οξειδωτικού είναι η ποσότητα του οξειδωτικού, σε g, που προσλαμβάνει ένα mole ηλεκτρονίων και γραμμοϊσοδύναμο αναγωγικού είναι η ποσότητα του αναγωγικού, σε g, που παρέχει ένα mole ηλεκτρονίων.

Αντίθετα από το mole, που είναι πάντοτε το ίδιο για μια ουσία, το γραμμοϊσοδύναμο μιας ουσίας αναφέρεται σε μία καθορισμένη χημική αντίδραση της ουσίας και γι' αυτό, αν η ουσία λαμβάνει μέρος σε διάφορες αντιδράσεις, μπορεί να έχει περισσότερες τιμές για την ίδια ουσία. Π.χ. το H_3PO_4 έχει τρία διαφορετικά γραμμοϊσοδύναμα, ανάλογα με τον αριθμό των πρωτονίων του, που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση.

Έτσι,

¹ Αντί του ppm προτιμάται πλέον ως μονάδα το mg/L ή $\mu\text{g/mL}$. Δηλαδή συγκέντρωση 1 ppm αναγράφεται ως 1 mg/L ή 1 $\mu\text{g/mL}$. Ομοίως, 1 ppb αναγράφεται ως 1 $\mu\text{g/L}$ ή 1 ng/mL .



Ομοίως, το KMnO_4 έχει περισσότερα από ένα γραμμοϊσοδύναμα, γιατί τα ιόντα MnO_4^- μπορούν να αναχθούν προς διαφορετικά προϊόντα, αναλόγως των συνθηκών της αντιδράσεως. Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα, που δείχνει την εξάρτηση του γραμμοϊσοδυνάμου από την αντίδραση, είναι το όξινοοξαλικό κάλιο, KHC_2O_4 . Η συγκεκριμένη ένωση δρα είτε ως οξύ είτε ως αναγωγικό. Ως οξύ έχει γραμμοϊσοδύναμο ίσο με $\text{KHC}_2\text{O}_4/1 = 128,13 \text{ g}$ ($\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) και ως αναγωγικό ίσο με $\text{KHC}_2\text{O}_4/2 = 64,06 \text{ g}$ ($\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2\text{e}^- + 2\text{CO}_2\uparrow$). Ορισμένα παραδείγματα, που επεξηγούν τον υπολογισμό του γραμμοϊσοδυνάμου, αναγράφονται στον **Πίνακα 1.1**.

Για την κανονικότητα ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$N = \frac{\text{αριθμός eq}}{V(L)} = \frac{\text{αριθμός meq}}{V(mL)} = \frac{m(g)}{I.B. \left(\frac{g}{\text{eq}}\right) \times V(L)} = \frac{m(mg)}{I.B. \left(\frac{mg}{\text{meq}}\right) \times V(mL)} \quad (1.2.)$$

και

$$\text{Ισοδύναμο βάρος, I.B.} = \frac{\text{M.B.}}{n}$$

όπου $V(L)$, $V(mL)$, $m(g)$, $m(mg)$ και $M.B.$ παριστούν ό,τι και στις σχέσεις (1.1.) και (1.2.).

Η κανονικότητα χρησιμοποιείται κυρίως στην ποσοτική ανάλυση, ενώ η μοριακότητα στην ποιοτική. Η κανονικότητα και η μοριακότητα μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, γιατί ο όγκος του διαλύματος μεταβάλλεται με αυτή, γι' αυτό και πρέπει να ορίζονται για καθορισμένη θερμοκρασία. Το κύριο πλεονέκτημα των δύο αυτών χημικών μονάδων είναι, ότι με αυτές απλοποιούνται οι χημικοί υπολογισμοί. Έτσι, κατά την αντίδραση δύο διαλυμάτων της ίδιας μοριακότητας, οι όγκοι αυτών βρίσκονται σε απλή σχέση μεταξύ τους, ενώ κατά την αντίδραση διαλυμάτων της ίδιας κανονικότητας, οι όγκοι είναι ίσοι. Επειδή τα διαλύματα συνήθως μετρούνται κατ' όγκο στο εργαστήριο, η γνώση των κανονικοτήτων τους επιτρέπει τη διεξαγωγή αντιδράσεων και στοιχειομετρικών υπολογισμών με απλή μέτρηση των όγκων των αντιδρώντων διαλυμάτων, γιατί στην αντίδραση μεταξύ δύο ουσιών Α και Β ισχύει πάντοτε η σχέση

$$\text{αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων Α} = \text{αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων Β} \quad (1.3.)$$

ή

$$N_A \times V_A = N_B \times V_B \quad (1.3.a)$$

όπου V_A και V_B είναι οι όγκοι των διαλυμάτων που αντιδρούν (εκφράζονται στις ίδιες μονάδες, συνήθως mL) και N_A και N_B είναι οι αντίστοιχες κανονικότητες αυτών, που συνήθως εκφράζονται σε meq/mL.

Στους παραπάνω τρόπους εκφράσεως της συγκεντρώσεως των πρότυπων διαλυμάτων, η συγκέντρωση εκφράζεται ως συνάρτηση της ποσότητας της διαλυμένης ουσίας. Είναι όμως δυνατόν η συγκέντρωση να εκφρασθεί και ως συνάρτηση της ποσότητας της προσδιοριζόμενης ουσίας, δηλαδή της ουσίας με την οποία θα αντιδράσει το πρότυπο διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση εκφράζεται με τον τίτλο διαλύματος.

3. *Τίτλος διαλύματος, T (Titer)*. Ο τίτλος ενός διαλύματος εκφράζει το βάρος μιας προσδιοριζόμενης ουσίας, που είναι χημικώς ισοδύναμο με τη μονάδα όγκου του διαλύματος και συνήθως εκφράζεται σε mg/mL.

Εμπειρικά διαλύματα με γνωστό T χρησιμοποιούνται συνήθως σε αναλύσεις ρουτίνας, για την απλούστευση των υπολογισμών. Για τον τίτλο T και για αντίδραση 1:1, ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$T \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = M \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) \times \text{M.B.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right) \quad (1.4.)$$

$$T \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = N \left(\frac{\text{meq}}{\text{mL}} \right) \times \text{I.B.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \quad (1.4.a)$$

όπου N και M είναι η κανονικότητα και μοριακότητα του πρότυπου διαλύματος, και I.B. και M.B. είναι το ισοδύναμο βάρους και το μοριακό βάρος της προσδιοριζόμενης ουσίας, αντίστοιχα.

Παράδειγμα 1.1. 5,00 mL ξιδιού, πυκνότητας 1,006 g/mL, απαιτούν 43,12 mL διαλύματος NaOH 0,1000 N για την ογκομέτρησή τους. Να υπολογισθεί η % κατά βάρος περιεκτικότητα του ξιδιού σε οξικό οξύ.

Λύση. Η ποσότητα του οξικού οξέος στο δείγμα ισούται με

$$43,12 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times \frac{60,05 \text{ mg CH}_3\text{COOH}}{\text{meq}} \times 1,00 \frac{\text{g}}{\text{mg}} = 0,2589 \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

Άρα η εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος του δείγματος σε CH₃COOH ισούται με

$$\% \text{ CH}_3\text{COOH} = \frac{0,2589 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{5,00 \text{ mL} \times 1,006 \frac{\text{g διαλύματος}}{\text{mL}}} \times 100 = \mathbf{5,15}$$

Παράδειγμα 1.2. Η κανονικότητα των διαλυμάτων των οξέων A και B είναι 0,1000 και 0,2000 N, αντίστοιχα. Πόσα mL πρέπει να πάρουμε από κάθε διάλυμα οξέος για να παρασκευάσουμε 250,0 mL διαλύματος οξέος κανονικότητας 0,1200 N;

Λύση. Έστω ότι χρειάζονται y mL από το διάλυμα του οξέος A, επομένως και (250,0 - y) mL από το διάλυμα του οξέος B. Έχουμε

$$y \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} + (250,0 - y) \text{ mL} \times 0,2000 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} = 0,1200 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times 250,0 \text{ mL}$$

ή $y = 200,0 \text{ mL}$. Επομένως πρέπει να πάρουμε **200,0 mL** διαλύματος οξέος A και **50,00 mL** διαλύματος οξέος B.

Πίνακας 1.1. Γραμμοϊσοδύναμα ηλεκτρολυτών

Αντιδρώσα ουσία	Γραμμοϊσοδύναμο	
	Μέθοδος υπολογισμού	Παραδείγματα
Μεταθετικές αντιδράσεις		
Οξύ	$\frac{\text{M.B.}}{\text{αριθμός H}^+ \text{ που παρέχει ένα μόριο οξέος}}$	$\frac{\text{HCl}}{1} = 36,46 \text{ g}$ $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} = 49,04 \text{ g}$
Βάση	$\frac{\text{M.B.}}{\text{αριθμός H}^+ \text{ που προσλαμβάνει ένα μόριο οξέος}}$	$\frac{\text{NaOH}}{1} = 40,00 \text{ g}$ $\frac{\text{Ca(OH)}_2}{2} = 74,08 \text{ g}$
Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις		
Οξειδωτικό	$\frac{\text{M.B.}}{\text{αριθμός ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει ένα μόριο οξειδωτικού}}$	$\frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31,61 \text{ g}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\frac{\text{KMnO}_4}{3} = 52,68 \text{ g}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ $\frac{\text{KMnO}_4}{1} = 158,04 \text{ g}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
Αναγωγικό	$\frac{\text{M.B.}}{\text{αριθμός ηλεκτρονίων που αποβάλλει ένα μόριο αναγωγικού}}$	$\frac{\text{FeSO}_4}{1} = 151,91 \text{ g}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\frac{\text{H}_2\text{S}}{2} = 17,04 \text{ g}$ $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}$

1.3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Το πρώτο στάδιο ενός ποσοτικού προσδιορισμού είναι η *δειγματοληψία*. Ένα δείγμα πρέπει να είναι *ομογενές*, να έχει δηλαδή ίδια σύσταση σε όλη τη μάζα του και οι διακυμάνσεις του τελικού αποτελέσματος να οφείλονται μόνο στην ικανότητα του αναλυτή και στα τυχαία σφάλματα που υπεισέρχονται στην πορεία της ανάλυσης. Ομογενή είναι τα δείγματα που δίνονται σε φοιτητές για ανάλυση. Συνήθως όμως τα πραγματικά δείγματα είναι *ετερογενή*, δηλαδή έχουν διαφορετική σύσταση από σημείο σε σημείο. Παραδείγματα πραγματικών δειγμάτων είναι ένα φορτίο ενός ορυκτού ή κάποιας πρώτης ύλης, ένας αγρός με φρούτα ή λαχανικά και τα ιζήματα μιας λίμνης. Ακόμη και το ύδωρ της λίμνης είναι ετερογενές δείγμα. Το επιφανειακό ύδωρ δεν αναμειγνύεται γρήγορα με το ύδωρ που είναι κοντά στον πυθμένα. Επιπλέον, το ανώτερο τμήμα του ύδατος βρίσκεται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, ενώ το κατώτερο βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιζήματα του πυθμένα. Οι μικροοργανισμοί που επηρεάζουν τη χημική σύσταση του ύδατος βρίσκονται σε διάφορα βάθη. Συνήθως

υπάρχουν και βαθμιδώσεις θερμοκρασίας και πυκνότητας με το βάθος, με συνέπεια τα διάφορα στρώματα της λίμνης να έχουν διαφορετικές συστάσεις.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση ενός ετερογενούς δείγματος εξαρτώνται από τον τρόπο που έχει γίνει η επιλογή του δείγματος. Η σύσταση του δείγματος μπορεί να μεταβληθεί και με τον χρόνο, εξαιτίας αλληλεπιδράσεων των συστατικών του δείγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα ή με τα υλικά του δοχείου, που χρησιμοποιείται για τη φύλαξή του.

Η επιλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά. Η διαδικασία επιλογής εξαρτάται από τη φυσική κατάσταση του δείγματος και συνήθως περιγράφεται διεξοδικά στις αντίστοιχες επίσημες μεθόδους αναλύσεως. Παρακάτω αναφέρονται μόνο μερικές γενικές αρχές και γενικά στάδια δειγματοληψίας.

Τα γενικά στάδια της δειγματοληψίας είναι:

1. Αναγνώριση του συνόλου του δείγματος από το οποίο πρέπει να παρθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα, π.χ. φορτίο κάποιου υλικού, φιαλίδια με δισκία φαρμάκου, λάσπη από τον πυθμένα ενός ποταμού.

2. Συλλογή του *χονδρικού δείγματος* (*gross sample*), δηλαδή δείγματος που είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου του υλικού προς ανάλυση (στάδιο 1).

3. Μείωση του χονδρικού δείγματος σε μια μικρότερη ποσότητα *εργαστηριακού δείγματος* (*laboratory sample*), που είναι κατάλληλη για ανάλυση στο εργαστήριο με τη μέθοδο που έχει επιλεγεί.

Τα στάδια 2 και 3 απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή, γιατί αν το τελικό δείγμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό του αρχικού, τότε το αποτέλεσμα της αναλύσεως, όσο καλά και αν γίνει η ανάλυση, δεν θα αντιπροσωπεύει το αρχικό δείγμα. Αν η δειγματοληψία γίνει με κάποια από τις προτεινόμενες πορείες, τότε το τελικό αποτέλεσμα δεν μπορεί να έχει μικρότερη αβεβαιότητα από την αβεβαιότητα που έχει εισχωρήσει στην ανάλυση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Η συλλογή του χονδρικού δείγματος εξαρτάται από τη φυσική κατάσταση του αρχικού δείγματος.

Στερεά δείγματα

Στην περίπτωση στερεών δειγμάτων, το μέγεθος του χονδρικού δείγματος ποικίλλει από μερικά γραμμάρια ως μερικά κιλά. Η διαδικασία λήψεως του χονδρικού δείγματος εξαρτάται από την ανομοιογένεια του υλικού, τις μεταβολές του μεγέθους των σωματιδίων και την ανομοιογένεια στο εσωτερικό των σωματιδίων του στερεού.

Η συλλογή ενός *τυχαίου δείγματος* (*random sample*) γίνεται με διαχωρισμό του υλικού προς ανάλυση σε επιμέρους τμήματα και επιλογή κάποιων τμημάτων με κάποια τυχαία διαδικασία. Π.χ. για την ανάλυση κάποιου στερεού που βρίσκεται σε φιάλες, οι φιάλες αριθμούνται και στη συνέχεια επιλέγονται με μία τυχαία διαδικασία κάποιες φιάλες ως τυχαία δείγματα. Η συλλογή ενός *σύνθετου δείγματος* (*composite sample*) γίνεται με ανάμειξη διαφόρων τμημάτων από διάφορα σημεία του υλικού που πρέπει να αναλυθεί. Π.χ. αν κάποιο στερεό είναι διαθέσιμο σε ζώνες που οι ποσότητές τους βρίσκονται σε αναλογία 1:5:3, τότε το σύνθετο δείγμα προκύπτει με ανάμειξη στερεού από κάθε ζώνη στην ίδια αναλογία.

Η μείωση του μεγέθους του στερεού χονδρικού δείγματος γίνεται με θραύση και κονιοποίηση. Το στάδιο αυτό απαιτεί μεγάλη προσοχή για να μη μολυνθεί το εργαστηριακό δείγμα από συστατικά των συσκευών που χρησιμοποιούνται.

Υγρά δείγματα

Τα δείγματα αυτά είναι συνήθως ομογενή και δεν παρουσιάζουν τις δυσκολίες των στερεών δειγμάτων. Στις κλινικές αναλύσεις, το μέγεθος του χονδρικού δείγματος είναι πολύ μικρό (μερικά mL ως μερικά μ L) και χρησιμοποιείται ως εργαστηριακό δείγμα.

Αέρια δείγματα

Κατά τη συλλογή αέριου δείγματος είναι απαραίτητη η γνώση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Η πορεία της δειγματοληψίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που δεν είναι δυνατό να αναφερθούν στο παρόν βιβλίο.

1.4. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ²

1.1. Να αποδοθούν με ορισμούς ή τύπους ή παραδείγματα οι εξής έννοιες: α) mole, β) μοριακότητα, γ) κανονικότητα, δ) γραμμοϊσοδύναμο.

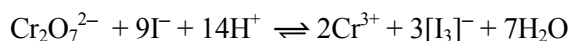
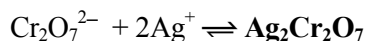
1.2. Συγκρίνετε μεταξύ τους τους διάφορους τρόπους εκφράσεως της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων. Ποια είναι τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καθενός απ' αυτούς;

1.3. Επεξηγήστε με παραδείγματα τον υπολογισμό του γραμμοϊσοδυναμίου οξέων, βάσεων, αλάτων, καθώς και οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων.

1.4. Ποια είναι η επίδραση της δειγματοληψίας στο τελικό αποτέλεσμα ενός ποσοτικού προσδιορισμού;

1.5. Οι παρακάτω προτάσεις είναι ορθές ή λανθασμένες; Αιτιολογήστε την απάντησή σας:

α) Το γραμμοϊσοδύναμο του διχρωμικού καλίου στις παρακάτω δύο εξισώσεις είναι το ίδιο:



β) Το γραμμοϊσοδύναμο μιας ουσίας δεν είναι σταθερό και εξαρτάται από την αντίδραση, στην οποία αυτή λαμβάνει μέρος.

γ) Η κανονικότητα ενός διαλύματος είναι πάντοτε μεγαλύτερη από τη μοριακότητά του.

1.6. Διάλυμα HCl 0,1000 M ιοντίζεται ποσοτικά, διάλυμα όμως CH₃COOH 0,1000 M ιοντίζεται μόνο κατά 1,34%. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,2500 N απαιτούνται για την εξουδετέρωση 100 mL από καθένα από τα παραπάνω διαλύματα;

1.7. Να υπολογισθούν η μοριακότητα και η κανονικότητα καθενός από τα ακόλουθα διαλύματα:

α) CH₃COOH πυκνότητας 1,05 g/mL περιεκτικότητας 99,5% κατά βάρος

β) NH₃ πυκνότητας 0,898 g/mL, περιεκτικότητας 28,0% κατά βάρος

γ) HCl πυκνότητας 1,18 g/mL, περιεκτικότητας 35,6% κατά βάρος

δ) HNO₃ πυκνότητας 1,41 g/mL, περιεκτικότητας 67,5% κατά βάρος.

1.8. Πόσα mL ύδατος πρέπει να προστεθούν σε 990 mL διαλύματος HCl 0,1038 N, ώστε το τελικό διάλυμα να είναι ακριβώς 0,1000 N;

² Για τη λύση όλων των προβλημάτων του παρόντος βιβλίου υποτίθεται, εκτός εάν δηλώνεται διαφορετικά, ότι κατά την προσθήκη στερεού ή αερίου μέσα σε διάλυμα ο όγκος του διαλύματος παραμένει αμετάβλητος και ότι ο όγκος μείγματος, που προκύπτει από ανάμειξη διαλυμάτων, ισούται με το άθροισμα των όγκων των διαλυμάτων που αναμειγνύονται. Η πυκνότητα του ύδατος θεωρείται ίση με 1,000 g/mL.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται ο τρόπος αναγραφής χημικών αντιδράσεων και χημικών εξισώσεων. Δίνεται έμφαση στον υπολογισμό του αριθμού οξειδώσεως και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα.

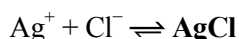
Προαπαιτούμενη γνώση

Βασικές γνώσεις Γενικής Χημείας και χημικής ισορροπίας κρίνεται ότι είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 2.

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αντιδράσεις που γίνονται σε υδατικά διαλύματα μπορεί να περιλαμβάνουν μόρια ή ιόντα ή μόρια και ιόντα. Οι καθαρά μοριακές αντιδράσεις είναι πιο συνηθισμένες στην Οργανική Χημεία και είναι βραδείες, στο δε σημείο ισορροπίας τους σημαντικές ποσότητες των ουσιών που αντιδρούν δεν έχουν μετατραπεί σε προϊόντα. Οι καθαρά ιοντικές αντιδράσεις συναντώνται κυρίως στην Ανόργανη και την Αναλυτική Χημεία, είναι ταχύτερες και κατά κανόνα η ισορροπία αποκαθίσταται σ' αυτές μετά την πρακτικώς πλήρη μετατροπή των ουσιών που αντιδρούν σε προϊόντα. Οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μόρια και ιόντα μοιάζουν με τις καθαρά ιοντικές αντιδράσεις και είναι πολύ συνηθισμένες.

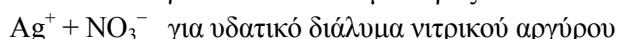
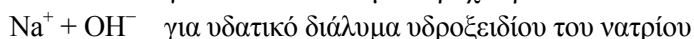
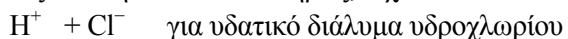
Οι χημικές αντιδράσεις συμβολίζονται με τις χημικές εξισώσεις, μοριακές ή ιοντικές. Οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ιόντα συμβολίζονται με ιοντικές εξισώσεις. Κατά τον συμβολισμό μιας χημικής αντίδρασης με μία ιοντική εξίσωση, αναγράφονται μόνο τα σωματίδια εκείνα που αποτελούν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης. Όλα τα υπόλοιπα σωματίδια (ιόντα ή μόρια) παραλείπονται, γιατί δεν συμμετέχουν στην αντίδραση. Π.χ., κατά την προσθήκη διαλύματος χλωριούχου ενώσεως (π.χ. HCl, NaCl) σε διάλυμα άλατος αργύρου (π.χ. AgNO₃, CH₃COOAg), το λευκό ίζημα που σχηματίζεται αποτελείται πάντοτε από χλωριούχο άργυρο. Επομένως, συμπεραίνεται, ότι στην αντίδραση λαμβάνουν μέρος μόνο τα ιόντα αργύρου και χλωρίου, γι' αυτό και αυτή παριστάνεται με την ιοντική εξίσωση



2.2. ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Με αναγραφή των χημικών εξισώσεων σύμφωνα με ορισμένους συμβατικούς κανόνες επιτυγχάνεται η παροχή χρήσιμων πληροφοριών, που αφορούν τις ουσίες οι οποίες περιλαμβάνονται σε μία χημική αντίδραση. Για τον σκοπό αυτό απαραίτητη προϋπόθεση είναι η γνώση ορισμένων ιδιοτήτων των αντιδρώντων και των προϊόντων, καθώς και των συνθηκών της αντίδρασης. Οι κανόνες αυτοί συνοψίζονται ως εξής:

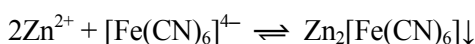
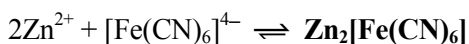
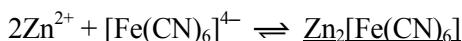
1. Με τη μορφή ιόντων αναγράφονται οι ευδιάλυτοι ισχυροί ηλεκτρολύτες επειδή κατά τη διάλυσή τους στο νερό ιοντίζονται ή δίστανται πλήρως, π.χ.



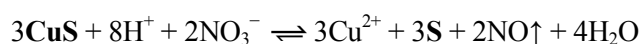
2. Με τη μορφή μορίων αναγράφονται:

α. Οι στερεές ουσίες, είτε υπάρχουν εξαρχής είτε σχηματίζονται ως ιζήματα κατά την αντίδραση, π.χ. AgCl, Zn(OH)₂. Οι τύποι των στερεών ουσιών είτε υπογραμμίζονται, είτε αναγράφονται με μαύρα (bold) στοιχεία, είτε σημειώνεται ένα βέλος που κατευθύνεται προς τα κάτω δίπλα στον χημικό τύπο της ουσίας, ώστε οι αδιάλυτες

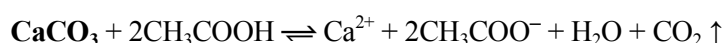
ουσίες να διακρίνονται από τις ευδιάλυτες, π.χ.



β. Τα αέρια. Η έκλυση αερίου από διάλυμα υποδηλώνεται με βέλος, που κατευθύνεται προς τα πάνω και αναγράφεται δίπλα στον χημικό τύπο του αερίου, π.χ.



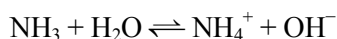
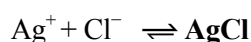
γ. Οι ευδιάλυτοι ασθενείς ηλεκτρολύτες, π.χ.



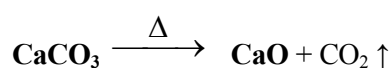
3. Ένα απλό βέλος \rightarrow σε μία εξίσωση δηλώνει, ότι η αντίδραση προχωρεί εξ ολοκλήρου προς τη δεικνυόμενη κατεύθυνση.

4. Ένα διπλό βέλος (\rightleftharpoons) δηλώνει ότι η αντίδραση είναι *αμφίδρομη*.

Εάν το σημείο ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης είναι μετατοπισμένο προς μία κατεύθυνση, το βέλος που δείχνει αυτή την κατεύθυνση γράφεται μεγαλύτερο από το άλλο, π.χ.



Ο καταλύτης, η θερμοκρασία ή η χρησιμοποίηση θερμότητας (που παριστάνεται με Δ) αναγράφονται πάνω ή κάτω από το βέλος, π.χ.

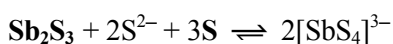
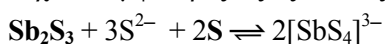


Για να είναι ορθή μία χημική εξίσωση, πρέπει να είναι:

- 1) σύμφωνη με τα πειραματικά δεδομένα,
- 2) *ισοσταθμισμένη* από άποψη μάζας, δηλαδή ο αριθμός των ατόμων κάθε στοιχείου πρέπει να είναι ίδιος και στα δύο μέλη της εξίσωσης και
- 3) *ισοσταθμισμένη* από άποψη ηλεκτρικών φορτίων, δηλαδή το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων να είναι επίσης ίδιο σε αμφότερα τα μέλη αυτής.

Ο έλεγχος της ορθότητας μιας εξίσωσης από άποψη μάζας και φορτίων είναι απαραίτητος, γιατί μπορεί να υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί αριθμητικών συντελεστών που ισοσταθμίζουν τα άτομα σε δεδομένη ιοντική εξίσωση, απ' αυτούς όμως μόνον ο συνδυασμός που ισοσταθμίζει και τα φορτία είναι ορθός.

Π.χ. σε αμφότερες τις εξισώσεις:



τα άτομα είναι ισοσταθμισμένα, μόνο όμως η πρώτη εξίσωση είναι ορθή, γιατί μόνο σε αυτή υπάρχει και

ισοστάθμιση φορτίων. Η δεύτερη εξίσωση είναι λανθασμένη, γιατί υπάρχουν τέσσερα αρνητικά φορτία στο αριστερό μέλος αυτής και έξι στο δεξιό.

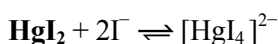
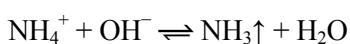
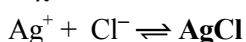
2.3. ΤΥΠΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Οι χημικές αντιδράσεις ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες, τις *μεταθετικές αντιδράσεις*, στις οποίες δεν γίνεται μεταβολή αριθμού οξείδωσης, και τις *οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις*, στις οποίες γίνεται μεταβολή αριθμού οξείδωσης. Στην ποιοτική ανάλυση συναντώνται συχνά και οι δύο τύποι των αντιδράσεων.

2.3.1. Μεταθετικές αντιδράσεις

Οι μεταθετικές αντιδράσεις γίνονται εξαιτίας της απομάκρυνσης ενός ή περισσότερων προϊόντων από τον κύκλο της αντίδρασης. Η απομάκρυνση γίνεται με σχηματισμό (α) ιζήματος, (β) αερίου, (γ) ελάχιστα ιοντιζόμενης διαλυτής ουσίας.

Π.χ.



2.3.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, δηλαδή μία αντίδραση που περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων, ένα από τα αντιδρώντα σωματίδια οξειδώνεται (αποβάλλει ηλεκτρόνια), ενώ ταυτόχρονα κάποιο άλλο ανάγεται (προσλαμβάνει ηλεκτρόνια), δηλαδή, οξείδωση είναι η απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων. Δεν μπορεί να γίνει οξείδωση ενός σωματιδίου χωρίς να γίνει συγχρόνως αναγωγή κάποιου άλλου, ούτε το αντίστροφο, γι' αυτό και μιλάμε για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Για την ευκολότερη παρακολούθηση της μετακίνησης ηλεκτρονίων σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση χρησιμοποιείται ο όρος *αριθμός οξείδωσης* (κατάσταση οξείδωσης).

Ο αριθμός οξείδωσης αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία μόνο στην περίπτωση μονοατομικών ιόντων (ιόντων που περιέχουν μόνο ένα άτομο). Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις είναι το φορτίο που ένα άτομο «φαίνεται» να έχει όταν τα ηλεκτρόνια αριθμούνται σύμφωνα με δύο αυθαίρετους κανόνες:

- α. κοινά ηλεκτρόνια *ανόμοιων* ατόμων θεωρούνται ότι ανήκουν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο,
- β. κοινά ηλεκτρόνια *όμοιων* ατόμων διαμοιράζονται εξίσου στα δύο άτομα.

Π.χ. στο μόριο του H_2 , επειδή το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων ανήκει εξίσου στα δύο άτομα υδρογόνου, το φαινομενικό φορτίο καθενός ατόμου και συνεπώς και ο αριθμός οξείδωσής του είναι 0. Στο μόριο του H_2O , το οξυγόνο είναι το ηλεκτραρνητικότερο άτομο, γι' αυτό και τα κοινά ηλεκτρόνια θεωρούνται ότι ανήκουν μόνο στο οξυγόνο. Επομένως, το φαινομενικό φορτίο και συνεπώς και ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι +1, γιατί το άτομό του θεωρείται ότι έχει μόνο ένα πρωτόνιο, ενώ του οξυγόνου είναι -2, γιατί ο αριθμός των ηλεκτρονίων του φαινομενικά είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των πρωτονίων κατά δύο. Με όμοιο τρόπο, από τους ηλεκτρονιακούς τύπους των διαφόρων μορίων και ιόντων μπορεί να υπολογισθεί το φαινομενικό φορτίο καθενός ατόμου και επομένως και ο αριθμός οξείδωσής του. Η αναγραφή όμως ηλεκτρονιακών τύπων και η αρίθμηση των ηλεκτρονίων είναι επίπονη, γι' αυτό και ο αριθμός οξείδωσης βρίσκεται συνήθως με τη βοήθεια των παρακάτω κανόνων που προέρχονται από τους παραπάνω δύο γενικούς κανόνες:

1. Στα *ελεύθερα στοιχεία*, κάθε άτομο έχει αριθμό οξείδωσης 0, ανεξάρτητα από το πολύπλοκο του μορίου. Π.χ. το χλώριο στο Cl_2 , ο φωσφόρος στο P_4 και το θείο στο S_8 έχουν αριθμούς οξείδωσης ίσους με μηδέν.
2. Στα *μονοατομικά ιόντα*, ο αριθμός οξείδωσης του ατόμου είναι ίσος με το φορτίο του ιόντος. Π.χ. ο αριθμός οξείδωσης του σιδήρου στα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} είναι +2 και +3, αντίστοιχα.
3. Στις ενώσεις οξυγόνου, κατά κανόνα, ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου είναι -2.

Εξαιρέσεις: τα υπεροξείδια, όπου ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου είναι -1 και το OF_2 , όπου ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου είναι +2.

4. Στις ενώσεις υδρογόνου, κατά κανόνα, ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι +1.

Εξαιρέσεις: Ορισμένα υδρίδια, π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, όπως NaH, CaH₂, όπου το άτομο υδρογόνου είναι ενωμένο με λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο, οπότε ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι -1.

5. Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης των ατόμων ουδέτερου μορίου είναι μηδέν, ενώ πολυατομικού ιόντος ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Παράδειγμα 2.1. Να υπολογισθεί ο αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.) του θείου στο H₂SO₄.

Λύση: Έστω ότι ο Α.Ο. του S είναι ίσος με x. Σύμφωνα με τον 5^ο κανόνα καταστρώνεται μία εξίσωση, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο Α.Ο. του H είναι +1 (4^{ος} κανόνας) και του οξυγόνου -2 (3^{ος} κανόνας): $x + 2(+1) + 4(-2) = 0$, άρα $x = +6$, δηλαδή ο αριθμός οξείδωσης του θείου είναι +6

Παράδειγμα 2.2. Να υπολογισθεί ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου στο διχρωμικό ιόν, Cr₂O₇²⁻.

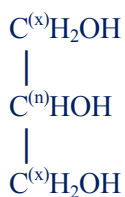
Λύση: Με την ίδια πορεία του προηγούμενου παραδείγματος προκύπτει ότι αν x είναι ο Α.Ο. του Cr, προκύπτει η εξίσωση $2x + 7(-2) = -2$, άρα $x = +6$, δηλαδή ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου είναι +6.

Γενικά, ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου είναι θετικός, όταν το άτομο είναι ενωμένο με ηλεκτραρνητικότερο άτομο, αρνητικός, όταν είναι ενωμένο με λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο και μηδέν, όταν είναι ενωμένο με όμοιο άτομο. Στην περίπτωση του άνθρακα, ο C είναι αρνητικός σε σχέση με το H (δηλαδή -1) και θετικός σε σχέση με το O (+1 ή +2) και το N (+3 ή +2 ή +1). Οι σχετικές ηλεκτραρνητικότητες είναι $H < C < N < O$.

Όταν ένα άτομο είναι ενωμένο με δύο ή περισσότερα άτομα διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας, ο αριθμός οξείδωσής του εκτιμάται από το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης, δηλαδή, βρίσκεται ο αριθμός οξείδωσης του ατόμου ως προς κάθε άτομο με το οποίο είναι ενωμένο και στη συνέχεια υπολογίζεται το αλγεβρικό άθροισμα αυτών των αριθμών.

Αυτός ο τρόπος χρησιμοποιείται συνήθως για την εύρεση των αριθμών οξείδωσης των ατόμων άνθρακα σε οργανικές ενώσεις.

Παράδειγμα 2.3. Να υπολογισθεί ο αριθμός οξείδωσης καθενός ατόμου άνθρακα στη γλυκερίνη (CH₂OHCHOHCH₂OH).



Λύση. Ο αριθμός οξείδωσης n του μεσαίου ατόμου άνθρακα είναι -1 ως προς το H γιατί το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων θεωρείται ότι ανήκει στον άνθρακα που είναι πιο ηλεκτραρνητικός και επομένως θεωρείται ότι το άτομο άνθρακα έχει κερδίσει 1 ηλεκτρόνιο, άρα έχει φαινομενικό φορτίο -1, +1 ως προς το οξυγόνο της ομάδας -OH ή ως προς την ομάδα -OH γιατί το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου θεωρείται ότι ανήκει στο οξυγόνο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον άνθρακα οπότε το άτομο άνθρακα θεωρείται ότι έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο, άρα φαινομενικό φορτίο +1 ή, με διαφορετικά λόγια, η ομάδα -OH έχει φορτίο -1 (-2 το οξυγόνο και +1 το υδρογόνο, άρα αλγεβρικό άθροισμα -1), άρα ο άνθρακας έχει +1 ως προς την ομάδα -OH, και μηδέν ως προς κάθε άτομο άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο.

Επομένως, ο αριθμός οξείδωσης n του μεσαίου ατόμου άνθρακα δίδεται από την εξίσωση: $n = (-1) + (+1) +$

$2(0) = 0$, δηλαδή είναι μηδέν, και ο αριθμός οξείδωσης καθενός από τα άλλα δύο άτομα άνθρακα δίδεται από την εξίσωση: $x = 2(-1) + (+1) + (0) = -1$, δηλαδή είναι -1 .

Παράδειγμα 2.4. Να υπολογισθεί ο αριθμός οξείδωσης καθενός ατόμου άνθρακα στο οξικό οξύ (CH_3COOH).

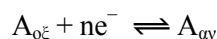
Λύση: Ο αριθμός οξείδωσης n του ατόμου άνθρακα της μεθυλικής ομάδας ισούται με $n = 3(-1) + (0) = -3$ και ο αριθμός οξείδωσης x του ατόμου άνθρακα της καρβοξυλικής ομάδας ισούται με $x = (0) + (+2) + (+1) = +3$.³

Εξ ορισμού, οξειδωτικό μέσο (ή απλώς οξειδωτικό) είναι η ουσία που προκαλεί οξείδωση σε μια άλλη ουσία. Το οξειδωτικό μέσο προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από την άλλη ουσία, οπότε το ίδιο ανάγεται (ελαττώνεται ο αριθμός οξείδωσής του ή ο αριθμός οξείδωσης κάποιου από τα στοιχεία που περιέχει), ενώ αναγωγικό μέσο (ή απλώς αναγωγικό) είναι η ουσία που προκαλεί αναγωγή σε μια άλλη ουσία. Το αναγωγικό μέσο δίνει ηλεκτρόνια στην άλλη ουσία, οπότε το ίδιο οξειδώνεται (αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσής του ή ο αριθμός οξείδωσης κάποιου από τα στοιχεία που περιέχει).

Η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται ταυτόχρονα και ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων που αποβάλλει το αναγωγικό είναι ίσος με το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το οξειδωτικό.

Εφόσον σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση ένα από τα αντιδρώντα σωματίδια οξειδώνεται ενώ συγχρόνως ένα άλλο ανάγεται, η οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μία ημιαντίδραση αναγωγής και μία ημιαντίδραση οξείδωσης. Οι ημιαντιδράσεις αυτές είναι οι αντιδράσεις που γίνονται στα ηλεκτρόδια γαλβανικού στοιχείου το οποίο χρησιμοποιεί την οξειδοαναγωγική αντίδραση ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας.

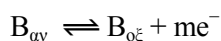
Η εξίσωση μιας ημιαντίδρασης αναγωγής μπορεί να γραφεί με τη γενική μορφή



Το οξειδωτικό $A_{\text{οξ}}$ και η ανηγμένη του μορφή $A_{\text{αν}}$ είναι δύο καταστάσεις οξειδώσεως του ίδιου στοιχείου και αποτελούν ένα συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος, π.χ. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Όσο ισχυρότερο είναι το οξειδωτικό $A_{\text{οξ}}$, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του για πρόσληψη ηλεκτρονίων, τόσο περισσότερο η παραπάνω ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή προς όφελος της ανηγμένης μορφής $A_{\text{αν}}$.

Μία ημιαντίδραση οξείδωσης μπορεί να συμβολισθεί με την εξίσωση της γενικής μορφής



Όμοια, το αναγωγικό $B_{\text{αν}}$ και η οξειδωμένη του μορφή $B_{\text{οξ}}$ είναι δύο καταστάσεις οξειδώσεως του ίδιου στοιχείου και αποτελούν ένα συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος, π.χ. $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$

Παρόμοια, όσο ισχυρότερο είναι το αναγωγικό $B_{\text{αν}}$, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του για αποβολή ηλεκτρονίων, τόσο περισσότερο η παραπάνω ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή προς

³ Το άτομο άνθρακα έχει αριθμό οξείδωσης $+2$ ως προς το οξυγόνο ενωμένο με διπλό δεσμό γιατί τα δύο κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων θεωρούνται ότι ανήκουν στο άτομο του οξυγόνου, επομένως το άτομο άνθρακα θεωρείται ότι έχει χάσει 2 ηλεκτρόνια, άρα φαινομενικό φορτίο $+2$.

όφελος της οξειδωμένης μορφής B_{ox} .

Προφανώς, αν οι δύο εξισώσεις προστεθούν κατά μέλη, αφού πολλαπλασιασθούν με κατάλληλους αριθμούς ώστε ο αριθμός ηλεκτρονίων να είναι ίδιος και στις δύο, προκύπτει η εξίσωση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Η θέση ισορροπίας μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση κατά την οποία σχηματίζεται το ασθενέστερο οξειδωτικό και το ασθενέστερο αναγωγικό.

Η ισχύς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων εκφράζεται ποσοτικά με τα κανονικά δυναμικά αναγωγής. Ε° Όσο μεγαλύτερη αλγεβρικά είναι η τιμή του κανονικού δυναμικού αναγωγής ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι η οξειδωμένη μορφή του ζεύγους και κατά συνέπεια τόσο ασθενέστερο αναγωγικό είναι η ανηγμένη μορφή του ζεύγους. Στον **Πίνακα 2.1.** συνοψίζονται οι όροι που χρησιμοποιούνται στην οξειδοαναγωγή.

Πίνακας 2.1. Χρησιμοποιούμενοι όροι στην οξειδοαναγωγή

Όρος	Μεταβολή ηλεκτρονίων	Μεταβολή αριθμού οξείδωσης
Οξείδωση	απώλεια ηλεκτρονίων	Αύξηση
Αναγωγή	πρόσληψη ηλεκτρονίων	Ελάττωση
οξειδωτικό μέσον	προσλαμβάνει ηλεκτρόνια	Ελάττωση
αναγωγικό μέσον	αποβάλλει ηλεκτρόνια	Αύξηση

2.4. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ

Τα κυριότερα οξειδωτικά μέσα είναι τα μεταλλοϊόντα σε υψηλές καταστάσεις οξείδωσης, τα ελεύθερα αμέταλλα και μόρια ή ιόντα, τα οποία περιέχουν στοιχείο που βρίσκεται σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης, ενωμένο με οξυγόνο, ενώ τα κυριότερα αναγωγικά μέσα είναι τα μεταλλοϊόντα σε χαμηλές καταστάσεις οξείδωσης, τα μέταλλα, τα ανιόντα των αμετάλλων, καθώς και μόρια ή ιόντα, τα οποία περιέχουν στοιχείο που βρίσκεται σε χαμηλή κατάσταση οξείδωσης, ενωμένο με οξυγόνο. Στους **Πίνακες 2.2.** και **2.3.** αναγράφονται τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, αντίστοιχα.

Πίνακας 2.2. Συνήθη οξειδωτικά μέσα

Οξειδωτικό	Συνθήκες	Ανηγμένη μορφή	Μεταβολή Α.Ο.
MnO ₄ ⁻	Ισχυρά όξινο διάλυμα	Mn ²⁺	+7 σε +2
MnO ₄ ⁻	Ισχυρά βασικό διάλυμα	MnO ₄ ²⁻	+7 σε +6
MnO ₄ ⁻	Ασθενώς όξινο, ουδέτερο, ασθενώς βασικό διάλυμα	MnO ₂	+7 σε +4
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Όξινο διάλυμα	Cr ³⁺	+6 σε +3
NO ₃ ⁻	Πυκνό HNO ₃ (16 M)	NO ₂	+5 σε +4
NO ₃ ⁻	Αραιό HNO ₃ (4 M)	NO	+5 σε +2
IO ₄ ⁻	Όξινο διάλυμα	IO ₃ ⁻	+7 σε +5
Cl ₂	Όξινο διάλυμα	Cl ⁻	0 σε -1
Br ₂	Όξινο διάλυμα	Br ⁻	0 σε -1
I ₂	Όξινο διάλυμα	I ⁻	0 σε -1
Ce ⁴⁺	Όξινο διάλυμα	Ce ³⁺	+4 σε +3
HNO ₂	Όξινο διάλυμα	NO	+3 σε +2
H ₂ O ₂	Όξινο διάλυμα	H ₂ O	-1 σε -2
H ₂ O ₂	Βασικό διάλυμα	OH ⁻	-1 σε -2

Πίνακας 2.3. Συνήθη αναγωγικά μέσα

Αναγωγικό	Συνθήκες	Οξειδωμένη μορφή	Μεταβολή Α.Ο.
Al	Όξινο διάλυμα	Al ³⁺	0 σε +3
Zn	Όξινο διάλυμα	Zn ²⁺	0 σε +2
H ₂ S	Όξινο διάλυμα	S	-2 σε 0
Sn ²⁺	Όξινο διάλυμα	Sn ⁴⁺	+2 σε +4
Fe ²⁺	Όξινο διάλυμα	Fe ³⁺	+2 σε +3
C ₂ O ₄ ²⁻	Όξινο διάλυμα	CO ₂	+3 σε +4
I ⁻	Όξινο διάλυμα	I ₂	-1 σε 0
H ₂ SO ₃	Όξινο διάλυμα	SO ₄ ²⁻	+4 σε +6
H ₂ O ₂	Όξινο διάλυμα	O ₂	-1 σε 0

2.5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Τα θεμελιώδη δεδομένα, στα οποία βασίζονται όλες οι μέθοδοι ισοστάθμισης των χημικών εξισώσεων με τις οποίες συμβολίζονται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, είναι ότι η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται ταυτόχρονα και ότι το οξειδωτικό αντιδρά με το αναγωγικό σε ισοδύναμες ποσότητες (δηλαδή ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων που αποβάλλει το αναγωγικό είναι ίσος με το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το οξειδωτικό).

Η *ισοστάθμιση*, δηλαδή η εύρεση των συντελεστών των χημικών εξισώσεων, γίνεται με τη *μέθοδο του αριθμού οξείδωσης*⁴.

Στη μέθοδο αυτή, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης αναγράφονται σε μία εξίσωση, η οποία στη

⁴ Η εφαρμογή της μεθόδου προϋποθέτει ότι είναι γνωστά τα προϊόντα της αντίδρασης.

συνέχεια ισοσταθμίζεται από την άποψη μάζας και ηλεκτρικών φορτίων. Είναι η μόνη μέθοδος για την ισοστάθμιση των εξισώσεων των μοριακών αντιδράσεων, χρησιμοποιείται όμως εξίσου καλά για τις ιοντικές αντιδράσεις και περιλαμβάνει τα ακόλουθα έξι στάδια:

1. Γράφουμε την ελλιπή εξίσωση της αντίδρασης που περιλαμβάνει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.
2. Σημειώνουμε τους αριθμούς οξείδωσης των ατόμων των οποίων μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης.
3. Αναγνωρίζουμε το οξειδωτικό και το αναγωγικό και καθορίζουμε τον αριθμό ηλεκτρονίων (έστω x) που προσλαμβάνει ένα μόριο ή ένα ιόν του οξειδωτικού και τον αριθμό ηλεκτρονίων (έστω ψ) που αποβάλλει ένα μόριο ή ένα ιόν του αναγωγικού.
4. Θέτουμε ως συντελεστή του οξειδωτικού τον αριθμό ηλεκτρονίων που αποβάλλει το ένα μόριο ή το ένα ιόν του αναγωγικού (δηλαδή το ψ) και ως συντελεστή του αναγωγικού τον αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το ένα μόριο ή το ένα ιόν του οξειδωτικού (δηλαδή το x). (Αν οι αριθμοί x και ψ έχουν κοινούς διαιρέτες, διαιρούνται με το μέγιστο κοινό διαιρέτη για να βρεθούν μικρότεροι συντελεστές.)
5. Ισοσταθμίζουμε την εξίσωση από άποψη μάζας (Ι.Μ.) και ηλεκτρικών φορτίων (Ι.Φ.). Χρησιμοποιούμε H^+ και H_2O , αν το διάλυμα είναι όξινο, OH^- και H_2O , αν το διάλυμα είναι αλκαλικό, εφόσον χρειάζεται. Κατά την ισοστάθμιση αυτή, ο λόγος x/ψ πρέπει να παραμείνει αναλλοίωτος.
6. Ελέγχουμε την τελική εξίσωση. Ο αριθμός των ατόμων καθενός στοιχείου πρέπει να είναι ίδιος και στα δύο μέλη της εξίσωσης. Ομοίως, το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων πρέπει να είναι ίδιο και στα δύο μέλη.

Παράδειγμα 2.5. Να γραφεί η εξίσωση της αντίδρασης θειούχου μολύβδου με αραιό νιτρικό οξύ (4 M)
Λύση.

1. Γράφουμε την ελλιπή εξίσωση της αντίδρασης που περιλαμβάνει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα:



2. Σημειώνουμε τους αριθμούς οξείδωσης των ατόμων των οποίων μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης.



3. Αναγνωρίζουμε το οξειδωτικό (NO_3^-) και το αναγωγικό (PbS) και καθορίζουμε τον αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει ένα ιόν του οξειδωτικού (έστω x) και τον αριθμό ηλεκτρονίων (έστω ψ) που αποβάλλει ένα μόριο του αναγωγικού. Κάθε ιόν NO_3^- προσλαμβάνει $3e^-$ ($x=3$), οπότε ο αριθμός οξείδωσης του αζώτου ελαττώνεται από +5 σε +2, ενώ κάθε μόριο PbS παρέχει $2e^-$ ($\psi=2$), οπότε ο αριθμός οξείδωσης του θείου αυξάνεται από -2 σε 0.



4. Θέτουμε ως συντελεστή του οξειδωτικού (NO_3^-) τον αριθμό ηλεκτρονίων που αποβάλλει το ένα μόριο του αναγωγικού (PbS) (δηλαδή ψ) και ως συντελεστή του αναγωγικού τον αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το ένα ιόν του οξειδωτικού (δηλαδή x).

Επομένως ο συντελεστής του NO_3^- είναι 2, ενώ του PbS είναι 3:



5. Ισοσταθμίζουμε την εξίσωση από άποψη μάζας (Ι.Μ.) και ηλεκτρικών φορτίων (Ι.Φ.). Χρησιμοποιούμε H^+ και H_2O , αν το διάλυμα είναι όξινο, OH^- και H_2O , αν το διάλυμα είναι αλκαλικό, εφόσον χρειάζεται. Κατά την

ισοστάθμιση αυτή ο λόγος x/ψ πρέπει να παραμείνει αναλλοίωτος

(α) Ισοσταθμίζουμε όλα τα άτομα εκτός από τα O και τα H



(β) Ισοστάθμιση ατόμων O και H.

Εφόσον η αντίδραση γίνεται σε όξινο διάλυμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τρόποι (εξίσου εύκολοι) για την ισοστάθμιση των ατόμων O και H:

5 (β) Πρώτος τρόπος:

(i) Ισοσταθμίζουμε τα άτομα O προσθέτοντας μόρια H₂O στο μέλος της εξίσωσης όπου υπάρχει έλλειμμα ατόμων O (τόσα μόρια H₂O όσα είναι τα O που λείπουν)



(ii) Ισοσταθμίζουμε τα άτομα H προσθέτοντας H⁺ (τόσα όσα είναι τα άτομα H που λείπουν)



Με αυτό τον τρόπο γίνεται συγχρόνως και ισοστάθμιση της εξίσωσης από άποψη ηλεκτρικών φορτίων.

6. Ελέγχουμε την τελική εξίσωση. Ο αριθμός των ατόμων καθενός στοιχείου πρέπει να είναι ίδιος και στα δύο μέλη της εξίσωσης. Ομοίως, το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων πρέπει να είναι ίδιο και στα δύο μέλη.

5 (β) Δεύτερος τρόπος:

(i) Ισοσταθμίζουμε την εξίσωση από άποψη φορτίων προσθέτοντας H⁺ (στο αρνητικότερο μέλος) ώστε το αλγεβρικό άθροισμα των ηλεκτρικών φορτίων να είναι το ίδιο και στα 2 μέλη της εξίσωσης



(ii) Ισοσταθμίζουμε τα άτομα O και H προσθέτοντας μόρια H₂O



6. Ελέγχουμε την τελική εξίσωση. Ο αριθμός των ατόμων καθενός στοιχείου πρέπει να είναι ίδιος και στα δύο μέλη της εξίσωσης. Ομοίως, το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων πρέπει να είναι ίδιο και στα δύο μέλη.

2.6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

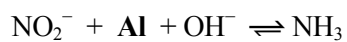
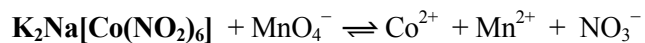
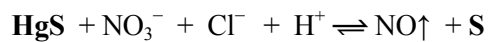
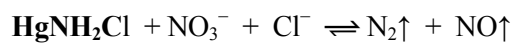
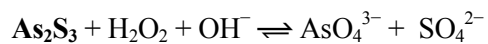
2.1. Ποιοι κανόνες πρέπει να ακολουθούνται κατά την αναγραφή των χημικών εξισώσεων; Επεξηγήστε με παραδείγματα.

2-2. Πώς βρίσκεται ο αριθμός οξείδωσης; Αναφέρετε τους σχετικούς κανόνες και δώστε σχετικά παραδείγματα.

2.3. Να αποδοθούν με ορισμούς και παραδείγματα οι εξής έννοιες: Οξειδωτικό μέσο, αναγωγικό μέσο,

οξείδωση, αναγωγή, αριθμός οξείδωσης, ισοστάθμιση χημικής εξίσωσης, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, μεταθετικές αντιδράσεις.

2.4. Να συμπληρωθούν και ισοσταθμισθούν οι παρακάτω εξισώσεις:



ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

3. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα σφάλματα που υπεισέρχονται στις αναλυτικές μετρήσεις και η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν. Έμφαση δίνεται στην ορθή παρουσίαση των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Προαπαιτούμενη γνώση

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται εισαγωγικές βασικές έννοιες σφαλμάτων και στατιστικής επεξεργασίας αναλυτικών δεδομένων και δεν είναι απαραίτητη προαπαιτούμενη γνώση.

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την πορεία μιας μεθόδου ποσοτικής αναλύσεως, συλλέγονται αριθμοί, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν μεγέθη, όπως είναι η μάζα ενός δείγματος ή ενός ιζήματος, ο όγκος του τιτλοδότη κλπ. Από τους αριθμούς αυτούς προκύπτει με κάποιους υπολογισμούς το επιθυμητό αποτέλεσμα, π.χ. η κανονικότητα ενός διαλύματος, η εκατοστιαία περιεκτικότητα. Οι αριθμοί που προκύπτουν έχουν αξία μόνο όταν συνοδεύονται από δεδομένα που δίνουν την **αξιοπιστία** τους. Έτσι, ο αριθμός 38%, ως αποτέλεσμα μιας αναλύσεως, 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.

Παρακάτω μελετώνται τα μέτρα αξιοπιστίας των μετρήσεων και τα διάφορα είδη σφαλμάτων που υπεισέρχονται στις αναλύσεις. Επίσης, εξετάζεται η στατιστική επεξεργασία μικρού αριθμού πειραματικών δεδομένων και διάφορες στατιστικές δοκιμασίες για τιμές παραμέτρων. Τέλος, αναφέρονται οι κανόνες χρησιμοποίησης των σημαντικών ψηφίων στα αριθμητικά δεδομένα και η στατιστική επεξεργασία διαγραμματικών παραστάσεων.

3.2. ΜΕΤΡΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ - ΟΡΙΣΜΟΙ

Η "αληθινή" ή "πραγματική" τιμή, μ , 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 μ προτείνεται ο **αριθμητικός μέσος όρος** ή **μέση τιμή** (mean), των πειραματικών μετρήσεων:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (3.1.)$$

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

$$E_{x_i} = x_i - \mu \quad (3.2.)$$

ή της μέσης τιμής \bar{x}

$$E_{\bar{x}} = \bar{x} - \mu \quad (3.3.)$$

Όσο μικρότερο είναι το απόλυτο σφάλμα, τόσο πλησιέστερα στην τιμή μ βρίσκεται το αποτέλεσμα μιας μετρήσεως, δηλαδή τόσο μικρότερο είναι το σφάλμα⁵.

Η **επαναληψιμότητα** (precision⁶) μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, δηλαδή δείχνει πόσο κοντά μεταξύ τους βρίσκονται τα αποτελέσματα. Καλή επαναληψιμότητα δηλώνει ότι η διασπορά των μετρήσεων είναι μικρή, δηλαδή τα αποτελέσματα βρίσκονται κοντά το ένα με το άλλο. Ως μέτρα επαναληψιμότητας μιας σειράς μετρήσεων χρησιμοποιούνται κυρίως η μέση απόκλιση, η τυπική απόκλιση και το εύρος.

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

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3.4.)$$

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

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

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (3.5.)$$

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

$$R = x_{\text{μεγ}} - x_{\text{ελαχ}} \quad (3.6.)$$

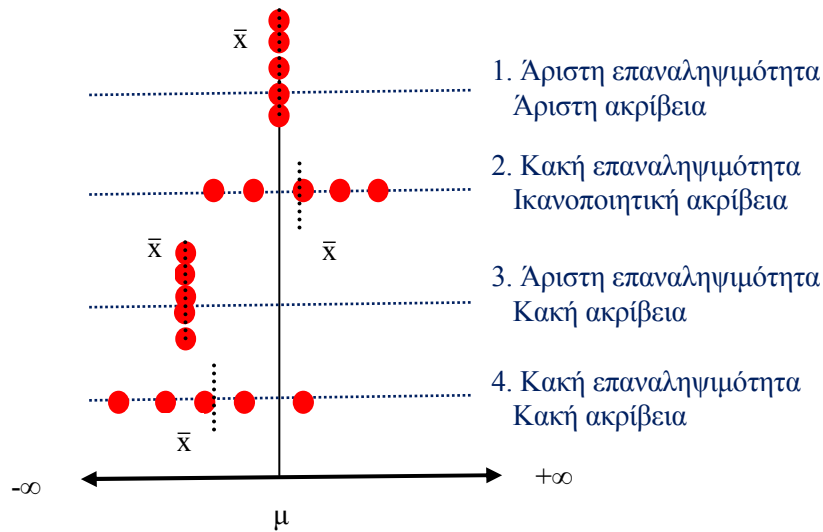
Το σφάλμα, η τυπική απόκλιση και το εύρος έχουν τις ίδιες μονάδες με το μετρούμενο μέγεθος, συχνά όμως είναι απαραίτητη η σύγκριση μεγεθών εκφρασμένων με διαφορετικές μονάδες, οπότε είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι σχετικές τιμές τους ως προς το μετρούμενο μέγεθος. Έτσι το σχετικό σφάλμα, η σχετική τυπική απόκλιση και το σχετικό εύρος είναι ίσα με $E_r = \frac{E}{\mu}$, $s_r = \frac{s}{\bar{x}}$ και $R_r = \frac{R}{\bar{x}}$, αντίστοιχα. Αν τα σχετικά μεγέθη πολλαπλασιασθούν επί 100 , 10^3 ή 10^6 , τότε εκφράζονται στα εκατό (%), στα χίλια (% ή μέρη ανά χίλια, ppt) και σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), αντίστοιχα⁷. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα αποτελούν το μέτρο της αξιοπιστίας ενός αναλυτικού αποτελέσματος και γενικότερα μιας αναλυτικής μεθόδου. Η ακρίβεια εκφράζεται συνήθως με το σφάλμα και το σχετικό σφάλμα, ενώ η επαναληψιμότητα εκφράζεται με το εύρος (για πολύ μικρό αριθμό μετρήσεων) και κυρίως με την τυπική απόκλιση και τη σχετική τυπική απόκλιση. Καλή επαναληψιμότητα δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και καλή ακρίβεια, γιατί είναι δυνατό να υπεισέρχεται στις μετρήσεις καθορισμένο σφάλμα, που να επηρεάζει εξίσου όλες τις μετρήσεις, χωρίς να αλλοιώνει με αυτόν τον τρόπο την επαναληψιμότητά τους. Κακή επαναληψιμότητα συνήθως συνεπάγεται κακή ακρίβεια, που μπορεί να βελτιωθεί με εκτέλεση μεγάλου αριθμού μετρήσεων, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα. Καλή ακρίβεια προϋποθέτει συνήθως και καλή επαναληψιμότητα.

⁵ 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.

⁶ Η μετάφραση του αγγλικού όρου ως επαναληψιμότητα πρέπει πλέον να αποφεύγεται.

⁷ Η % σχετική τυπική απόκλιση, $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$, που συμβολίζεται συνήθως ως RSD% (% relative standard deviation), είναι γνωστή και ως συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV).

Στο **Σχήμα 3.1.** δίνονται οι διάφορες περιπτώσεις, σχετικά με την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα. Η περίπτωση 3 είναι σπάνια και συνήθως υποδηλώνει την ύπαρξη καθορισμένου σφάλματος⁸, που δεν έχει ακόμη διαπιστωθεί, ώστε να μπορεί να γίνει η κατάλληλη διόρθωση.



Σχήμα 3.1. Ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

Παράδειγμα 3.1. 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

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

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

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

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

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

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

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

⁸ Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, το σφάλμα είναι αρνητικό επειδή $\bar{x} < \mu$.

3.3. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα σφάλματα, τα οποία παρατηρούνται στην ποσοτική ανάλυση, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους: τα **καθορισμένα** ή **συστηματικά σφάλματα** (determinate ή systematic errors), που μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένες αιτίες, και τα **τυχαία σφάλματα** (indeterminate ή random errors), που οφείλονται σε μη ελεγχόμενες και μη μόνιμες αιτίες.

3.3.1. 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. Κατά κανόνα, είναι δυνατή η εύρεση των καθορισμένων σφαλμάτων και ο προσδιορισμός τους, και κατά συνέπεια ο παρατηρητής μπορεί να τα ελέγχει και να τα εξουδετερώνει μερικώς ή ολικώς.

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 $-0,25\%$.

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 και προσωπικά σφάλματα.

Σφάλματα μεθόδου. Τα σφάλματα αυτά ενυπάρχουν στη μέθοδο και δεν είναι δυνατό να μειωθούν, εκτός αν μεταβληθούν οι πειραματικές συνθήκες. Τυπικά παραδείγματα σφαλμάτων μεθόδου είναι η μη συμπλήρωση της αναλυτικής αντιδράσεως σε ποσοστό 100% (π.χ. ατελής καθίζηση, μη πλήρης σχηματισμός έγχρωμου συμπλόκου), η απώλεια ιζήματος κατά την έκπλυσή του, η διάσπαση ενός ιζήματος κατά την πύρωσή του σε θερμοκρασία υψηλότερη από την κανονική, η συγκαθίζηση προσμείξεων με την προσδιοριζόμενη ουσία, η μη σύμπτωση αλλαγής του χρώματος ενός δείκτη σε μία ογκομετρική ανάλυση με το ισοδύναμο σημείο (σφάλμα δείκτη), η παράλληλη αντίδραση με προσμείξεις των αντιδραστηρίων, των διαλυτών και των δειγμάτων κ.ά.

Σφάλματα οργάνων. Η χρησιμοποίηση κακώς βαθμονομημένων οργάνων και σκευών (ζυγών, προχοϊδών, φασματοφωτομέτρων, πεχαμέτρων κλπ.) είναι δυνατό να προκαλέσει συστηματικό σφάλμα. Λανθασμένα σταθμά ζυγών και βαθμονομημένα υάλινα σκεύη με μόνιμες παραμορφώσεις προκαλούν επίσης καθορισμένα σφάλματα.

Προσωπικά σφάλματα. Φυσικές αδυναμίες του παρατηρητή, π.χ. αχρωματοψία ή δυσχρωματοψία, αμέλεια να επιφέρει τις κατάλληλες διορθώσεις (π.χ. λόγω διαφοράς θερμοκρασίας κατά την τιτλοδότηση ενός πρότυπου διαλύματος και τη χρησιμοποίησή του), κακή εκτέλεση του πειράματος (π.χ. απώλεια διαλύματος κατά την εξάτμιση, ζύγιση θερμού χωνευτηρίου, μη προφύλαξη υγροσκοπικής ουσίας, κακή δειγματοληψία) κ.ά. προκαλούν καθορισμένα σφάλματα. Πηγή καθορισμένου σφάλματος είναι επίσης η προκατάληψη (bias) του αναλυτή κατά την ανάγνωση διαφόρων μεγεθών, π.χ. θέσεως βελόνας σε ένα όργανο, θέσεως μηνίσκου σε μία προχοΐδα, κατά τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις όμοιας ποσότητας δείγματος.

Καθορισμένα σφάλματα μπορεί να οφείλονται και στα αντιδραστήρια, γιατί αυτά είναι δυνατό, είτε να περιέχουν προσμείξεις παρόμοιες προς τα προσδιοριζόμενα στοιχεία ή ουσίες, είτε να προσβάλλουν τα χρησιμοποιούμενα σκεύη, με αποτέλεσμα τη μόλυνση του δείγματος.

3.3.2. Τυχαία σφάλματα

Τα τυχαία σφάλματα συνοδεύουν κάθε μέτρηση, προέρχονται από μη μόνιμες αιτίες (ατέλειες των αισθητήριων οργάνων του παρατηρητή, παρασιτικές διαταραχές, που παρενοχλούν τη μέτρηση, 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, εφόσον γι' αυτό θα χρειάζονταν άπειρες μετρήσεις.

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

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.6.)$$

όπου

y = συχνότητα εμφάνισης μιας ορισμένης αποκλίσεως

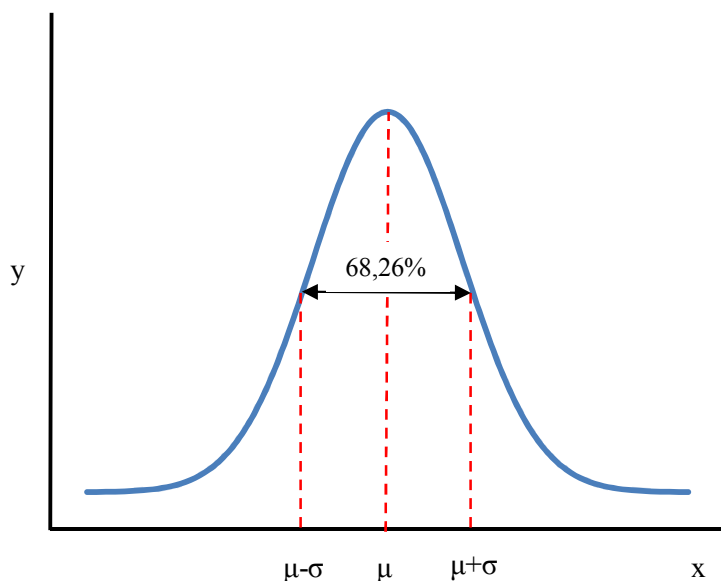
$x - \mu$ = διαφορά μεταξύ μιας τιμής x και της αληθινής τιμής μ (σφάλμα)

σ = τυπική απόκλιση του πληθυσμού (εξισ. 3.5.)

e = 2,7183 (βάση φυσικών λογαρίθμων)

π = 3,14159

Η καμπύλη κανονικής κατανομής (κώδωνας του Gauss) αποδίδεται με το **Σχήμα 3.2**.



Σχήμα 3.2. Καμπύλη κανονικής κατανομής

Βασικά χαρακτηριστικά της κανονικής κατανομής είναι τα παρακάτω:

1. Στη μέση τιμή, η οποία συμπίπτει με την αληθινή τιμή μ για άπειρο αριθμό μετρήσεων, αντιστοιχεί η μέγιστη πιθανότητα. Η πιθανότητα αυτή είναι ίση $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, που είναι και το ύψος της καμπύλης. Η τυπική απόκλιση σ είναι η απόσταση των σημείων καμπής από τον άξονα συμμετρίας. Έτσι, η τυπική απόκλιση καθορίζει το σχήμα της κατανομής, επειδή μείωση της τυπικής αποκλίσεως έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους και την αύξηση του ύψους της κατανομής.
2. Η καμπύλη είναι συμμετρική ως προς τον άξονα που αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή μ και θετικά ή αρνητικά σφάλματα έχουν την ίδια πιθανότητα εμφάνισης. Η πιθανότητα σφάλματος περιορίζεται με

μείωση του πλάτους της καμπύλης, δηλαδή της τιμής του σ . Η θέση της καμπύλης καθορίζεται από την τιμή του μ .

3. Τα μικρά σφάλματα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης απ' ό,τι τα μεγάλα σφάλματα.
4. Η πιθανότητα εμφάνισης πολύ μεγάλων σφαλμάτων είναι πολύ μικρή. Το συμπέρασμα αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία στην απόρριψη ή όχι μιας αμφισβητούμενης πειραματικής τιμής από μία σειρά μετρήσεων.

Ο λόγος του εμβαδού μεταξύ δύο παραλλήλων ευθειών προς τον άξονα των y προς το συνολικό εμβαδόν της κατανομής εκφράζει το κλάσμα των τιμών που βρίσκονται μεταξύ των ορίων που καθορίζονται από τις δύο τεταγμένες. Το ίδιο κλάσμα εκφράζει και την πιθανότητα για μία τιμή να βρεθεί στα ίδια όρια. Οι διάφορες τιμές εμβαδού δίνονται σε ειδικούς στατιστικούς πίνακες. Έτσι, 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 (**Σχήμα 3.2.**). Ανάλογα ισχύουν για τις περιοχές $\mu \pm 2\sigma$ και $\mu \pm 3\sigma$, στις οποίες αντιστοιχεί πιθανότητα 95,46 και 99,74%, αντίστοιχα.

Η καμπύλη κατανομής επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την επαναληψιμότητα και το μέγεθος του τυχαίου σφάλματος, αλλά προϋποθέτει τη λήψη μεγάλου αριθμού μετρήσεων. Η προϋπόθεση αυτή καθιστά χρονοβόρες τις αναλύσεις και γι' αυτό είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν κάποια συμπεράσματα, που να επιτρέπουν τη λήψη μικρού αριθμού μετρήσεων, αλλά χωρίς απώλεια των στατιστικών στοιχείων, που παρέχει η κατανομή Gauss.

3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Η στατιστική χρησιμοποιείται για την ποσοτική μελέτη των τυχαίων σφαλμάτων και με τη βοήθειά της μπορούν να δοθούν απαντήσεις σε ερωτήματα, που ανακύπτουν κατά την αξιολόγηση και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων σειράς μετρήσεων. Παρακάτω δίνονται παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών.

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 μ (δηλαδή το διάστημα μέσα στο οποίο μπορεί να τοποθετηθεί η μ με προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης). Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται συνήθως στα εκατό (%) και καλείται **στάθμη εμπιστοσύνης** (confidence level).

Για N μετρήσεις και σ γνωστό, τα όρια εμπιστοσύνης υπολογίζονται από τη σχέση

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (3.7.)$$

όπου z είναι μεταβλητή, που παρέχει την απόκλιση της \bar{x} από τη μ σε μονάδες τυπικής αποκλίσεως σ , δηλαδή $z = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\sigma}$. Αν η σ είναι άγνωστη, τα όρια εμπιστοσύνης υπολογίζονται από τη σχέση

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (3.8.)$$

όπου t είναι μεταβλητή, που αυξάνεται, όταν αυξάνεται η στάθμη εμπιστοσύνης και όταν ελαττώνονται οι βαθμοί ελευθερίας ν ($\nu = N - 1$) (**Πίνακας 3.1.**).

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, P , με την οποία η μ βρίσκεται έξω από το διάστημα εμπιστοσύνης.

Παράδειγμα 3.2. 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, μ , 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 3.1.** 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 μ 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 3.1. 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	3,182	5,841	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
∞^a	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

^a Για άπειρη σειρά μετρήσεων $t = z$

3.5. 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. και μ , \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 μ . Ο έλεγχος μιας μεθόδου ανάλυσης συνήθως γίνεται με τη χρησιμοποίησή της σε σειρά αναλύσεων πρότυπου δείγματος και τη σύγκριση της τιμής \bar{x} προς την τιμή μ . Αν $|\bar{x}-\mu| > \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ ή $|\bar{x}-\mu| > \frac{ts}{\sqrt{N}}$, δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση και τα μεγέθη \bar{x} και μ διαφέρουν σημαντικά, για προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Αντίθετα, αν $|\bar{x}-\mu| < \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ ή $|\bar{x}-\mu| < \frac{ts}{\sqrt{N}}$, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των \bar{x} και μ .⁹

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

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x}-\mu|\sqrt{N}}{s} \quad (3.9.)$$

και συγκρίνεται με τη θεωρητική τιμή του t, $t_{\text{θεορ}}$, που υπολογίζεται στατιστικά (πίνακας 2-1). Η σύγκριση γίνεται για προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Αν $t_{\text{πειρ}} > t_{\text{θεορ}}$ συμπεραίνεται, ότι υπάρχει σημαντική διαφορά (καθορισμένο σφάλμα) μεταξύ \bar{x} και μ . Αντίθετα, αν $t_{\text{πειρ}} < t_{\text{θεορ}}$ η διαφορά $|\bar{x}-\mu|$ θεωρείται αμελητέα και αποδίδεται σε τυχαία σφάλματα.

Παράδειγμα 3.3. 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%;

Λύση. Αντικαθιστώντας τα δεδομένα στην εξίσωση (3.4.) βρίσκουμε ότι $s = 0,964\%$, οπότε από την εξίσωση (3.9.) έχουμε

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|27,8-28,9|\sqrt{3}}{0,964} = 1,976$$

Από τον **Πίνακα 3.1.** για $v = 3 - 1 = 2$ και στάθμη εμπιστοσύνης 95% έχουμε ότι $t_{\text{θεορ}} = 4,303$. Επειδή $1,976 < 4,303$, συμπεραίνεται ότι για στάθμη εμπιστοσύνης 95% δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα.

Σύγκριση δύο μέσων πειραματικών τιμών s_1 και s_2 (δοκιμασία t). Η σύγκριση αποτελεσμάτων, που λαμβάνονται με δύο διαφορετικές μεθόδους ή από δύο άτομα ή από το ίδιο άτομο, αλλά με δύο διαφορετικές συνθήκες ή τεχνικές, είναι πολλές φορές απαραίτητη στην Αναλυτική Χημεία. Για το σκοπό αυτό συγκρίνονται οι δύο μέσες πειραματικές τιμές s_1 και s_2 με τη βοήθεια της δοκιμασίας t. Ο υπολογισμός του $t_{\text{πειρ}}$ γίνεται με τη σχέση

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{s_{1-2}} \sqrt{\frac{N_1N_2}{N_1+N_2}} \quad (3.10.)$$

όπου s_{1-2} είναι η τυπική απόκλιση οποιασδήποτε τιμής σε καθεμία από τις δύο σειρές δεδομένων, που υπολογίζεται με τη σχέση

⁹ Το νόημα της *σημαντικής διαφοράς* είναι, ότι η διαφορά μεταξύ των αναλυτικών αποτελεσμάτων, σε δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης, δεν προκαλείται από τυχαία σφάλματα, αλλά από καθορισμένα σφάλματα, που πρέπει να εντοπισθούν για να γίνουν οι αναγκαίες διορθώσεις. Η \bar{x} είναι "ίση" με τη μ , μέσα στα ευρέα όρια του **Πίνακα 3.1.**, δηλαδή η \bar{x} μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από τη μ και παρά ταύτα να μην κρίνεται σημαντικά διαφορετική από τη μ .

$$s_{1-2} = \sqrt{\frac{\sum(x_{i,1}-\bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i,2}-\bar{x}_2)^2}{N_1+N_2-2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(N_1-1) + s_2^2(N_2-1)}{N_1+N_2-2}} \quad (3.11.)$$

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

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{1-2}} \sqrt{\frac{N}{2}} \quad (3.12.)$$

και η s_{1-2} από τη σχέση

$$s_{1-2} = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}} \quad (3.13.)$$

Η υπολογιζόμενη τιμή του $t_{\text{πειρ}}$ συγκρίνεται στη συνέχεια με τις θεωρητικές τιμές του t , που δίνονται σε στατιστικούς πίνακες (**Πίνακας 3.1.**) για $N_1 + N_2 - 2$ βαθμούς ελευθερίας και προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης, όπως ακριβώς κατά τη σύγκριση μιας μέσης τιμής προς την αληθινή τιμή μ .

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

$$F_{\text{πειρ}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3.14.)$$

όπου s_1 και s_2 είναι οι τυπικές αποκλίσεις των δύο σειρών δεδομένων¹⁰. Η τιμή του $F_{\text{πειρ}}$ συγκρίνεται με την $F_{\text{θεωρ}}$, που δίνεται από πίνακες (**Πίνακας 3.2.**) για συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης και για v_1 και v_2 βαθμούς ελευθερίας. Αν $F_{\text{πειρ}} < F_{\text{θεωρ}}$ οι δύο τυπικές αποκλίσεις δεν διαφέρουν σημαντικά και οι δύο σειρές μετρήσεων έχουν το ίδιο τυχαίο σφάλμα. Αν $F_{\text{πειρ}} > F_{\text{θεωρ}}$ οι δύο τυπικές αποκλίσεις διαφέρουν σημαντικά. 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 .

Παράδειγμα 3.4. Κατά τον προσδιορισμό κασσιτέρου σε συσκευασμένο τρόφιμο, έγινε βρασμός του δείγματος με υδροχλωρικό οξύ για δύο διαφορετικούς χρόνους και πάρθηκαν τα αποτελέσματα:

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

Να εξετασθεί αν οι τυπικές αποκλίσεις των δύο σειρών μετρήσεων διαφέρουν σημαντικά για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

Λύση. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι για κάθε χρόνο βρασμού, η τυπική απόκλιση είναι $s_1 = 1,67 \text{ mg/g}$ (30 min βρασμός) και $s_2 = 1,60 \text{ mg/g}$ (75 min βρασμός). Υπολογίζεται η συνάρτηση $F_{\text{πειρ}} =$

¹⁰ Για τον υπολογισμό της τιμής $F_{\text{πειρ}}$, είναι απαραίτητο η τυπική απόκλιση του αριθμητή να είναι μεγαλύτερη της τυπικής απόκλισης του παρονομαστή ώστε να ισχύει $F_{\text{πειρ}} > 1$.

$\frac{(1,67)^2}{(1,60)^2} = 1,09$. Από τον Πίνακα 3.2., για $\nu_1 = \nu_2 = 5$ και στάθμη εμπιστοσύνης 95%, βρίσκουμε ότι $F_{\text{θεωρ}} = 5,05$.

Επειδή $F_{\text{πειρ}} < F_{\text{θεωρ}}$, συμπεραίνεται ότι 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.

Πίνακας 3.2. Τιμές της συναρτήσεως F ως συνάρτηση των βαθμών ελευθερίας και της στάθμης εμπιστοσύνης

ν_2	ν_1							Στάθμη Εμπιστοσύνης (%) ^a
	2	3	4	5	6	10	∞	
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
∞	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

^a 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 $\sigma_1 = \sigma_2$.

3.6. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΕΩΣ 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 (ύποπτης) 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.

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. Κατά την εφαρμογή των κριτηρίων απορρίψεως πειραματικού δεδομένου, υπάρχει ο κίνδυνος να απορριφθεί σωστό αποτέλεσμα (σφάλμα πρώτου είδους) ή να μην απορριφθεί λανθασμένη τιμή (σφάλμα δευτέρου είδους)¹¹.

Κριτήριο Q. Κατά την εφαρμογή του κριτηρίου Q, υπολογίζεται το $Q_{πειρ}$:

$$Q_{πειρ} = \frac{|x_{αμφ} - x_{πλησ}|}{x_{μεγ} - x_{ελαχ}} \quad (3.15.)$$

όπου $x_{αμφ}$ είναι η αμφισβητήσιμη τιμή και $x_{πλησ}$ είναι η πλησιέστερη τιμή και συγκρίνεται με θεωρητικές τιμές απορρίψεως, $Q_{θεωρ}$, που δίνονται σε στατιστικούς πίνακες (**Πίνακας 3.3.**). Αν $Q_{πειρ} > Q_{θεωρ}$, το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα απορρίπτεται για τη συγκεκριμένη στάθμη εμπιστοσύνης.

Πίνακας 3.3. Τιμές του Q ως συνάρτηση του αριθμού των μετρήσεων και της στάθμης 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 3.5. 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

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

α)

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

Από τον **Πίνακα 3.3.**, για $N=4$ και 90% στάθμη εμπιστοσύνης, προκύπτει $Q_{0,90} = 0,76$ και επειδή $Q_{πειρ} < Q_{0,90}$, η τιμή 0,380 δεν πρέπει να απορριφθεί για 90% στάθμη εμπιστοσύνης.

β)

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

και επειδή $Q_{πειρ} = \mathbf{0,61} > 0,51 = Q_{0,90}$ για $N = 7$ (**Πίνακας 3.3.**), η τιμή 0,380 πρέπει να απορριφθεί.

3.7. ΔΙΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

Κατά την εκτέλεση μιας μεθόδου ποσοτικής ανάλυσεως, το τελικό αποτέλεσμα y (π.χ. % περιεκτικότητα) προκύπτει από διάφορα πειραματικά μεγέθη, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ (π.χ. μάζα στερεού, όγκος πρότυπου διαλύματος). Η μέτρηση κάθε πειραματικού μεγέθους υπόκειται σε σφάλμα και τα επιμέρους σφάλματα διαμορφώνουν το σφάλμα του τελικού αποτελέσματος. Το σφάλμα του y εξαρτάται επίσης από τη μορφή της συναρτήσεως, που παρέχει το y ως συνάρτηση των διαφόρων πειραματικών μεγεθών. Η διάδοση των καθορισμένων και των

¹¹ Η απόρριψη της μηδενικής υποθέσεως ενώ ισχύει προκαλεί *σφάλμα πρώτου είδους*, ενώ η αποδοχή της μηδενικής υποθέσεως ενώ δεν ισχύει προκαλεί *σφάλμα δευτέρου είδους*.

τυχαίων σφαλμάτων εξαρτάται από τους υπολογισμούς που απαιτούνται για να προκύψει το τελικό αποτέλεσμα¹².

3.8. ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ

Όταν από μία σειρά πειραματικών μετρήσεων, π.χ. 61,60, 61,46, 61,55 και 61,61, υπολογίζεται η μέση τιμή, 61,555, και η τυπική απόκλιση, $\pm 0,069$, είναι σαφές ότι το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο της μέσης τιμής υπόκειται σε αβεβαιότητα που καθορίζεται από την τυπική απόκλιση. Το αποτέλεσμα πρέπει να γραφεί ως $61,56 \pm 0,07$ ($N = 4$). Σε μία προχοΐδα των 50,00 mL, όπου η ένδειξη του πρώτου δεκαδικού ψηφίου του όγκου δίνεται από την προχοΐδα και ο αναλυτής εκτιμά το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο με αβεβαιότητα $\pm 0,02$ mL για κάθε ανάγνωση, ο όγκος πρέπει να δοθεί με ακρίβεια δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Επίσης, κατά τη μέτρηση μάζας με ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, όπου κάθε ανάγνωση έχει αβεβαιότητα $\pm 0,0001$ g ή $\pm 0,1$ mg, το αποτέλεσμα πρέπει να δίνεται με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου¹³. Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι το αποτέλεσμα μιας επεξεργασίας αριθμών πρέπει να δίνεται με αυστηρά καθορισμένο αριθμό ψηφίων, τα οποία ονομάζονται *σημαντικά ψηφία*.

Ως σημαντικά ψηφία ενός αριθμού θεωρούνται τα ψηφία που είναι γνωστά με βεβαιότητα και ένα ψηφίο επιπλέον. Γενικά, το τελευταίο ψηφίο ενός αριθμού θεωρείται ότι έχει απόλυτη αβεβαιότητα ίση με ± 1 , εκτός αν παρέχονται πληροφορίες για την ύπαρξη μεγαλύτερης αβεβαιότητας, όπως π.χ. αν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση του μέσου όρου, οπότε η αβεβαιότητα του αριθμού καθορίζεται απ' αυτή. Π.χ. το βάρος 1,1925 g, δεν σημαίνει ακριβώς 1,1925, αλλά ότι η τιμή βρίσκεται στην περιοχή ($1,1925 \pm 0,0001$) g, ή 1,1924 – 1,1926 g.

Κατά κανόνα, όταν γράφουμε την τιμή ενός φυσικού μεγέθους, πρέπει να χρησιμοποιούμε μόνο σημαντικά ψηφία και μάλιστα όσα ακριβώς δικαιολογούνται από την τάξη μεγέθους του πιθανού σφάλματος της αναγραφόμενης τιμής. Αν π.χ. η ακρίβεια (σχετικό σφάλμα) μιας μεθόδου για τον προσδιορισμό χαλκού είναι 0,1% (1‰) και τα αποτελέσματα μιας ανάλυσεως δίνονται με τους αριθμούς 9,574%, 9,6% και 9,57%, μόνο η τιμή 9,57% εκφράζει την πραγματικότητα (ακρίβεια $\frac{0,01}{9,57} \times 100 = 0,1\%$), γιατί η μεν τιμή 9,6% υποδηλώνει ακρίβεια μικρότερη από την πραγματική ($\frac{0,1}{9,6} \times 100 = 1\%$), ενώ η τιμή 9,574% υποδηλώνει ακρίβεια μεγαλύτερη από την πραγματική ($\frac{0,001}{9,574} \times 100 = 0,01\%$).

Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για να καθορισθεί αν τα μηδενικά ενός αριθμού είναι σημαντικά ψηφία ή όχι. Τα μηδενικά, που υπάρχουν μεταξύ άλλων ψηφίων, όπως π.χ. στον αριθμό 20,08, είναι σημαντικά ψηφία. Τα μηδενικά, που υπάρχουν στην αρχή ενός αριθμού, ουδέποτε είναι σημαντικά ψηφία, γιατί αυτά απλώς καθορίζουν τη θέση της υποδιαστολής, όπως αυτή καθορίζεται από τις μονάδες με τις οποίες δίνεται ο αριθμός. Π.χ. το βάρος ενός ιζήματος μπορεί να δοθεί ως 0,0713 g ή ως 71,3 mg, χωρίς να μεταβληθούν η αβεβαιότητα που υπάρχει ($\pm 0,0001$ g ή $\pm 0,1$ mg) και ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων (τρία). Μηδενικά στο τέλος ενός αριθμού θεωρούνται σημαντικά ψηφία. Αν το τελευταίο μηδενικό ενός αριθμού δεν είναι σημαντικό ψηφίο, αυτό πρέπει να εξαλείφεται και ο αριθμός να αναγράφεται με χρησιμοποίηση δυνάμεων του 10. Αν ο όγκος ενός διαλύματος δοθεί ως 25 mL, έχει δύο σημαντικά ψηφία (περιοχή 24 – 26 mL) και περιορισμένη ακρίβεια ($\frac{\pm 1}{25} \times 100 = 4\%$), ενώ αν δοθεί με τέσσερα σημαντικά ψηφία ως 25,00 mL (περιοχή 24,99 – 25,01 mL), έχει καλύτερη ακρίβεια ($\frac{\pm 0,01}{25,00} \times 100 = 0,04\%$).

¹² Θ. Π. Χατζηγιάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα, σελ. 41-47.

¹³ Όταν μία μέτρηση λαμβάνεται ως διαφορά δύο μεγεθών, τότε η αβεβαιότητα του αποτελέσματος είναι διπλάσια από την αβεβαιότητα κάθε αναγνώσεως. Έτσι, κατά τη μέτρηση όγκου από διαφορά τελικής και αρχικής αναγνώσεως προχοΐδας 50,00 mL, ο όγκος έχει αβεβαιότητα $\pm 0,02$ mL/ανάγνωση $\times 2$ αναγνώσεις = $\pm 0,04$ mL και η μέτρηση μάζας με διαφορά αρχικής και τελικής ενδείξεως ζυγού τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων έχει αβεβαιότητα $\pm 0,0001$ g/ανάγνωση $\times 2$ αναγνώσεις = $\pm 0,0002$ g ($\pm 0,2$ mg).

Παραδείγματα αριθμών με τον ίδιο αριθμό σημαντικών ψηφίων:

Αριθμός σημαντικών ψηφίων		
Δύο	Τρία	Τέσσερα
25	25,0	25,00
0,68	0,679	0,6789
0,083	0,0833	0,08333
$1,8 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,800 \times 10^{-5}$

Εκτέλεση αριθμητικών πράξεων. Κατά την εκτέλεση αριθμητικών πράξεων, η ακρίβεια του τελικού αποτελέσματος πρέπει να είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με την ακρίβεια εκείνου του αριθμού (πειραματικού μεγέθους), που είναι ο ολιγότερο ακριβής (αριθμός κλειδί). Όπως δηλαδή σε μία αλυσίδα, η αντοχή της δεν μπορεί να είναι καλύτερη από την αντοχή του ασθενέστερου κρίκου, έτσι και σε μία σειρά υπολογισμών το τελικό αποτέλεσμα δεν μπορεί να είναι "καλύτερο" από το "χειρότερο" αριθμό, από την άποψη της ακρίβειας. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται, όταν οι υπολογισμοί γίνονται με ηλεκτρονικές αριθμομηχανές, που δίνουν ως δέκα ή και περισσότερα ψηφία, από τα οποία τα περισσότερα είναι αβέβια. Η παρουσίαση του τελικού αποτελέσματος με τα αναγκαία σημαντικά ψηφία απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Όταν είναι απολύτως απαραίτητο να γίνει κάποια ενδιάμεση πράξη, ώστε το αποτέλεσμά της να χρησιμοποιηθεί για τον τελικό υπολογισμό, διατηρείται τουλάχιστον ένα επιπλέον σημαντικό ψηφίο (το δεύτερο αβέβαιο ψηφίο).

Μετά το τέλος του υπολογισμού και τον καθορισμό του πρώτου αβέβαιου ψηφίου, πρέπει να γίνει *στρογγύλεμα* (rounding) του αριθμού, δηλαδή απαλοιφή των αβέβαιων ψηφίων του εκτός του πρώτου, το οποίο παραμένει ως έχει ή αυξάνεται κατά μία μονάδα. Αν ο αριθμός που απαλείφεται (αποτελούμενος από 1, 2, 3 ή περισσότερα ψηφία) είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος από 5 ή 50 ή 500 κ.ο.κ., το ψηφίο που βρίσκεται πριν από αυτόν αυξάνεται κατά μία μονάδα ή παραμένει αμετάβλητο, αντίστοιχα. Αν ο αριθμός αυτός είναι ίσος με 5 ή 50 ή 500 κ.ο.κ., το ψηφίο που βρίσκεται πριν από αυτόν παραμένει ως έχει αν είναι άρτιος αριθμός ή αυξάνεται κατά μία μονάδα αν είναι περιττός. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα στρογγυλέματος αριθμών.

Αριθμός	Στρογγύλεμα αριθμού στο ψηφίο			
	3 ^ο δεκαδικό	2 ^ο δεκαδικό	1 ^ο δεκαδικό	μονάδες
22,3456...	22,346	22,35	22,3	22
22,34850	22,348	22,35	22,3	22
54,3546...	54,355	54,35	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

Πρόσθεση ή αφαίρεση αριθμών. Κατά την πρόσθεση ή αφαίρεση αριθμών, το άθροισμα ή η διαφορά πρέπει να έχει *απόλυτη αβεβαιότητα* της ίδιας τάξεως με τον πλέον αβέβαιο αριθμό. Γι' αυτό, το αποτέλεσμα δεν πρέπει να έχει περισσότερα δεκαδικά ψηφία από τον αριθμό, που έχει τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία.

Πολλαπλασιασμός ή διαίρεση αριθμών. Στον πολλαπλασιασμό ή τη διαίρεση, ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων στο γινόμενο ή το πηλίκο καθορίζεται από τη *σχετική αβεβαιότητα* των πολλαπλασιαζόμενων ή διαιρούμενων αριθμών. Αν x είναι η σχετική αβεβαιότητα του αριθμού με τη μεγάλυ-

τερη σχετική αβεβαιότητα, τότε η σχετική αβεβαιότητα του αποτελέσματος πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή $0,2x - 2x^{14}$.

Παράδειγμα 3.6. Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος NaOH με όξινο φθαλικό κάλιο καταναλώθηκαν 38,76 mL διαλύματος NaOH για 0,8169 g όξινου φθαλικού καλίου. Να εκφρασθεί το αποτέλεσμα με τα σωστά σημαντικά ψηφία.

Λύση. Η κανονικότητα του NaOH υπολογίζεται από τη σχέση

$$N \left(\frac{meq}{mL} \right) = \frac{816,9 \text{ mg}}{204,23 \frac{mg}{meq} \times 38,76 \text{ mL}} = 0,1031966 \dots$$

Ο όγκος 38,76 mL είναι αριθμός μεταξύ 500 και 5000 και θεωρείται ότι έχει σχετική αβεβαιότητα 1% ενώ η μάζα 816,9 mg είναι αριθμός $>5000^{15}$ και συνεπώς το αποτέλεσμα πρέπει είναι αριθμός στην περιοχή 500-5000. Άρα η κανονικότητα του NaOH είναι ίση με **0,1032 meq/mL**.

3.9. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

3.1. Να εξηγηθούν οι διαφορές μεταξύ των όρων καθενός από τα παρακάτω ζεύγη:

- α) Ακρίβεια και επαναληψιμότητα
- β) Καθορισμένο και τυχαίο σφάλμα
- γ) Όριο εμπιστοσύνης και στάθμη εμπιστοσύνης
- δ) Τυπική απόκλιση σ και τυπική απόκλιση s
- ε) Απόλυτο και σχετικό σφάλμα
- στ) Σταθερό και αναλογικό σφάλμα

3.2. Να δοθούν οι ορισμοί των εννοιών: α) εύρος, β) σχετική τυπική απόκλιση, γ) κατανομή Gauss, δ) μηδενική υπόθεση, ε) κριτήριο Q, στ) σημαντικά ψηφία.

3.3. Στη σειρά των πειραματικών δεδομένων 1,86 , 1,93 , 1,95 , 1,92 , 1,85 , 2,06 , η τιμή 2,06 απορρίπτεται για στάθμη εμπιστοσύνης 95%;

3.4. Κατά την τιτλοδότηση ενός πρότυπου διαλύματος HCl πάρθηκαν οι παρακάτω τιμές κανονικότητας N: 0,1070, 0,1054, 0,1062, 0,1072, 0,1042. Να υπολογισθούν η μέση τιμή, το εύρος, η τυπική απόκλιση και η σχετική τυπική απόκλιση.

¹⁴ Στην πράξη, για να γίνεται ταχύτερα το στρογγύλεμα του αποτελέσματος, μπορεί να θεωρηθεί ότι αριθμοί στην περιοχή 50 ως 500 έχουν σχετική αβεβαιότητα 1%. Αυτό είναι σωστό, επειδή η σχετική αβεβαιότητα των αριθμών 50 και 500 είναι 2% και 0,2%, οπότε αν θεωρηθεί ότι όλοι οι ενδιάμεσοι αριθμοί έχουν σχετική αβεβαιότητα 1%, τότε το αποτέλεσμα μπορεί να εκφρασθεί με σχετική αβεβαιότητα στην περιοχή $0,2 \times 1\% - 2 \times 1\% = 0,2\% - 2\%$. Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι οι αριθμοί στην περιοχή 500 - 5000 έχουν σχετική αβεβαιότητα 1% κ.ο.κ.

¹⁵ Τα ατομικά βάρη των στοιχείων καθώς επίσης τα μοριακά και ισοδύναμα βάρη των ενώσεων θεωρούνται αριθμοί με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηγιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηγιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η εισαγωγή στις αρχές της ογκομετρικής αναλύσεως και ορίζονται βασικές έννοιες όπως ισοδύναμο και τελικό σημείο ογκομετρήσεως, πρωτογενή και δευτερογενή πρότυπα διαλύματα, καμπύλες ογκομετρήσεως και μέθοδοι καθορισμού τελικού σημείου.

Προαπαιτούμενη γνώση

Στο κεφάλαιο αυτό αποτελεί εισαγωγή στην ογκομετρική ανάλυση και δεν είναι απαραίτητη προαπαιτούμενη γνώση.

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως **ογκομέτρηση** (titration) θεωρείται η διεργασία του προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση της ποσότητας ενός κατάλληλου αντιδραστηρίου (**τιτλοδότης**, titrant), που απαιτείται για ποσοτική αντίδραση με την ογκομετρούμενη ουσία (titrand). Σε αντίθεση δηλαδή προς τη σταθμική ανάλυση, όπου αδιαφορούμε για την ακριβή τιμή της συγκεντρώσεως των αντιδραστηρίων και τη μέτρηση της καταναλισκόμενης ποσότητάς τους, στην ογκομετρική ανάλυση χρησιμοποιούμε πρότυπα διαλύματα (τιτλοδότες), δηλαδή διαλύματα, που η συγκέντρωσή τους είναι γνωστή με ακρίβεια, και μετρούμε επακριβώς με προχοϊδα τον όγκο πρότυπου διαλύματος, που καταναλώνεται για την αποπεράτωση της αντιδράσεως ογκομετρήσεως. Από τον όγκο του πρότυπου διαλύματος, που καταναλώνεται, τη γνωστή με ακρίβεια συγκέντρωσή του και το ισοδύναμο βάρος της ουσίας, που προσδιορίζεται, υπολογίζεται η ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

Η ογκομετρική ανάλυση μειονεκτεί σε σύγκριση με τη σταθμική ανάλυση, ως προς την ακρίβεια και κατά το ότι χρησιμοποιούνται σε αυτή περισσότερες εμπειρικές μέθοδοι, αλλά πλεονεκτεί κατά το ότι είναι πολύ ταχύτερη και απλούστερη, επιτρέπει την ανάλυση μικρότερων δειγμάτων και υπόκειται συνήθως σε μικρότερο βαθμό στην επίδραση ουσιών, που παρεμποδίζουν. Επιπλέον, οι ογκομετρικές μέθοδοι αυτοματοποιούνται εύκολα και γι' αυτό χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική ανάλυση. Γενικά, τα πλεονεκτήματα των ογκομετρικών μεθόδων υπερτερούν σε σύγκριση με τα μειονεκτήματα και γι' αυτό οποτεδήποτε υπάρχει δυνατότητα εκλογής, κατά κανόνα προτιμάται η ογκομετρική μέθοδος αναλύσεως. Άλλωστε, ογκομέτρηση εκτελείται και σε πολλές ενόργανες μεθόδους αναλύσεως, όπου το όργανο χρησιμοποιείται μόνο για τον καθορισμό του τελικού σημείου.

Βασικός σκοπός μιας ογκομετρήσεως είναι ο προσδιορισμός του όγκου πρότυπου διαλύματος, που είναι χημικώς ισοδύναμος με την ουσία που ογκομετρείται. Για τη μέτρηση του όγκου απαιτούνται λίγα σχετικώς υάλινα σκεύη (ογκομετρικές φιάλες, προχοϊδες κλπ.), αλλά είναι απαραίτητη η βαθμονόμησή τους.

Το σημείο της ογκομετρήσεως όπου υπάρχει **χημική ισοδυναμία** πρότυπου διαλύματος και ογκομετρούμενης ουσίας καλείται **ισοδύναμο σημείο** (equivalence point). Για παράδειγμα, το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση χλωριούχου νατρίου με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου είναι το σημείο στο οποίο έχει προστεθεί στο διάλυμα 1 mole Ag^+ ακριβώς, για κάθε mole Cl^- του διαλύματος. Επομένως, το ισοδύναμο σημείο είναι το θεωρητικό σημείο της ογκομετρήσεως, στο οποίο πρέπει να σταματήσει η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος. Το σημείο της ογκομετρήσεως, στο οποίο περατώνεται η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος, δηλαδή το **πειραματικό σημείο** στο οποίο σταματάμε την ογκομέτρηση, καλείται **τελικό σημείο** (end point).

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

1. με την επικράτηση του χρώματος του πρότυπου διαλύματος (π.χ. ογκομετρήσεις με υπερμαγγανικό κάλιο)
2. με σχηματισμό έγχρωμου ιζήματος (π.χ. ογκομέτρηση χλωριούχων με ιόντα αργύρου παρουσία

χρωμικών ιόντων, μέθοδος Mohr ή έγχρωμου σύμπλοκου ιόντος (π.χ. ογκομέτρηση χλωριούχων με ιόντα αργύρου, μέθοδος Volhard

3. με τη βοήθεια δεικτών, που υφίστανται απότομες χρωματικές αλλαγές, σε περιοχή pH που περιλαμβάνει το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο, και μάλιστα κατά προτίμηση αντιστρεπτές αλλαγές, ώστε να είναι δυνατή η ογκομέτρηση με καθένα από τα αντιδραστήρια ως τιτλοδότη (π.χ. ογκομέτρηση ανθρακικών με υδροχλωρικό οξύ, παρουσία δείκτη ηλιανθίνης)
4. με φυσικοχημικές μεθόδους, με τις οποίες μετρείται μια φυσική ιδιότητα του διαλύματος (απορρόφηση, αγωγιμότητα, δυναμικό, θερμοκρασία κλπ.) και κατασκευάζεται η καμπύλη ογκομετρήσεως (γραφική παράσταση των τιμών της μετρούμενης ιδιότητας ως συνάρτηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος), από την οποία βρίσκεται το τελικό σημείο.

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 ογκομετρήσεως**. Στις ογκομετρήσεις παρουσία δεικτών συνήθως υπάρχει σφάλμα ογκομετρήσεως, που οφείλεται στην ύπαρξη περιοχής pH αλλαγής χρώματος του δείκτη και στην κατανάλωση μικρής ποσότητας τιτλοδότη από το δείκτη, ενώ στις ογκομετρήσεις, όπου το τελικό σημείο βρίσκεται από καμπύλη ογκομετρήσεως, αυτό συνήθως διαφέρει ελάχιστα από το ισοδύναμο σημείο και σε πολλές περιπτώσεις ταυτίζεται με αυτό. Γι' αυτό στις καμπύλες ογκομετρήσεως οι όροι "τελικό σημείο" και "ισοδύναμο σημείο" συχνά χρησιμοποιούνται ο ένας αντί του άλλου. Τα σφάλματα, που γίνονται κατά την εύρεση του τελικού σημείου από τις καμπύλες ογκομετρήσεως, είναι συνήθως αριθμητικά σφάλματα κατά την κατασκευή και ανάγνωση των διαγραμμάτων και μπορούν να αποφευχθούν. Συνήθως, με ρύθμιση των συνθηκών της ογκομετρήσεως επιτυγχάνεται σύμπτωση του τελικού σημείου με το ισοδύναμο σημείο ή μείωση του σφάλματος ογκομετρήσεως μέσα σε ανεκτά όρια. 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.

Η ογκομέτρηση συνήθως εκτελείται με ελεγχόμενη προσθήκη πρότυπου διαλύματος στο ογκομετρούμενο διάλυμα μέχρι το τελικό σημείο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όμως, π.χ. όταν η αντίδραση ογκομετρήσεως 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 ανάλυσεως, εφόσον πληροί τους παρακάτω όρους:

1. Η αντίδραση πρέπει να είναι **στοιχειομετρική**, δηλαδή πρέπει να υπάρχει σαφώς καθορισμένη και επαναλήψιμη σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των αντιδρώντων, ώστε με βάση αυτή να γίνουν οι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί. Η στοιχειομετρική αυτή σχέση είναι δυνατό να μην υφίσταται, αν συμβαίνουν δευτερεύουσες αντιδράσεις.
2. Η αντίδραση πρέπει να είναι **ποσοτική**. Για το σκοπό αυτό, η ισορροπία πρέπει να είναι σαφώς μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση των προϊόντων, ώστε η περίσσεια πρότυπου διαλύματος, που απαιτείται για την αποπεράτωση της αντιδράσεως, να είναι αμελητέα. Διαφορετικά, η μεταβολή που παρατηρείται σε μία ιδιότητα του συστήματος, η οποία χρησιμοποιείται για την εύρεση του τελικού σημείου, είναι βαθμιαία και ο καθορισμός του τελικού σημείου δυσχερής.
3. Η αντίδραση πρέπει να είναι **ταχεία**, ώστε η ισορροπία να αποκαθίσταται κατά τη διάρκεια της προσθήκης του πρότυπου διαλύματος. Διαφορετικά, αυξάνεται πολύ ο χρόνος, που απαιτείται για την ογκομέτρηση. Ο όρος αυτός πληρούται στις περισσότερες από τις αντιδράσεις εξουδετερώσεως.

Μερικές από τις αντιδράσεις καθιζήσεως είναι βραδείες, ιδίως σε αραιά διαλύματα. Βραδείες είναι και μερικές από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και συμπλοκοποίησης. Πολλές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής επιταχύνονται με προσθήκη καταλύτη.

4. Πρέπει να υπάρχει τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δείκτες ή φυσικοχημικές μέθοδοι.

4.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Η ταξινόμηση των ογκομετρικών μεθόδων αναλύσεως γίνεται συνήθως με βάση τον τύπο της χημικής αντιδράσεως, η οποία γίνεται κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως:

α) **Ογκομετρήσεις εξουδετερώσεως** (Κεφάλαιο 6). Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές ογκομετρούνται οξέα με πρότυπο διάλυμα βάσεως ή βάσεις με πρότυπο διάλυμα οξέος.

β) **Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις** (Κεφάλαιο 8). Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό. Πρέπει να υπάρχει αρκούντως μεγάλη διαφορά μεταξύ των κανονικών δυναμικών αναγωγής των δύο οξειδοαναγωγικών ζευγών, ώστε η αντίδραση να είναι ποσοτική στο τελικό σημείο της ογκομετρήσεως.

γ) **Ογκομετρήσεις καθιζήσεως** (Κεφάλαιο 11). Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές ο τιτλοδότης σχηματίζει ίζημα με την ογκομετρούμενη ουσία.

δ) **Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις** (Κεφάλαιο 13). Κατά τις ογκομετρήσεις αυτές σχηματίζεται σύμπλοκη ένωση, συνήθως χηλική, μεταξύ του τιτλοδότη και του ογκομετρούμενου κατιόντος. Ιδιαίτερα ευρεία χρησιμοποίηση έχουν διάφορα αμινοπολυκαρβονικά οξέα και κυρίως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA ή H_4Y), $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$, που το ανιόν του σχηματίζει ευδιάλυτες σταθερές χηλικές ενώσεις με τα περισσότερα από τα κατιόντα, συνήθως σε αναλογία 1:1.

4.3. ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

4.3.1. Πρωτογενή και δευτερογενή πρότυπα διαλύματα

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 μέτρηση του βάρους της διαλυμένης πρωτογενούς πρότυπης ουσίας και του όγκου του διαλύματος και η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται από το βάρος της διαλυμένης ουσίας και τον όγκο του διαλύματος. Μερικά παραδείγματα πρωτογενών πρότυπων ουσιών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.1**.

Πίνακας 4.1. Παραδείγματα πρωτογενών πρότυπων ουσιών

Ογκομετρήση	Πρωτογενής πρότυπη ουσία
Εξουδετερώσεως	Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), Βενζοϊκό οξύ (C_6H_5COOH), Όξινο φθαλικό κάλιο ($KHC_8H_4O_4$, KHP)
Οξειδοαναγωγής	Βρωμικό κάλιο ($KBrO_3$), Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), Ιωδικό κάλιο (KIO_3), Οξαλικό νάτριο ($Na_2C_2O_4$), Τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3)
Καθιζήσεως	Νιτρικός άργυρος ($AgNO_3$)
Συμπλοκομετρικές	Ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)

Δευτερογενή πρότυπα διαλύματα είναι τα διαλύματα, που η συγκέντρωσή τους δεν μπορεί να υπολογισθεί με ακρίβεια από το βάρος της διαλυμένης ουσίας και τον όγκο του διαλύματος, και βρίσκεται με **τιτλοδότηση**, δηλαδή ογκομέτρηση πρωτογενούς πρότυπης ουσίας με αυτά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το 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 συγκέντρωσεως του διαλύματος βρίσκεται με τιτλοδότηση με πρωτογενές πρότυπο όξινο φθαλικό κάλιο.

Μια πρωτογενής πρότυπη ουσία πρέπει να πληροί τους παρακάτω όρους:

1. Η ουσία (στοιχείο ή χημική ένωση) πρέπει να είναι απολύτως καθαρή (100,00%) ή γνωστού βαθμού καθαρότητας (τουλάχιστον 99,9 %). Όταν η πρότυπη ουσία περιέχει προσμείξεις, αυτές πρέπει να είναι αδρανείς προς τις ουσίες με τις οποίες θα αντιδράσει η πρότυπη ουσία.
2. Η πρωτογενής πρότυπη ουσία πρέπει να είναι σταθερή στη θερμοκρασία ξηράνσεως. Για το λόγο αυτό αποφεύγονται οι υδρίτες, γιατί υπάρχει κίνδυνος να αποσυντεθούν κατά την ξήρανση και να ληφθεί ουσία με άγνωστη σύσταση.
3. Η πρωτογενής πρότυπη ουσία δεν πρέπει να αντιδρά με τα συστατικά της ατμόσφαιρας (O₂, CO₂, υγρασία), γιατί αλλιώς είναι δύσκολη η ζύγιση της ουσίας με ακρίβεια.
4. Πρέπει να υπάρχει εύκολη μέθοδος αναλύσεως της πρωτογενούς πρότυπης ουσίας για τη διαπίστωση της παρουσίας παρεμποδιζουσών ουσιών.
5. Η πρωτογενής πρότυπη ουσία πρέπει να έχει σχετικώς μεγάλο ισοδύναμο βάρος, ώστε να μειώνονται τα σχετικά σφάλματα ζυγίσεως.
6. Η πρωτογενής πρότυπη ουσία πρέπει να είναι ευδιάλυτη στο διαλύτη που χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση.
7. Η πρωτογενής πρότυπη ουσία πρέπει να βρίσκεται εύκολα στο εμπόριο και να έχει χαμηλό κόστος.

Η αντίδραση της πρωτογενούς πρότυπης ουσίας με το τιτλοδοτούμενο διάλυμα πρέπει να πληροί τους γενικούς όρους των αντιδράσεων ογκομετρήσεως.

4.3.2. Τιτλοδότηση πρότυπων διαλυμάτων

Η τιτλοδότηση ενός πρότυπου διαλύματος, δηλαδή η εύρεση της συγκεντρώσεώς του, απαιτεί ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή στην εκτέλεση και ακρίβεια, γιατί οποιοδήποτε σφάλμα στο στάδιο αυτό θα συνοδεύει το πρότυπο διάλυμα σε όλες τις αναλύσεις, στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί αυτό, και θα προστίθεται στα ήδη υπάρχοντα σφάλματα¹⁶. Συνήθως στην τιτλοδότηση επιδιώκεται ακρίβεια 0,1% και για να επιτευχθεί αυτή η ακρίβεια πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω όροι:

1. Πρέπει να υπάρχει κατάλληλη πρωτογενής πρότυπη ουσία.

2. Το βάρος της πρωτογενούς πρότυπης ουσίας που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε το σχετικό σφάλμα ζυγίσεως να μην υπερβαίνει το 0,1%. Αν το τυχαίο σφάλμα καθεμιάς ζυγίσεως θεωρηθεί ίσο με 0,1 mg, απαιτούνται τουλάχιστον 0,2000 g πρότυπης ουσίας, ώστε το σχετικό σφάλμα ζυγίσεως να μην υπερβεί το 0,1% ($= \frac{2 \times 0,1 \text{ mg}}{200,0 \text{ mg}} \times 100$). Γι' αυτό προτιμώνται πρωτογενείς πρότυπες ουσίες με μεγάλο ισοδύναμο βάρος.

3. Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της τιτλοδοτήσεως πρέπει να είναι 35 - 45 mL, ώστε το σφάλμα αναγνώσεως της προχοΐδας μαζί με το τυχόν σφάλμα, που οφείλεται στη διαφορετική κάθε φορά ταχύτητα εκκενώσεως της προχοΐδας και στο διαφορετικό χρόνο αναγνώσεως μετά το τέλος της τιτλοδοτήσεως, να έχουν ως αποτέλεσμα σφάλμα μικρότερο του 0,1%. Η ίδια περιοχή όγκων πρότυπου διαλύματος επιδιώκεται να καταναλωθεί και κατά την ογκομέτρηση του δείγματος¹⁷.

4. Γενικά, η άμεση ογκομέτρηση προτιμάται από την οπισθοογκομέτρηση, γιατί η χρήση δεύτερου πρότυπου διαλύματος αυξάνει την πιθανότητα σφάλματος. Επίσης, είναι προτιμότερο η τιτλοδότηση να γίνεται με πρωτογενή πρότυπη ουσία και όχι με άλλο πρότυπο διάλυμα, το οποίο από την τιτλοδοτήσή του περιέχει σφάλμα στον υπολογισμό της συγκεντρώσεως. Π.χ. διάλυμα HCl πρέπει να τιτλοδοτείται με ανθρακικό νάτριο (πρωτογενής πρότυπη ουσία) και όχι με δευτερογενές πρότυπο διάλυμα NaOH.

5. Η τιτλοδότηση πρέπει να εκτελείται *τουλάχιστον* τρεις φορές και το σχετικό εύρος των τιμών να είναι

¹⁶ Ο όρος **τιτλοδότηση** θα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκεντρώσεως ενός δευτερογενούς πρότυπου διαλύματος, ενώ ο όρος **ογκομέτρηση** θα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος σε κάποιο συστατικό του.

¹⁷ Όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα αντιδραστηρίων υψηλού κόστους, τότε χρησιμοποιούνται προχοΐδες χωρητικότητας 10 ή 25 mL για μικρή κατανάλωση διαλύματος. Σε όλες τις προχοΐδες επιδιώκεται ο όγκος του διαλύματος που καταναλώνεται να είναι ίσος με το 70 - 90% της χωρητικότητας της προχοΐδας.

μικρότερο του 0,2%. Το ίδιο ισχύει και για την ογκομέτρηση.

4.3.3. Διατήρηση και χειρισμός πρότυπων διαλυμάτων

Η χρήση και η διατήρηση των πρότυπων διαλυμάτων χρειάζεται ιδιαίτερη φροντίδα, ώστε να μην αλλοιωθεί η συγκέντρωσή τους μετά την τιτλοδότηση. Τα διαλύματα αυτά διατηρούνται σε καλά κλειστές φιάλες με εσφυρισμένο πώμα ή σε πλαστικές φιάλες πολυαιθυλενίου, κατά το δυνατό γεμάτες. Πριν από την απομάκρυνση μέρους του διαλύματος, η φιάλη πρέπει να ανακινείται με πολλές αναστροφές, ώστε το διάλυμα να έχει την ίδια σύσταση σε όλη τη μάζα του. Τα όργανα μετρήσεως του όγκου του πρότυπου διαλύματος (σιφόνια, προχοΐδες κλπ.) πρέπει να επλύνονται προκαταρκτικά με λίγα mL διαλύματος. Πρότυπο διάλυμα που έχει παραμείνει στην προχοΐδα, δεν επαναφέρεται στη φιάλη του διαλύματος, αλλά απορρίπτεται, για να αποφευχθεί η μόλυνση του διαλύματος της φιάλης.

Φωτοευπαθή πρότυπα διαλύματα, όπως π.χ. είναι τα διαλύματα KMnO_4 και AgNO_3 , φυλάσσονται σε σκουρόχρωμες φιάλες. Μερικά πρότυπα διαλύματα πρέπει να προφυλάσσονται από την επίδραση συστατικών της ατμόσφαιρας, όπως π.χ. πρότυπο διάλυμα NaOH , που απορροφά απλήστως CO_2 , με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκεντρώσεως του NaOH . Πρότυπα διαλύματα που υφίστανται εύκολα βακτηριακή αποσύνθεση, όπως π.χ. διάλυμα θειοθειικού νατρίου, μπορούν να διατηρηθούν με την προσθήκη "συντηρητικού". Διαλύματα που αποσυντίθενται με την πάροδο του χρόνου, είναι προτιμότερο να φυλάσσονται σε ψυγείο, με την προϋπόθεση ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν αποβάλλεται μέρος της διαλυμένης ουσίας. Ο καλύτερος τρόπος για αποφυγή σφαλμάτων είναι η συχνή επανατιτλοδότηση των πρότυπων διαλυμάτων.

4.4. ΠΟΡΕΙΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Τα σπουδαιότερα στάδια μιας ογκομετρικής αναλύσεως είναι τα παρακάτω:

1. *Παρασκευή πρότυπου διαλύματος.* Παρασκευάζεται με ζύγιση και αραιώση κατάλληλης ποσότητας πρωτογενούς ή δευτερογενούς πρότυπης ουσίας.

2. *Τιτλοδότηση πρότυπου διαλύματος.* Συνήθως για την τιτλοδότηση πρότυπου διαλύματος υπάρχουν πολλές μέθοδοι, και απ' αυτές επιλέγεται η μέθοδος που χημικώς μοιάζει περισσότερο με τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί κατά την ανάλυση. Π.χ., κατά τον ιωδομετρικό προσδιορισμό χαλκού σε ορυκτά, το διάλυμα θειοθειικού νατρίου τιτλοδοτείται με ηλεκτρολυτικό χαλκό (πρωτογενής πρότυπη ουσία). Ομοίως, αν διάλυμα KMnO_4 πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την ογκομέτρηση As(III) , η τιτλοδότησή του γίνεται με As_2O_3 , αν και συνήθως τα διαλύματα KMnO_4 τιτλοδοτούνται με οξαλικό νάτριο. Γενικά, η τιτλοδότηση και η ανάλυση πρέπει να γίνονται υπό τις ίδιες κατά το δυνατό συνθήκες, ώστε τυχόν συστηματικά σφάλματα κατά την τιτλοδότηση και ανάλυση να εξουδετερώνονται πρακτικώς εξ ολοκλήρου.

3. *Παρασκευή του δείγματος.* Η παρασκευή του δείγματος περιλαμβάνει δειγματοληψία, ζύγιση, διαλυτοποίηση, απομάκρυνση ουσιών που παρεμποδίζουν, αν υπάρχουν, και μετατροπή του προσδιοριζόμενου συστατικού σε μορφή κατάλληλη για την ογκομέτρηση. Π.χ., κατά τον ογκομετρικό προσδιορισμό σιδήρου, αυτός μετατρέπεται ποσοτικά πριν από την ογκομέτρηση στην ίδια κατάσταση οξειδώσεως.

Κατά την παρασκευή του δείγματος, είτε ζυγίζονται χωριστά δείγματα για κάθε ογκομέτρηση, είτε λαμβάνεται μεγαλύτερο δείγμα και μετά τη διαλυτοποίηση αραιώνεται μέχρις ακριβώς καθορισμένου όγκου, οπότε για καθεμία ογκομέτρηση χρησιμοποιείται κλάσμα του διαλύματος αυτού. Για τη ζύγιση χωριστών δειγμάτων απαιτείται περισσότερος χρόνος και το σχετικό σφάλμα ζυγίσεως είναι μεγαλύτερο, έτσι όμως τυχόν σφάλμα κατά τη ζύγιση ενός δείγματος επηρεάζει μόνο εκείνο το δείγμα, ενώ αποφεύγεται και η προκατάληψη κατά τον καθορισμό του τελικού σημείου.

4. *Ογκομέτρηση του δείγματος.* Η ογκομέτρηση γίνεται τουλάχιστον τρεις φορές, αν είναι δυνατό με διαφορετική ποσότητα δείγματος κάθε φορά, ώστε να μην υπάρχει προκατάληψη στον καθορισμό του τελικού σημείου.

5. *Υπολογισμός και έκφραση των αποτελεσμάτων.* Παραδείγματα υπολογισμού και τρόπου εκφράσεως των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στα αντίστοιχα κεφάλαια των ογκομετρικών μεθόδων αναλύσεως.

4.5. ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ

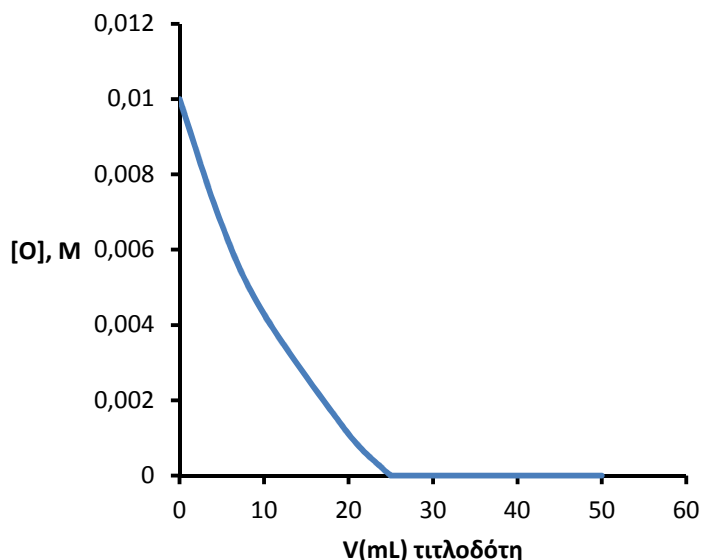
Όπως ήδη αναφέρθηκε (υποκεφάλαιο 4.1.), υπάρχουν πολλοί τρόποι για τον καθορισμό του τελικού σημείου μιας ογκομετρήσεως, μερικοί από τους οποίους μελετώνται παρακάτω, ενώ άλλοι θα μελετηθούν και σε επόμενα κεφάλαια.

Η θεωρητική επεξεργασία μιας ογκομετρήσεως επιτυγχάνεται με το σχεδιασμό της καμπύλης ογκομετρήσεως. **Καμπύλη ογκομετρήσεως** (*titration curve*) είναι η γραφική παράσταση μιας παραμέτρου, που μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση στη διάρκεια της ογκομετρήσεως, ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη. Π.χ. στη διάρκεια μιας ογκομετρήσεως εξουδετερώσεως μεταβάλλεται το pH του διαλύματος.

Η μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως και τα συμπεράσματα που προκύπτουν μπορούν να κατανοηθούν με τη μελέτη της υποθετικής αντιδράσεως μεταξύ μιας ογκομετρούμενης ουσίας (O) με τιτλοδότη (T) προς προϊόντα (Π)

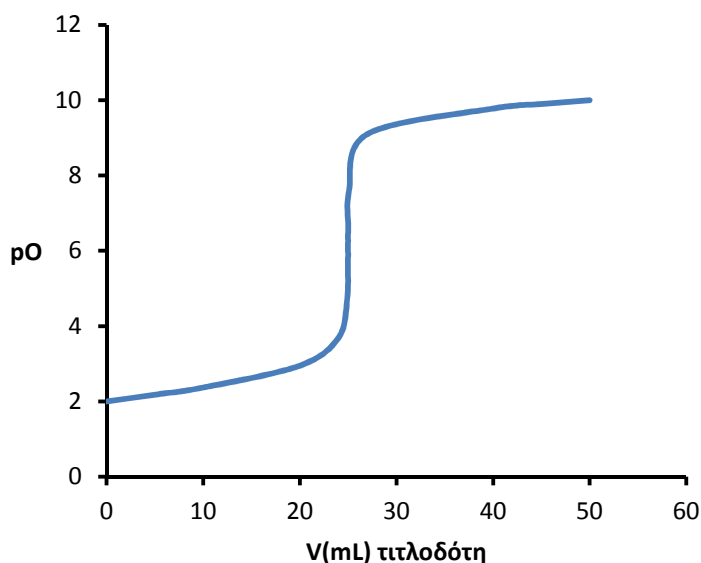


με σταθερά ισορροπίας $1,00 \times 10^{10}$. Οι μεταβολές της συγκεντρώσεως της ογκομετρούμενης ουσίας ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.1**. Από το **Σχήμα 4.1**, είναι προφανές, ότι οι μεταβολές της συγκεντρώσεως της ογκομετρούμενης ουσίας είναι πολύ μικρές στην αρχή της ογκομετρήσεως και μετά το ισοδύναμο σημείο και πολύ μεγάλες στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Η περισσότερο απότομη μεταβολή της συγκεντρώσεως αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο. Η συγκέντρωση της ογκομετρούμενης ουσίας στη διάρκεια της ογκομετρήσεως μεταβάλλεται σε όρια πολλών τάξεων μεγέθους και η γραφική παράσταση είναι ασαφής στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου.



Σχήμα 4.1. Μεταβολές της συγκεντρώσεως κατά την ογκομέτρηση 25,00 mL ουσίας (O) 0,01000 M με τιτλοδότη 0,01000 M.

Η μεταβολή της συγκεντρώσεως της ογκομετρούμενης ουσίας απεικονίζεται καλύτερα, αν παρασταθεί γραφικά το μέγεθος $-\log[O] = pO$ ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη και η γραφική παράσταση που προκύπτει καλείται **καμπύλη ογκομετρήσεως** (**Σχήμα 4.2**).



Σχήμα 4.2. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL ουσίας (O) 0,01000 M με τιτλοδότη 0,01000 M.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για τον καθορισμό του τελικού σημείου μιας ογκομετρήσεως είναι η αλλαγή του χρώματος του ογκομετρούμενου διαλύματος. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στη μεγάλη και ταχεία αλλαγή της συγκεντρώσεως της ογκομετρούμενης ουσίας ή του τιτλοδότη στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Η ουσία η οποία αλλάζει χρώμα στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου καλείται **δείκτης** (*indicator*). Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί με τους οποίους οι δείκτες προκαλούν τη χρωματική αλλαγή.

Έγχρωμη ογκομετρούμενη ουσία ή έγχρωμος τιτλοδότης. Η ένταση του χρώματος του ογκομετρούμενου διαλύματος είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως της έγχρωμης ουσίας και επομένως μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως με τον ίδιο τρόπο που μεταβάλλεται και η συγκέντρωση της ουσίας. Π.χ. το KMnO_4 έχει έντονο χρώμα και τα διαλύματά του συχνά χρησιμοποιούνται ως τιτλοδότες σε οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις. Πριν από το ισοδύναμο σημείο, ο τιτλοδότης πρακτικώς καταναλώνεται πλήρως από την ογκομετρούμενη ουσία και το διάλυμα παραμένει άχρωμο. Η πρώτη περίσσεια διαλύματος KMnO_4 , αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, χρωματίζει το ογκομετρούμενο διάλυμα ασθενώς ρόδινο, οπότε και διακόπτεται η ογκομέτρηση. Με τον τρόπο αυτό καθορίζεται το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως¹⁸. Αν η ογκομετρούμενη ουσία είναι έγχρωμη, τότε η ογκομέτρηση διακόπτεται όταν το διάλυμα αποχρωματισθεί. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον καθορισμό του τελικού σημείου με τη μέθοδο αυτή είναι να υπάρχει μόνο ένα έγχρωμο αντιδραστήριο και γι' αυτό η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πολύ λίγες περιπτώσεις ογκομετρήσεων.

Σχηματισμός εξειδικευμένων ενώσεων. Όταν ο τιτλοδότης και η ογκομετρούμενη ουσία είναι άχρωμα, είναι δυνατό να προστεθεί στο ογκομετρούμενο διάλυμα μία ουσία, η οποία να αντιδρά με ένα από τα αντιδραστήρια σχηματίζοντας έγχρωμο προϊόν. Π.χ. τα ιόντα CrO_4^{2-} χρησιμοποιούνται ως δείκτης για την ογκομέτρηση ιόντων χλωρίου με διάλυμα ιόντων Ag^+ . Πριν από το ισοδύναμο σημείο, τα ιόντα Ag^+ αντιδρούν με τα ιόντα Cl^- και σχηματίζουν λευκό ίζημα AgCl . Η πρώτη περίσσεια ιόντων Ag^+ , μετά την ποσοτική καταβύθιση των ιόντων Cl^- , αντιδρά με το δείκτη και σχηματίζεται ερυθροκαστανό ίζημα Ag_2CrO_4 . Η εμφάνιση του έγχρωμου ιζήματος καθορίζει το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως.

Μη εξειδικευμένοι δείκτες. Οι δείκτες της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζονται από το ότι μπορούν να υπάρχουν υπό δύο μορφές, διαφορετικού χρώματος, π.χ. όξινη και βασική μορφή ή οξειδωμένη και ανηγμένη μορφή. Η

¹⁸ Η περίσσεια διαλύματος, που πρέπει να προστεθεί για να χρωματισθεί το διάλυμα, αποτελεί το *σφάλμα ογκομετρήσεως* και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως π.χ. συγκέντρωση τιτλοδότη, όγκο σταγόνας από την προχοΐδα, όγκο διαλύματος και ικανότητα του ματιού να διακρίνει μικρές αλλαγές χρώματος.

θέση ισορροπίας μεταξύ των δύο μορφών του δείκτη, επομένως και το χρώμα που επικρατεί στο διάλυμα, εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της ογκομετρούμενης ουσίας ή του τιτλοδότη στο διάλυμα. Η μεγάλη και απότομη μεταβολή της συγκεντρώσεως της ογκομετρούμενης ουσίας ή του τιτλοδότη στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου προκαλεί μια μεγάλη μετατόπιση στη θέση ισορροπίας του δείκτη με αποτέλεσμα να μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις των δύο μορφών του δείκτη και ανάλογα να αλλάξει το χρώμα του διαλύματος.

Παραδείγματα μη εξειδικευμένων δεικτών είναι οι πρωτολυτικοί και οι οξειδοαναγωγικοί δείκτες.

4.6. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Πολλά από τα συνηθέστερα σφάλματα κατά την ογκομετρική ανάλυση οφείλονται σε απροσεξία και κακή εργαστηριακή τεχνική. Σφάλματα κατά τη ζύγιση, χρησιμοποίηση ακάθαρτων υάλινων σκευών (ογκομετρικές φιάλες, σιφόνια, προχοϊδες), κακή ανάδευση των πρότυπων διαλυμάτων, απώλεια δείγματος κατά τη μεταφορά του ή κατά την ογκομέτρηση, κακή εκτίμηση του τελικού σημείου κλπ., είναι σφάλματα που μπορούν να αποφευχθούν με προσεκτική εργασία.

Συχνά το σφάλμα μιας ογκομετρικής αναλύσεως οφείλεται σε σφάλμα που γίνεται κατά την τιτλοδότηση του πρότυπου διαλύματος. Τέτοιο σφάλμα μπορεί να οφείλεται σε κακή βαθμονόμηση των ογκομετρικών οργάνων, αβεβαιότητα ως προς την καθαρότητα της πρότυπης ουσίας, επιλογή ακατάλληλου δείκτη, αποσύνθεση του διαλύματος κατά την παραμονή, μεταβολές της θερμοκρασίας κλπ.

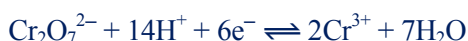
Όσο περισσότερα είναι τα στάδια, που απαιτούνται για μια ογκομετρική ανάλυση, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα σφάλματος. Γι' αυτό, ο αριθμός των απαραίτητων διεργασιών πρέπει να περιορίζεται όσο γίνεται περισσότερο.

4.7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

α. Παρασκευή πρωτογενούς πρότυπου διαλύματος από πρωτογενή πρότυπη ουσία

Παράδειγμα 4.1. Πόσα g $K_2Cr_2O_7$ (πρωτογενής πρότυπη ουσία, Πίνακας 4.1) απαιτούνται για την παρασκευή 250,0 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,01000 N ($Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$) (διάλυμα Α);

Λύση. Τα ιόντα $Cr_2O_7^{2-}$ ανάγονται προς ιόντα Cr^{3+} σύμφωνα με την ημιαντίδραση



Η μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως για κάθε άτομο Cr είναι από +6 σε +3, δηλαδή η ολική μεταβολή είναι 6 για κάθε ιόν $Cr_2O_7^{2-}$. Άρα το ισοδύναμο βάρος του $K_2Cr_2O_7$ είναι ίσο με $\frac{294,19 \frac{mg}{mmol}}{6 \frac{meq}{mmol}} = 49,03 \frac{mg}{meq}$. Από τη σχέση

$$N = \frac{mg_{K_2Cr_2O_7}}{I. B. \left(\frac{mg}{meq} \right) \times V(mL)}$$

προκύπτει ότι απαιτούνται

$$250,0 \text{ mL} \times 0,01000 \text{ meq/mL} \times 49,03 \text{ mg/meq} \times 10^{-3} \text{ g/mg} = \mathbf{0,1226 \text{ g } K_2Cr_2O_7}.$$

Παράδειγμα 4.2. 1,7055 g $AgNO_3$ (πρωτογενής πρότυπη ουσία) διαλύονται σε ύδωρ, το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται με ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Να υπολογισθεί η μοριακότητα του πρότυπου διαλύματος που προκύπτει.

Λύση. Το μοριακό βάρος του $AgNO_3$ είναι 169,87. Άρα η μοριακότητα του διαλύματος είναι

$$M = \frac{1,7055 \frac{\text{g AgNO}_3}{\text{L}}}{169,87 \frac{\text{g AgNO}_3}{\text{mol}}} = 0,01004 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

β. Παρασκευή πρότυπου διαλύματος με αραιώση άλλου πρότυπου διαλύματος

Παράδειγμα 4.3. Πόσα mL του πρότυπου διαλύματος A του παραδείγματος (4.1.) απαιτούνται για την παρασκευή ενός λίτρου πρότυπου διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,00500 N;

Λύση. Έστω ότι απαιτούνται y mL διαλύματος. Με την αραιώση του διαλύματος A, ο αριθμός των χιλιοστογραμμοϊσοδυνάμων του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ παραμένει σταθερός. Άρα έχουμε

$$y \text{ mL} \times 0,01000 \text{ meq/mL} = 1000 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ meq/mL}$$

ή $y = 500 \text{ mL}$.

γ. Παρασκευή διαλύματος με γνωστή κατά προσέγγιση συγκέντρωση

Παράδειγμα 4.4. Πόσα mL H_2SO_4 , που έχει πυκνότητα 1,835 g/mL και περιεκτικότητα 93,1 % κατά βάρος απαιτούνται, ώστε με αραιώση με ύδωρ να παρθεί ένα λίτρο διαλύματος H_2SO_4 περίπου 0,50 N;

Λύση. Η κανονικότητα του αρχικού διαλύματος H_2SO_4 είναι

$$N = \frac{1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \times 1,835 \frac{\text{g διαλύματος}}{\text{mL}} \times 0,931 \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{g διαλύματος}}}{\left(\frac{98,08}{2}\right) \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{eq}}} = 34,84 \frac{\text{eq}}{\text{L}} = 34,84 \frac{\text{meq}}{\text{mL}}$$

Έστω ότι απαιτούνται y mL διαλύματος H_2SO_4 , οπότε έχουμε

$$y \text{ mL} \times 34,84 \text{ meq/mL} = 1000 \text{ mL} \times 0,50 \text{ meq/mL}$$

από την οποία προκύπτει ότι $y = 14,4 \text{ mL}$.

δ. Τιτλοδότηση δευτερογενούς πρότυπου διαλύματος με πρωτογενή πρότυπη ουσία

Παράδειγμα 4.5. Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος ιωδίου καταναλώθηκαν 35,14 mL αυτού για την ογκομέτρηση διαλύματος, που περιείχε 0,1736 g As_2O_3 (πρωτογενής πρότυπη ουσία, πίνακας 4-1). Να υπολογισθεί η κανονικότητα του διαλύματος ιωδίου.

Λύση. Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι



Η μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως κάθε ατόμου As είναι από +3 σε +5, δηλαδή η ολική μεταβολή για κάθε μόριο As_2O_3 είναι ίση με 4. Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει η σχέση

αριθμός χιλιοστογραμμοϊσοδυνάμων I_2 = αριθμός χιλιοστογραμμοϊσοδυνάμων As_2O_3

ή, για συντομία

αριθμός meq I_2 = αριθμός meq As_2O_3

Άρα έχουμε

$$35,14 \text{ mL} \times N_{I_2} \left(\frac{\text{meq}}{\text{mL}} \right) = \frac{173,6 \text{ mg As}_2\text{O}_3}{\left(\frac{197,84}{4} \right) \frac{\text{mg As}_2\text{O}_3}{\text{meq}}}$$

από την οποία προκύπτει ότι $N_{I_2} = 0,0999 \text{ meq/mL}$.

Παράδειγμα 4.6. 0,4355 g CaCO_3 (πρωτογενής πρότυπη ουσία) διαλύονται σε HCl 2 M και το διάλυμα αραιώνεται με ύδωρ μέχρι 500,0 mL (διάλυμα Α). Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος EDTA σε pH 10 καταναλώθηκαν 43,60 mL αυτού για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος Α. Να υπολογισθούν α) η μοριακότητα του διαλύματος EDTA και β) ο τίτλος του για τον προσδιορισμό CaCO_3 .

Λύση. α) Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι



(HY^{3-} : κύριο ανιόν του EDTA σε pH 10).

Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει η σχέση

αριθμός moles EDTA = αριθμός moles CaCO_3

ή αριθμός mmoles EDTA = αριθμός mmoles CaCO_3

Άρα έχουμε

$$43,60 \text{ mL} \times M_{\text{EDTA}} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) = \frac{\left(435,5 \times \frac{50,00}{500,0} \right) \text{ mg CaCO}_3}{100,09 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{mmol}}}$$

από την οποία προκύπτει ότι $M_{\text{EDTA}} = 0,00998 \text{ mmol/mL}$.

β) Ο τίτλος του διαλύματος EDTA για τον προσδιορισμό CaCO_3 υπολογίζεται από τη σχέση

$$T = \frac{\text{mg CaCO}_3}{V(\text{mL})\text{EDTA}}$$

Άρα έχουμε

$$T = \frac{435,5 \text{ mg CaCO}_3 \times \frac{50,00 \text{ mL}}{500,0 \text{ mL}}}{43,60 \text{ mL EDTA}} = 0,999 \text{ mg CaCO}_3/\text{mL EDTA}^{19}$$

ε. Τιτλοδότηση δευτερογενούς πρότυπου διαλύματος με ένα άλλο πρότυπο διάλυμα

Παράδειγμα 4.7. Ποια είναι η κανονικότητα διαλύματος NaOH , αν 25,00 mL αυτού ογκομετρούνται με 42,19 mL διαλύματος HCl 0,0592 N;

Λύση. Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει η σχέση

αριθμός meq NaOH = αριθμός meq HCl

Άρα έχουμε

¹⁹ Ο τίτλος του διαλύματος μπορεί να υπολογισθεί και από τη μοριακότητα: $T (\text{mg CaCO}_3/\text{mL EDTA}) = (0,00998 \text{ mmol EDTA/mL}) \times (100,09 \text{ mg CaCO}_3/\text{mmol}) = 0,999 \text{ mg CaCO}_3/\text{mL EDTA}$.

$$25,00 \text{ mL} \times N_{\text{NaOH}} (\text{meq/mL}) = 42,19 \text{ mL} \times 0,0592 \text{ meq HCl/mL}$$

από την οποία προκύπτει ότι $N_{\text{NaOH}} = 0,0999 \text{ meq/mL}$.

ζ. Υπολογισμός περιεκτικότητας δείγματος με άμεση ογκομέτρηση

Παράδειγμα 4.8. Ποιο βάρος δείγματος πρέπει να παρθεί για ανάλυση, ώστε κάθε mL διαλύματος NaOH 0,0500 M, που καταναλώνεται κατά την ογκομέτρηση, να αντιπροσωπεύει 1,000 % όξινου φθαλικού καλίου (KHP) στο δείγμα;

Λύση. Έχουμε

$$\% \text{KHP} = \frac{V(\text{mL})\text{NaOH} \times 0,0500 \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL}} \times 204,23 \frac{\text{mg KHP}}{\text{mmol}}}{\text{mg δείγματος}} \times 100$$

Επειδή $\% \text{KHP} = V(\text{mL}) \text{NaOH}$, η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται προς την

$$\text{mg δείγματος} = 0,0500 \times 204,23 \times 100 = 1021 \text{ mg}$$

Άρα πρέπει να παρθούν **1,021 g** δείγματος.

4.8. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

4.1. Να εξηγηθούν οι διαφορές μεταξύ των όρων καθενός από τα παρακάτω ζεύγη:

- α) Ισοδύναμο και τελικό σημείο
- β) Πρωτογενές και δευτερογενές πρότυπο διάλυμα
- γ) Μοριακότητα και κανονικότητα
- δ) Εξειδικευμένοι και μη εξειδικευμένοι δείκτες
- ε) Άμεση και έμμεση ογκομέτρηση
- στ) Τιτλοδότηση και ογκομέτρηση

4.2. Ποιους όρους πρέπει να πληροί μία αντίδραση για να αποτελέσει τη βάση μιας ογκομετρικής μεθόδου αναλύσεως;

4.3. 4,8893 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ διαλύονται σε ύδωρ, το διάλυμα φέρεται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή (διάλυμα Α). Να υπολογισθεί η μοριακότητα και η κανονικότητα του διαλύματος Α ($\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$).

4.4. 0,1142 g πρωτογενούς πρότυπου CaCO_3 διαλύονται σε HCl και το διάλυμα αραιώνεται με ύδωρ μέχρις 100,0 mL (διάλυμα Α). Κατά την ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος Α καταναλώθηκαν 28,00 mL διαλύματος EDTA. Να υπολογισθεί η μοριακότητα του διαλύματος EDTA, καθώς και τα g EDTA που απαιτούνται για την παρασκευή 1 L του διαλύματος αυτού.

4.5. Αν 25,00 mL διαλύματος οξαλικού οξέος (διάλυμα Α) ογκομετρούνται με 45,00 mL διαλύματος NaOH 0,1200 N και 18,45 mL διαλύματος Α αντιδρούν σε όξινο περιβάλλον με 39,85 mL διαλύματος KMnO_4 ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), να υπολογισθούν η κανονικότητα και η μοριακότητα του διαλύματος KMnO_4 .

4.6. Για την ογκομέτρηση διαλύματος, που περιέχει 0,1935 g μείγματος $\text{NaHC}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - αδρανών υλών, σε όξινο περιβάλλον απαιτούνται 24,37 mL διαλύματος KMnO_4 0,1025 N ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$). Για την ογκομέτρηση διαλύματος, που περιέχει διπλάσια ποσότητα του μείγματος, απαιτούνται 14,72 mL διαλύματος NaOH 0,1004 N. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε NaHC_2O_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και αδρανείς ύλες.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηγιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηγιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

5. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΩΝ ΒΑΣΕΩΝ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών ασθενών οξέων και ασθενών βάσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Ογκομετρήσεων Εξουδετερώσεως (Κεφάλαιο 6). Εισάγεται η αρχή της σταθεράς ιοντισμού και του βαθμού διαστάσεως ασθενών οξέων και βάσεων, δίνεται ο ορισμός των ρυθμιστικών διαλυμάτων και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού του pH υδατικών διαλυμάτων.

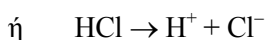
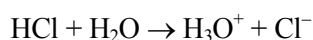
Προαπαιτούμενη γνώση

Βασικές γνώσεις Γενικής Χημείας και Χημικής Ισορροπίας κρίνεται ότι θα είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 5.

5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κλασικός ορισμός για τα οξέα και τις βάσεις είναι ο ορισμός που δόθηκε από τον Arrhenius (1887). Σύμφωνα με τον ορισμό, οξέα είναι οι ενώσεις που παρέχουν ιόντα H^+ σε υδατικό διάλυμα και βάσεις είναι οι ενώσεις που παρέχουν ιόντα OH^- σε υδατικό διάλυμα.²⁰

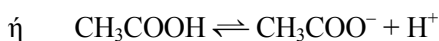
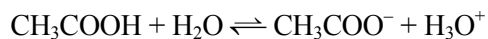
Ισχυρά οξέα είναι τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, π.χ.



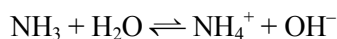
και ισχυρές βάσεις είναι οι βάσεις που ιοντίζονται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, π.χ.



Ασθενές οξύ ή ασθενής βάση είναι τα οξέα ή βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως σε υδατικά διαλύματα και ο ιοντισμός τους εκφράζεται με τη σταθερά ιοντισμού του οξέος (K_a) ή της βάσεως (K_b), π.χ. για το ασθενές οξύ CH_3COOH ισχύει



και για την ασθενή βάση NH_3 ισχύει



²⁰ Έχουν προταθεί και άλλοι ορισμοί όπως ο ορισμός κατά Brønsted και Lowry και ο ορισμός κατά Lewis (Θ. Π. Χατζηϊωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 87-89).

5.2. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΜΟΝΟΠΡΩΤΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

Όταν ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA (π.χ. CH₃COOH, HCOOH) διαλυθεί σε ύδωρ λαμβάνει χώρα η γενική ισορροπία



με σταθερά ισορροπίας

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.2.)$$

Η συγκέντρωση του ύδατος θεωρείται ότι είναι πρακτικώς σταθερή και η εξίσωση (5.2.) μπορεί να γραφεί

$$[\text{H}_2\text{O}]K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.3.)$$

Η εξίσωση (5.3.) απλοποιείται:

$$K_\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.4.)$$

όπου το γινόμενο [H₂O]K μετατρέπεται σε μια νέα σταθερά ισορροπίας K_α η οποία καλείται *σταθερά ιοντισμού* του ασθενούς οξέος HA. Αν δε ληφθεί υπόψη η εφυδάτωση των πρωτονίων, η εξίσωση (5.1.) μπορεί να γραφεί



και η (5.4.) μπορεί να γραφεί

$$K_\alpha = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.4.\alpha)$$

Οι εξισώσεις (5.1.) και (5.4.) είναι ισοδύναμες με τις (5.1.α) και (5.4.α) αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται οι (5.1.α) και (5.4.α) επειδή είναι απλούστερες.

Ο ιοντισμός ασθενών κατιοντικών οξέων, π.χ. NH₄⁺, περιγράφεται ανάλογα



$$K_\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (5.6.)$$



Για τη σταθερά ιοντισμού ασθενών μονοπρωτικών βάσεων, π.χ. NH₃, ισχύουν



$$\text{και } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (5.8.)$$

όπου K_b είναι η σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσεως NH_3 . Οι σταθερές ιοντισμού K_a και K_b δίνονται σε πίνακες.²¹

5.3. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΣ

Για το ύδωρ ισχύει



και η ισορροπία

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.10.)$$

Στους 25°C, η πυκνότητα του ύδατος είναι 0,9970 g/mL ή 997,0 g/L και

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,0 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{L}}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,33 \text{ M} \quad (5.11.)$$

Άρα το γινόμενο $K[\text{H}_2\text{O}]$ είναι πρακτικά σταθερό και η (5.10.) απλοποιείται

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = 55,33K = K_w$$

Η σταθερά ιοντισμού του ύδατος, K_w , είναι ίση με $1,00 \times 10^{-14}$ στους 25°C.²²

Η σταθερά ιοντισμού του ύδατος, K_w , επιτρέπει τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων $[\text{H}^+]$ και $[\text{OH}^-]$ σε υδατικά διαλύματα επειδή πάντα ισχύει η σχέση $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$.²³

5.4. ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ

Ο βαθμός διασάσεως ή ιοντισμού, α , ηλεκτρολύτη ορίζεται ως το κλάσμα του αριθμού των μορίων που έχουν διασταθεί προς το σύνολο των μορίων του ηλεκτρολύτη. Για διάλυμα ασθενούς οξέος HA ολικής συγκεντρώσεως C ισχύει

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{[\text{A}^-]}{C} \quad (5.12.)$$

$$\text{ή } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C \quad (5.12.a)$$

και σύμφωνα με τις εξισώσεις (5.1.a) και (5.4.a), προκύπτει ότι

²¹ Παράρτημα Α, πίνακες Α.1. και Α.2.

²² Θ. Π. Χατζηγιάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 115-118.

²³ Αντί για τη σχέση $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, συνήθως χρησιμοποιείται η ισοδύναμή της $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$.

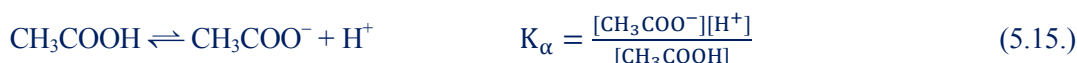
$$[\text{HA}] = C - \alpha C = C(1-\alpha) \quad (5.13.)$$

$$\text{και } K_{\alpha} = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (5.14.)$$

Αν $\alpha < 0,1$, τότε η εξίσωση (5.14.) απλοποιείται προς $K_{\alpha} = \alpha^2 C$ ή $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\alpha}}{C}}$.

Παράδειγμα 5.1. Ο βαθμός ιοντισμού διαλύματος CH_3COOH 0,0100 M είναι 0,0415, Να υπολογισθεί η σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH .

Λύση. Σύμφωνα με τον ιοντισμό του CH_3COOH



ισχύει $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha C = (0,0415)(0,0100 \text{ mol/L}) = 0,000415 \text{ mol/L}$ και $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - \alpha C = 0,0100 - 0,000415 = 0,009585 \text{ mol/L}$. Με αντικατάσταση στην εξίσωση (5.15.) προκύπτει

$$K_{\alpha} = \frac{(0,000415)^2}{0,009585} = \mathbf{1,80 \times 10^{-5}}$$

Παράδειγμα 5.2. Να υπολογισθούν ο βαθμός ιοντισμού και η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου διαλύματος HCOOH 0,040 M.

Λύση. Σύμφωνα με τον ιοντισμό του HCOOH



ισχύει

$$K_{\alpha} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = 2,1 \times 10^{-4} \quad (5.17.)$$

και $[\text{HCOO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha C = \alpha \times 0,040 \text{ mol/L}$ και $[\text{HCOOH}] = C(1 - \alpha) = 0,040 \text{ mol/L}(1 - \alpha)$ και επειδή η τιμή του α είναι πολύ μικρή, $[\text{HCOOH}] \approx C \approx 0,040 \text{ mol/L}$. Με αντικατάσταση στην εξίσωση (5.17.) προκύπτει

$$K_{\alpha} = (\alpha)^2 0,040 = 2,1 \times 10^{-4}$$

$$\text{και } \alpha = \sqrt{\frac{2,1 \times 10^{-4}}{0,040}} = \mathbf{0,072}. \text{ Άρα } [\text{H}^+] = \alpha C = 0,072 \times 0,040 \text{ mol/L} = \mathbf{0,0029 \text{ mol/L}}.$$

5.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ

Οι σταθερές ιοντισμού ασθενών οξέων και βάσεων επιτρέπουν τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων ιόντων και μορίων σε διαλύματά τους.

5.5.1. Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος

Έστω διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος, HA, ολικής συγκεντρώσεως C. Έχουμε



με σταθερά ισορροπίας

$$K_\alpha = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.4.\alpha)$$

Ισοστάθμιση μάζας: $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (5.18.)$

Ηλεκτρική ουδετερότητα: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.19.)$

από την οποία $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (5.19.\alpha)$

Σε συνήθεις συγκεντρώσεις διαλυμάτων ασθενών οξέων, η $[\text{OH}^-]$ είναι αμελητέα σε σύγκριση με την $[\text{A}^-]$ και οι εξισώσεις (5.18.) και (5.19.α) απλοποιούνται

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}^+] \quad (5.20.)$$

$$[\text{HA}] = C - [\text{A}^-] \approx C - [\text{H}^+] \quad (5.21.)$$

Με αντικατάσταση των τιμών $[\text{HA}]$ και $[\text{A}^-]$ από τις εξισώσεις (5.20.) και (5.21.) στην (5.1.) έχουμε

$$K_\alpha \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \quad (5.22.)$$

$$\text{ή} \quad [\text{H}^+]^2 + K_\alpha[\text{H}^+] - CK_\alpha \approx 0 \quad (5.22.\alpha)$$

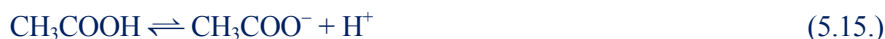
Αν ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι πολύ μικρός, τότε είναι $[\text{H}^+] \ll C$ και η εξίσωση (5.22) απλοποιείται προς την²⁴

$$K_\alpha \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad (5.23.)$$

$$\text{ή} \quad [\text{H}^+] \approx \sqrt{CK_\alpha} \quad (5.24.)$$

Παράδειγμα 5.3. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των CH_3COOH και CH_3COO^- και το pH διαλύματος CH_3COOH 0,1000 Μ.

Λύση. Σύμφωνα με τον ιοντισμό του CH_3COOH



ισχύει

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

και εφαρμόζοντας τις εξισώσεις (5.20.), (5.21.), (5.23.) και (5.24) προκύπτει ότι

²⁴ Η προσέγγιση θεωρείται ικανοποιητική αν ισχύει $[\text{H}^+] \ll \frac{C}{10}$.

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

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C - [\text{H}^+] \approx C = 0,1000 \text{ mol/L}$$

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

Άρα οι συγκεντρώσεις των διαφόρων σωματιδίων στο διάλυμα και το pH είναι

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,1000 - 1,34 \times 10^{-3}) = 0,0987 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2,87$$

5.5.2. Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσεως

Έστω διάλυμα ασθενούς μοριακής βάσεως, B, ολικής συγκεντρώσεως C. Έχουμε



με σταθερά ισορροπίας

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (5.26.)$$

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας:} \quad C = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (5.27.)$$

$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα:} \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{BH}^+] \quad (5.28.)$$

$$\text{από την οποία} \quad [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (5.28.\alpha)$$

Σε συνήθεις συγκεντρώσεις διαλυμάτων ασθενών οξέων, η $[\text{H}^+]$ είναι αμελητέα σε σύγκριση με την $[\text{BH}^+]$ και οι εξισώσεις (5.27.) και (5.28.) απλοποιούνται

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{BH}^+] \quad (5.29.)$$

$$[\text{B}] = C - [\text{BH}^+] \approx C - [\text{OH}^-] \quad (5.30.)$$

Με αντικατάσταση των τιμών $[\text{BH}^+]$ και $[\text{B}]$ από τις εξισώσεις (5.29.) και (5.30.) στην (5.26.) έχουμε

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \quad (5.31.)$$

Αν ο βαθμός ιοντισμού της βάσεως είναι πολύ μικρός, τότε είναι $[\text{OH}^-] \ll C$ και η εξίσωση (5.31) απλοποιείται προς την²⁵

$$K_b \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \quad (5.32.)$$

$$\text{ή} \quad [\text{OH}^-] \approx \sqrt{CK_b} \quad (5.33.)$$

²⁵ Η προσέγγιση θεωρείται ικανοποιητική αν ισχύει $[\text{OH}^-] \ll \frac{C}{10}$.

Παράδειγμα 5.4. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των NH_3 και NH_4^+ και το pH διαλύματος NH_3 0,1000 M.

Λύση. Σύμφωνα με τον ιοντισμό της NH_3



ισχύει

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (5.35.)$$

και εφαρμόζοντας τις εξισώσεις (5.29.), (5.30.), (5.32.) και (5.33) προκύπτει ότι

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &\approx [\text{OH}^-] \\ [\text{NH}_3] &\approx C - [\text{OH}^-] \approx C = 0,1000 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{και } [\text{OH}^-] \approx \sqrt{CK_b} = \sqrt{(0,1000)(1,8 \times 10^{-5})} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Άρα οι συγκεντρώσεις των διαφόρων σωματιδίων στο διάλυμα και το pH είναι

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= 1,34 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= (0,1000 - 1,34 \times 10^{-4}) = 0,0987 \text{ M} \\ \text{pOH} &= -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2,87 \text{ και } \text{pH} = 14,00 - 2,87 = 11,13. \end{aligned}$$

5.5.3. Συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς πολυπρωτικού οξέος

Τα πολυπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε περισσότερα από ένα στάδια με διαδοχικές σταθερές ιοντισμού $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, \dots, K_{\alpha_n}$.²⁶ Έστω π.χ. ότι ζητούνται οι συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα H_2S , συγκεντρώσεως C. Έχουμε



με σταθερά ισορροπίας

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \times 10^{-7} \quad (5.37.)$$

και



με σταθερά ισορροπίας

²⁶ Για συντομία συμβολίζονται K_1, K_2, \dots, K_n και ισχύει $K_1 > K_2, \dots > K_n$.

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,0 \times 10^{-14} \quad (5.39.)$$

$$\text{και } H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (5.9.a)$$

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας:} \quad C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (5.40.)$$

$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα:} \quad [H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (5.41.)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις με αγνώστους τις συγκεντρώσεις $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ και $[H_2S]$, προκύπτει πολύπλοκη εξίσωση η οποία απαιτεί επίπονη επίλυση.²⁷ Σε συνήθη διαλύματα η $[OH^-]$ είναι αμελητέα και επειδή $K_1 \ll K_2$, μπορεί να αγνοηθεί το δεύτερο στάδιο ιοντισμού (εξίσωση 5.38.), οπότε η $[S^{2-}]$ είναι αμελητέα και $[H^+] = [HS^-]$, άρα οι εξισώσεις (5.40.) και (5.41.) απλοποιούνται προς

$$C \approx [H_2S] + [HS^-] \quad (5.42.)$$

$$[H^+] \approx [HS^-] \quad (5.43.)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (5.43.), (5.42.) και (5.43.) προκύπτει

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} = 1,0 \times 10^{-7} \quad (5.44.)$$

Για κορεσμένα διαλύματα H_2S ισχύει $C = 0,10 \text{ M}$ και συνεπώς $[H^+] \ll C$ οπότε:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C} = \sqrt{(1,0 \times 10^{-7})(0,10)} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M} \approx [HS^-]$$

$$[H_2S] = 0,10 - 0,00010 \approx 0,10 \text{ M}$$

και από την εξίσωση (5.39.)

$$[S^{2-}] = K_2 \frac{[HS^-]}{[H^+]} = 1,0 \times 10^{-14} \frac{1,0 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

5.5.4. Επίδραση κοινού ιόντος

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier²⁸, προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσεως, μετατοπίζει την ισορροπία προς όφελος των αδιαστάτων μορίων οξέος ή βάσεως. Παραδείγματα επιδράσεως κοινού ιόντος είναι η προσθήκη CH_3COONa σε διάλυμα CH_3COOH ή NH_4Cl σε διάλυμα NH_3 .

Παράδειγμα 5.5. Να υπολογισθεί η μεταβολή της $[H^+]$ αν σε διάλυμα CH_3COOH $0,040 \text{ M}$ προστεθούν $8,20 \text{ g } CH_3COONa$ ανά λίτρο διαλύματος.

Λύση. Πριν την προσθήκη CH_3COONa στο διάλυμα CH_3COOH $0,040 \text{ M}$, προκύπτει από τη σχέση (5.24.) ότι $[H^+] = \sqrt{0,040 \times 1,8 \times 10^{-5}} = 8,5 \times 10^{-4} \text{ M}$. Η συγκέντρωση του CH_3COONa είναι ίση με

²⁷ Θ. Π. Χατζηγιάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 100-102.

²⁸ Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, αν σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας μεταβληθεί ένας από τους συντελεστές ισορροπίας, η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται έτσι ώστε η μεταβολή να εξουδετερωθεί ή να περιορισθεί όσο είναι δυνατό (Θ. Π. Χατζηγιάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 74).

$$M = \frac{8,20 \text{ g/L}}{82,0 \text{ g/mmol}} = 0,1000 \text{ mol/L}$$

Το CH_3COONa είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και δίσταται πλήρως



από την οποία προκύπτει ότι $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1000 \text{ M}$. Σύμφωνα με τον ιοντισμό του CH_3COOH



προκύπτει ότι μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας ισχύει ότι

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0,040 - [\text{H}^+] \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0,1000 + [\text{H}^+] \end{aligned}$$

και με αντικατάσταση στη σταθερά ιοντισμού προκύπτει

$$K_\alpha = \frac{(0,1000 + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{(0,040 - [\text{H}^+])} \approx \frac{0,1000 [\text{H}^+]}{0,040} = 1,8 \times 10^{-5}$$

και $[\text{H}^+] = 7,2 \times 10^{-6} \text{ M}$. Από το αποτέλεσμα προκύπτει ότι η προσθήκη CH_3COONa στο διάλυμα προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας προς όφελος του αδιαστάτου CH_3COOH και μείωση της συγκεντρώσεως $[\text{H}^+]$.

5.6. ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ρυθμιστικά διαλύματα καλούνται τα διαλύματα, που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικώς αμετάβλητο, όταν προσθέτονται σε αυτά μικρές ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων ή όταν αραιώνονται.²⁹

Τα ρυθμιστικά διαλύματα συνήθως αποτελούνται από μείγμα ασθενούς οξέος και άλατος αυτού, π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$, ή ασθενούς βάσεως και άλατος αυτής, π.χ. $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$. Η δράση τους σχετίζεται με την επίδραση κοινού ιόντος (υποκεφάλαιο 5.5.4.).

5.6.1. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικών διαλυμάτων

Έστω ρυθμιστικό διάλυμα, που αποτελείται από το μονοσθενές οξύ HA και το άλας αυτού MA ($\text{M} =$ μονοσθενές κατιόν, συνήθως Na^+), το οποίο ιοντίζεται πλήρως, σε συγκεντρώσεις C_{HA} και C_{A} , αντίστοιχα. Έχουμε



και

$$K_\alpha = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.46.)$$

Ηλεκτρική ουδετερότητα:

$$[\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.47.)$$

²⁹ Τα ρυθμιστικά διαλύματα παίζουν σημαντικό ρόλο σε τομείς της επιστήμης όπως π.χ. Βιοχημεία και Ιατρική για τη ρύθμιση και διατήρηση του pH.

Ισοστάθμιση μάζας: $C_{HA} + C_A = [A^-] + [HA]$ (5.48.)

$$C_A = [M^+] \quad (5.49.)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (5.47) και (5.49) προκύπτει, ότι

$$[A^-] = C_A + [H^+] - [OH^-] \quad (5.50.)$$

και με αντικατάσταση της $[A^-]$ από την εξίσωση (5.50.) στην (5.48.) έχουμε

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-] \quad (5.51.)$$

Με αντικατάσταση των τιμών $[A^-]$ και $[HA]$ από τις εξισώσεις (5.50.) και (5.51.) στην (5.46.) και λύοντας ως προς $[H^+]$, έχουμε

$$[H^+] = K_\alpha \frac{C_{HA} - [H^+] + [OH^-]}{C_A + [H^+] - [OH^-]} \quad (5.52.)$$

Οι συγκεντρώσεις C_{HA} και C_A είναι συνήθως μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις $[H^+]$ και $[OH^-]$ και μπορούν να παραλειφθούν στην εξίσωση (5.52.) η οποία απλοποιείται στην

$$[H^+] = K_\alpha \frac{C_{HA}}{C_A} \quad (5.53.)$$

Με λογαρίθμηση της εξίσωσης (5.53.) λαμβάνουμε

$$\log[H^+] = \log K_\alpha + \log \frac{C_{HA}}{C_A}$$

$$\text{ή } \text{pH} = \text{p}K_\alpha + \log \frac{C_A}{C_{HA}} \quad (5.54.)$$

Η απλοποιημένη εξίσωση (5.54.) είναι γνωστή ως εξίσωση Henderson – Hasselbalch και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του pH των ρυθμιστικών διαλυμάτων.³⁰

Μείγμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσεως B και του άλατός της BH⁺ σε συγκεντρώσεις C_B και C_A , αντίστοιχα, είναι επίσης ρυθμιστικό διάλυμα για το οποίο ισχύει

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_A}{C_B} \quad (5.55.)$$

Παράδειγμα 5.6. Να υπολογισθεί το pH διαλύματος που περιέχει CH₃COOH 0,500 M - CH₃COONa 0,500 M.

Λύση. Το διάλυμα CH₃COOH 0,500 M - CH₃COONa 0,500 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα και με εφαρμογή της εξίσωσης (5.54.) προκύπτει

$$\text{pH} = \text{p}K_\alpha + \log \frac{C_A}{C_{HA}} = 4,74 + \log \frac{0,500}{0,500} = \mathbf{4,74}$$

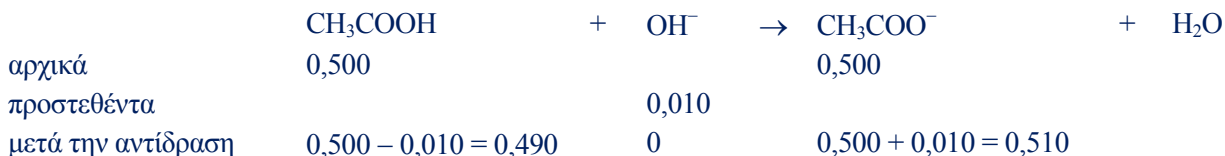
³⁰ Συνήθως αναφέρεται ως εξίσωση Henderson και πρέπει να τονισθεί ότι δεν ισχύει για πολύ αραιά διαλύματα.

³¹ Π.χ. NH₃ – NH₄Cl.

Παράδειγμα 5.7. Να υπολογισθεί το pH του διαλύματος του Παραδείγματος 5.6. μετά την προσθήκη α) NaOH τελικής συγκεντρώσεως 0,010 M, και β) HCl τελικής συγκεντρώσεως 0,010 M (η μεταβολή του όγκου του διαλύματος θεωρείται αμελητέα).

Λύση.

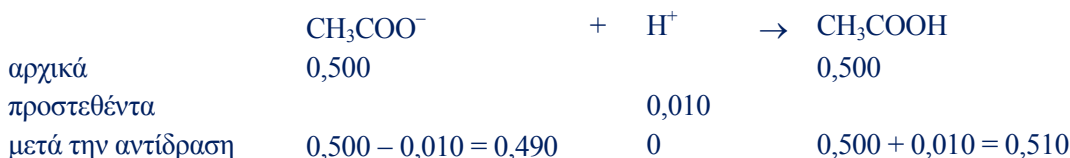
α) Κατά την προσθήκη NaOH στο διάλυμα πραγματοποιείται η αντίδραση



και το διάλυμα περιέχει $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,490 \text{ M}$ και $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,510 \text{ M}$. Με εφαρμογή της εξίσωσης (5.54.) προκύπτει

$$\text{pH} = \text{pK}_\alpha + \log \frac{C_A}{C_{HA}} = 4,74 + \log \frac{0,510}{0,490} = \mathbf{4,76}$$

β) Κατά την προσθήκη HCl στο διάλυμα πραγματοποιείται η αντίδραση



και το διάλυμα περιέχει $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,510 \text{ M}$ και $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,490 \text{ M}$. Με εφαρμογή της εξίσωσης (5.54.) προκύπτει

$$\text{pH} = \text{pK}_\alpha + \log \frac{C_A}{C_{HA}} = 4,74 + \log \frac{0,490}{0,510} = \mathbf{4,72}$$

Παράδειγμα 5.8. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση $[\text{H}^+]$ διαλύματος που προκύπτει από ανάμειξη ίσων όγκων διαλύματος HCOOH 0,1000 M με διάλυμα HCOONa 0,1000 M.

Λύση. Μετά την ανάμειξη ίσων όγκων των δύο διαλυμάτων, η συγκέντρωση καθενός υποδιπλασιάζεται, δηλαδή οι τελικές συγκεντρώσεις είναι $[\text{HCOOH}] = 0,0500 \text{ M}$ και $[\text{HCOO}^-] = 0,0500 \text{ M}$. Έστω $[\text{H}^+] = x$. Ισχύει



και από τη σταθερά ιοντισμού υπολογίζεται η $[\text{H}^+]$:

$$K_\alpha = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,0500+x)(x)}{(0,0500-x)} \approx \frac{(0,0500)x}{0,0500} = x = [\text{H}^+] = \mathbf{2,1 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

5.6.2. Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων

Τα ρυθμιστικά διαλύματα παρασκευάζονται με ένα από τους παρακάτω τρόπους:

1. ανάμειξη διαλύματος ασθενούς οξέος με διάλυμα συζυγούς βάσεως ή ασθενούς βάσεως με συζυγές οξύ

2. ανάμειξη περίσσειας ασθενούς οξέος με περιορισμένη ποσότητα ισχυρής βάσεως
3. ανάμειξη περίσσειας ασθενούς βάσεως με περιορισμένη ποσότητα ισχυρού οξέος

Κατά την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος πρέπει να επιλέγεται ασθενές οξύ με pK_a όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο επιθυμητό pH ή ασθενής βάση με pK_b όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο επιθυμητό pOH. Επίσης απαιτείται προσοχή ώστε τα συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος να μην αντιδρούν με τα ιόντα ή τις ενώσεις που περιέχει το ρυθμιζόμενο διάλυμα.³²

Παράδειγμα 5.9. Να υπολογισθούν οι απαιτούμενοι όγκοι διαλυμάτων NH_4Cl 0,500 M και NH_3 0,500 M για την παρασκευή 400 mL ρυθμιστικού διαλύματος που έχει pH 8,00.

Λύση. Το pH του τελικού διαλύματος πρέπει να είναι 8,00, άρα $pOH = 14,00 - 8,00 = 6,00$ και $[OH^-] = 1,00 \times 10^{-6}$ M. Έστω x mL ο όγκος του διαλύματος NH_4Cl που πρέπει να προστεθεί στα 400 mL, άρα $(400 - x)$ mL είναι ο όγκος του διαλύματος NH_3 . Άρα απαιτούνται

$$\text{mmol } NH_4^+ = (x \text{ mL}) \times (0,500 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) = 0,500x$$

και

$$\text{mmol } NH_3 = (400 - x \text{ mL}) \times (0,500 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) = (400 - x)0,500 = 200 - 0,500x$$

που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις $[NH_4^+] = \frac{0,500x \text{ mmol}}{400 \text{ mL}}$ και $[NH_3] = \frac{(200 - 0,500x) \text{ mmol}}{400 \text{ mL}}$. Από τη σταθερά ιοντισμού της NH_3



$$\text{και } K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(\frac{0,500x}{400})(1,00 \times 10^{-6})}{(\frac{200 - 0,500x}{400})} = 1,8 \times 10^{-5}$$

από την οποία προκύπτει ότι $x = 378,9$ mL. Άρα απαιτούνται **378,9 mL** του διαλύματος NH_4Cl και $400 - 378,9 =$ **21,1 mL** διαλύματος NH_3 .

Παράδειγμα 5.10. Να υπολογισθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει με ανάμειξη 200 mL $NaOH$ 0,100 M και 300 mL CH_3COOH 0,200 M.

Λύση. Αναμειγνύονται

$$\text{mmol } NaOH = (200 \text{ mL}) \times (0,100 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) = 20,0$$

και

$$\text{mmol } CH_3COOH = (300 \text{ mL}) \times (0,200 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) = 60,0$$

³² Π.χ. η ογκομέτρηση ιόντων Ca^{2+} με EDTA (Κεφάλαιο 13) πρέπει να γίνει σε pH 10,00. Αν χρησιμοποιηθεί ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, θα καταβυθιστεί $Ca_3(PO_4)_2$.

Κατά την προσθήκη NaOH στο διάλυμα πραγματοποιείται η αντίδραση

	CH_3COOH	+	OH^-	\rightarrow	CH_3COO^-	+	H_2O
Αρχικά mmol	60,0						
Προστεθέντα mmol			20,0				
mmol μετά την αντίδραση	$60,0 - 20,0 = 40,0$		0		20,0		

και το διάλυμα περιέχει $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{40,0 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}}$ και $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{20,0 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}}$. Με εφαρμογή της εξίσωσης (5.54.) προκύπτει

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} = 4,74 + \log \frac{\frac{20,0 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}}}{\frac{40,0 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}}} = 4,74 + \log \frac{20,0}{40,0} = \mathbf{4,44}$$

5.7. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

5.1. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως K_a ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA για το οποίο είναι γνωστό ότι σε υδατικό διάλυμα συγκεντρώσεως 0,1000 M έχει βαθμό διαστάσεως ίσο με 1,20%.

5.2. Να αποδειχθεί ότι ο βαθμός διάστασης α ενός ηλεκτρολύτη υποδιπλασιάζεται, όταν τετραπλασιασθεί η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ($\alpha < 0,1$).

5.3. Να υπολογισθεί το pH διαλύματος που περιέχει HCl 0,1000 M.

5.4. Να υπολογισθεί το pH διαλύματος που περιέχει 0,1000 M CH_3COOH .

5.5. Αν το pH διαλύματος 0,25 M του οξέος HA είναι 4,20, ποια είναι η K_a του οξέος;

5.6. Να υπολογισθεί το pH του διαλύματος που προκύπτει κατά την ανάμειξη ίσων όγκων των διαλυμάτων A και B σε κάθε μια από τις παρακάτω περιπτώσεις:

α. Διάλυμα A HCl με pH = 1,00 με διάλυμα B HCl με pH = 2,00

β. Διάλυμα A HCl με pH = 1,00 με διάλυμα B NaOH με pH = 13,00

γ. Διάλυμα A CH_3COOH 0,1200 M με διάλυμα B NaOH 0,1000 M

δ. Διάλυμα A CH_3COOH 0,1000 M με διάλυμα B NaOH 0,0500 M

ε. Διάλυμα A CH_3COOH με pH = 3,00 και διάλυμα B CH_3COOH με pH = 4,00

5.7. Αν σε ένα διάλυμα ισχύει $[\text{H}^+] = 10[\text{OH}^-]$, ποιο είναι το pH του διαλύματος;

5.8. Με ποια αναλογία πρέπει να αναμειχθούν διαλύματα ασθενούς οξέος HA 0,1000 M και NaOH 0,0500 M, ώστε να προκύψουν 200 mL ρυθμιστικού διαλύματος με pH 5,00; (Σταθερά ιοντισμού $K_{\text{HA}} = 5,00 \times 10^{-5}$).

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηγιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηγιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

6. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΕΩΣ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζονται οι βασικές αρχές των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως, δίδονται παραδείγματα υπολογισμού του pH των διαλυμάτων σε διάφορα στάδια μιας ογκομετρήσεως και επιλογής του κατάλληλου πρωτολυτικού δείκτη για κάθε ογκομέτρηση και παρουσιάζονται μερικές αντιπροσωπευτικές εφαρμογές.

Προαπαιτούμενη γνώση

Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 6 είναι απαραίτητες οι βασικές γνώσεις ισορροπίας ασθενών οξέων και βάσεων όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 5.

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ογκομετρήσεις εξουδετερώσεως αποτελούν τη σπουδαιότερη τάξη των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσεως και χρησιμοποιούνται ευρέως όχι μόνο σε όλα τα πεδία της χημείας, αλλά και σε πληθώρα εφαρμογών της βιολογίας, γεωλογίας, φαρμακευτικής και ιατρικής. Με την οξυμετρία και αλκαλιμετρία προσδιορίζονται ογκομετρικά οι βάσεις και τα οξέα, αντίστοιχα. Ανεξάρτητα από την ταυτότητα του οξέος ή της βάσεως, η αντίδραση εξουδετερώσεως, που πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα, είναι πάντοτε η ίδια



Μια αντίδραση εξουδετερώσεως μπορεί να αποτελέσει τη βάση μιας ογκομετρικής μεθόδου ανάλυσεως αν πληροί ορισμένους όρους, δηλαδή να είναι στοιχειομετρική, ποσοτική, ταχεία και να υπάρχει κατάλληλος τρόπος για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως. Οι περισσότερες αντιδράσεις εξουδετερώσεως πληρούν αυτούς τους όρους, υπάρχει μάλιστα πλήθος από δείκτες για τον καθορισμό του τελικού σημείου. Σε αυτό οφείλεται και η ευρεία χρησιμοποίηση των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως στην ποσοτική ανάλυση.

6.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ

Τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά μιας ογκομετρήσεως εξουδετερώσεως μπορούν να συνοψισθούν στην **καμπύλη ογκομετρήσεως**, δηλαδή στη γραφική παράσταση του pH (ή pOH) του ογκομετρούμενου διαλύματος ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη. Τα δεδομένα που απαιτούνται για την κατασκευή της καμπύλης ογκομετρήσεως είτε υπολογίζονται θεωρητικά από τις εξισώσεις που προκύπτουν με την εφαρμογή των αρχών χημικής ισορροπίας, οπότε από τη μορφή της καμπύλης εξάγονται συμπεράσματα για τη δυνατότητα διεξαγωγής της ογκομετρήσεως και την πιθανή ακρίβειά της και επιλέγεται ο κατάλληλος πρωτολυτικός δείκτης, είτε προσδιορίζονται πειραματικά με κατάλληλο όργανο, συνήθως με πεχάμετρο, οπότε από την καμπύλη που προκύπτει καθορίζεται το τελικό σημείο γραφικά.

Ο θεωρητικός υπολογισμός της καμπύλης ογκομετρήσεως έχει μεγάλη σπουδαιότητα, γιατί παρέχει τη δυνατότητα να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, να καθορισθούν οι αναγκαίες συνθήκες για μια επιτυχή ογκομέτρηση και να επιλεχθούν ο καταλληλότερος τιτλοδότης και δείκτης.

Παρακάτω μελετώνται οι κυριότεροι τύποι ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως.

6.2.1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Το πρώτο βήμα σε κάθε περίπτωση υπολογισμού της καμπύλης ογκομετρήσεως είναι να γραφεί η εξίσωση της χημικής αντιδράσεως, που γίνεται κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως (δηλαδή της αντιδράσεως ογκομετρήσεως). Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την εύρεση της συστάσεως του διαλύματος

και του pH, μετά από κάθε προσθήκη τιτλοδότη.

Ως παράδειγμα εξετάζεται η ογκομέτρηση διαλύματος HCl, με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Η αντίδραση ογκομετρήσεως, υπό ιοντική μορφή, δίνεται από την εξίσωση (6.1.). Η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως (6.1.) είναι ίση με $\frac{1}{K_w} = 1,00 \times 10^{-14}$. Επομένως, η αντίδραση θεωρείται ως ποσοτική και συνεπώς κάθε ποσότητα NaOH, που προστίθεται πριν από το ισοδύναμο σημείο, εξουδετερώνει ισοδύναμη ποσότητα HCl.

Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν τρεις περιοχές της καμπύλης ογκομετρήσεως και για καθεμία περιοχή μπορεί να εξαχθεί μία εξίσωση, από την οποία υπολογίζεται η $[H^+]$ του διαλύματος. Εάν V_o και M_o είναι ο αρχικός όγκος (σε mL) και η αρχική συγκέντρωση (σε mmol/mL) του οξέος και V_β και M_β , ο όγκος και η συγκέντρωση της βάσεως, αντίστοιχα, σε καθεμία από τις τρεις περιοχές γίνονται οι παρακάτω υπολογισμοί:

1. Πριν από το ισοδύναμο σημείο, το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος καθορίζεται από την περίσσεια ιόντων H^+ στο διάλυμα. Εφόσον η στοιχειομετρία της αντιδράσεως είναι 1:1 και η σταθερά ισορροπίας πολύ μεγάλη, κάθε ποσότητα (mmol) NaOH που προστίθεται καταναλώνει ίση ποσότητα (mmol) HCl, δηλαδή

$$\text{mmol HCl που δεν έχουν αντιδράσει} = \text{αρχικά mmol HCl} - \text{προσθεθέντα mmol NaOH}$$

Δεδομένου ότι το HCl είναι ισχυρό οξύ και ο ολικός όγκος του διαλύματος είναι ίσος με το άθροισμα του αρχικού όγκου και του όγκου του NaOH που προστέθηκε, έχουμε

$$[H^+] = \frac{\text{αρχικά mmol HCl} - \text{προσθεθέντα mmol NaOH}}{\text{ολικός όγκος διαλύματος σε mL}}$$

Από την οποία προκύπτει η σχέση

$$[H^+] = \frac{V_o M_o - V_\beta M_\beta}{V_o + V_\beta}$$

2. Στο ισοδύναμο σημείο, τα H^+ του διαλύματος θα έχουν αντιδράσει με ίση ποσότητα OH^- , με σχηματισμό H_2O , και το pH καθορίζεται από τον ιοντισμό του ύδατος. Άρα έχουμε

$$\text{mmol HCl} = \text{mmol NaOH} \text{ ή } V_o \times M_o = V_\beta \times M_\beta$$

οπότε στο ισοδύναμο σημείο ισχύει

$$V_{\beta, \text{ΙΣ.}} = \frac{V_o M_o}{M_\beta}$$

και

$$[H^+] = \sqrt{K_w}$$

3. Μετά το ισοδύναμο σημείο, το pH καθορίζεται από την περίσσεια ιόντων OH^- στο διάλυμα:

$$[OH^-] = \frac{\text{προσθεθέντα mmol NaOH} - \text{αρχικά mmol HCl}}{\text{ολικός όγκος διαλύματος HCl}}$$

και η συγκέντρωση των H^+ υπολογίζεται από τη σχέση

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Παράδειγμα 6.1. Να υπολογισθεί η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος HCl 0,1000 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1000 M.

Λύση. Παρακάτω δίνονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμών για διάφορα σημεία της καμπύλης ογκομετρήσεως.

1. *Αρχικά.* Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη και επειδή το HCl είναι ισχυρό οξύ, έχουμε $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,1000 \text{ M}$ και $\text{pH} = -\log(0,1000) = \mathbf{1,00}$.

2. *Πριν από το ισοδύναμο σημείο.* Μετά την έναρξη της ογκομετρήσεως και πριν από το ισοδύναμο σημείο έστω ότι έχουν προστεθεί 10,00 mL βάσεως:

$$[\text{H}^+] = \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) - (10,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}})}{60,00 \text{ mL}} = 0,0667 \text{ M}$$

και $\text{pH} = -\log(0,0667) = \mathbf{1,18}$.

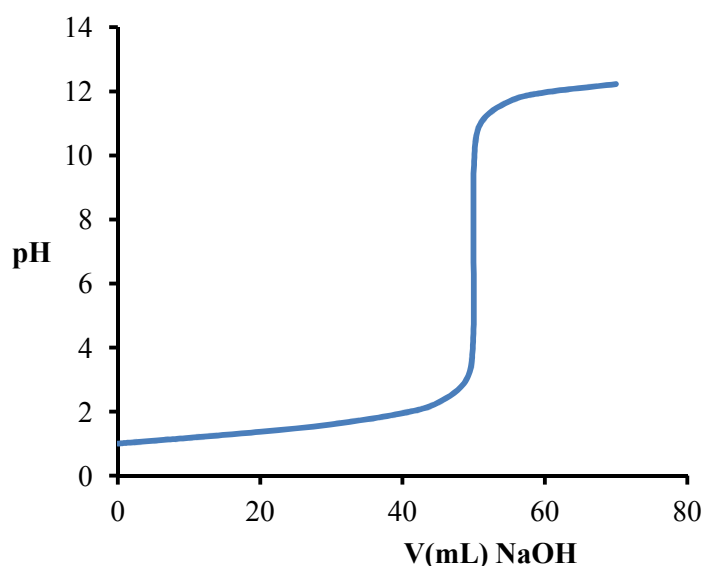
3. *Στο ισοδύναμο σημείο.* $V_{\beta, \text{I.S.}} = 50,00 \text{ mL}$ και $[\text{H}^+] = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$ και $\text{pH} = \mathbf{7,00}$.

4. *Μετά το ισοδύναμο σημείο.* Έστω ότι έχουν προστεθεί 55,00 mL βάσεως:

$$[\text{OH}^-] = \frac{(55,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) - (50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}})}{105 \text{ mL}} = 4,76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Από την οποία προκύπτει ότι $[\text{H}^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{4,76 \times 10^{-3}} = 2,10 \times 10^{-12} \text{ M}$ και $\text{pH} = \mathbf{11,68}$.

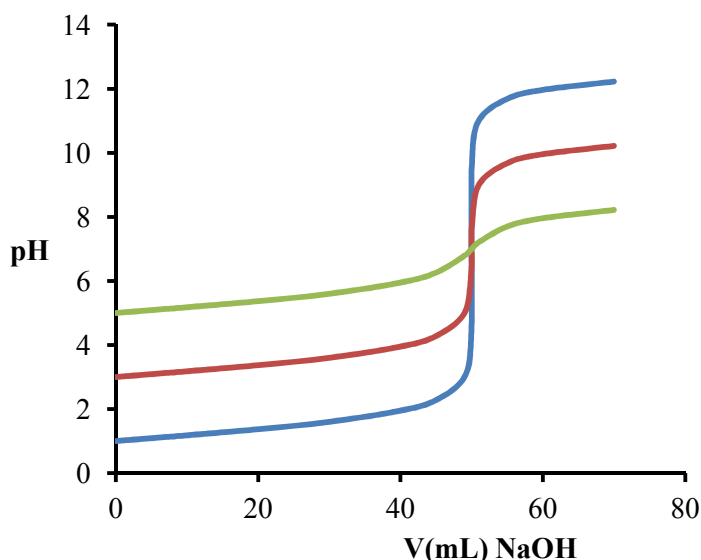
Η μεταβολή του pH διαλύματος 50,00 mL HCl 0,1000 M που ογκομετρείται με NaOH 0,1000 M ονομάζεται καμπύλη ογκομετρήσεως (**Σχήμα 6.1**).



Σχήμα 6.1. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL HCl 0,1000 M με NaOH 0,1000 M.

6.2.2. Επίδραση της συγκεντρώσεως στην καμπύλη ογκομετρήσεως ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Οι συγκεντρώσεις της ογκομετρούμενης ουσίας και του τιτλοδότη, επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως και κυρίως το μέγεθος της μεταβολής του pH στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου (Σχήμα 6.2.). 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 του τιτλοδότη, δηλαδή της ισχυρής βάσεως και επομένως όσο αραιότερο είναι το διάλυμα της βάσεως τόσο μικρότερο θα είναι το pH του διαλύματος. Ο συνδυασμός των δύο αυτών παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης ογκομετρήσεως σε εύρος μικρότερο από 2 πεχαμετρικές μονάδες³³.

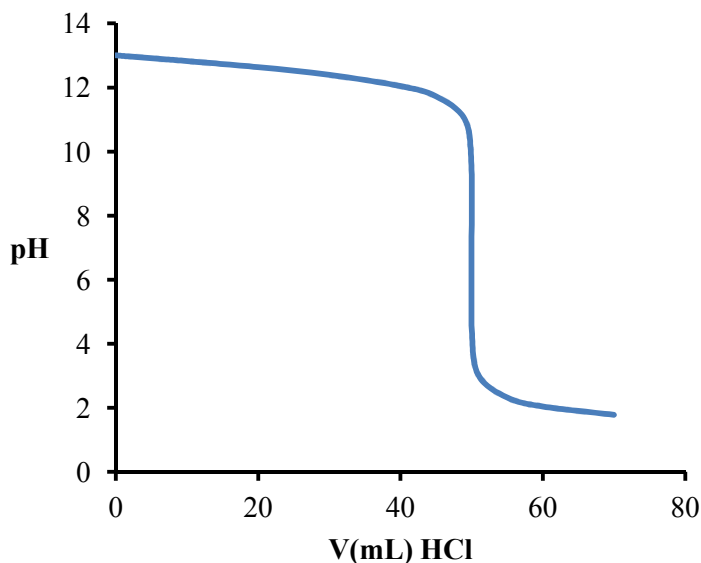


Σχήμα 6.2 Επίδραση συγκεντρώσεως στην καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος (50,00 mL HCl) α) 0,1000 M (μπλέ γραμμή), β) $1,000 \times 10^{-3}$ M (κόκκινη γραμμή) και γ) $1,000 \times 10^{-5}$ M (πράσινη γραμμή) με ισχυρή βάση (NaOH) ίσης συγκεντρώσεως.

6.2.3. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσεως με ισχυρό οξύ

Η καμπύλη ογκομετρήσεως ισχυρής βάσεως με ισχυρό οξύ, π.χ. NaOH με HCl, προκύπτει με τρόπο, ανάλογο προς αυτόν της ογκομετρήσεως ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση. Το διάλυμα είναι βασικό πριν από το ισοδύναμο σημείο και όξινο μετά το ισοδύναμο σημείο και η σχετική καμπύλη ογκομετρήσεως φαίνεται στο Σχήμα 6.3.

³³ Όπως αποδεικνύεται στο υποκεφάλαιο 6.3., το κατακόρυφο τμήμα μιας καμπύλης ογκομετρήσεως πρέπει να είναι τουλάχιστον 2 πεχαμετρικές μονάδες, ώστε να είναι εφικτός ο καθορισμός του τελικού σημείου με χρωματική αλλαγή πρωτολυτικού δείκτη. Σύμφωνα με τον περιορισμό, η ελάχιστη συγκέντρωση ισχυρού οξέος που μπορεί να ογκομετρηθεί με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσεως και καθορισμό τελικού σημείου με πρωτολυτικό δείκτη είναι περίπου 5×10^{-4} M.



Σχήμα 6.3. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL NaOH 0,1000 M με HCl 0,1000 M.

6.2.4. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Ένα τυπικό παράδειγμα ογκομετρήσεως ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση είναι η ογκομέτρηση οξικού οξέος με υδροξείδιο του νατρίου.

Παράδειγμα 6.2. Να υπολογισθεί η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1000 M με διάλυμα NaOH 0,1000 M.

Λύση. Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι



Η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως είναι

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{K_\alpha}{K_w} = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{1,00 \times 10^{-14}} = 1,8 \times 10^9$$

Από τη μεγάλη τιμή της K εξάγεται το συμπέρασμα, ότι η αντίδραση γίνεται ποσοτικά μετά από κάθε προσθήκη τιτλοδότη (NaOH).

Ο ογκός του διαλύματος NaOH που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως υπολογίζεται παρακάτω:

$$V_{\beta, \text{I.S.}} = \frac{\left(50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol CH}_3\text{COOH}}{\text{mL}} \right)}{0,1000 \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL}}} = 50,00 \text{ mL NaOH}$$

Η ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις περιοχές, με διαφορετική σύσταση η καθεμία από αυτές:

Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	CH ₃ COOH	Ασθενές οξύ
Πριν από το ισοδύναμο σημείο	CH ₃ COOH – CH ₃ COO ⁻	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο ισοδύναμο σημείο	CH ₃ COO ⁻	Ασθενής βάση
Μετά το ισοδύναμο σημείο	CH ₃ COO ⁻ – NaOH	Το pH καθορίζεται από την ισχυρή βάση

Στη συνέχεια εξετάζεται καθεμία περιοχή χωριστά και εξάγονται εξισώσεις, από τις οποίες μπορεί να υπολογισθεί η [H⁺] του διαλύματος. Δίνονται επίσης αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμών για καθεμία από τις τέσσερις περιπτώσεις.

1. *Αρχικά.* Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη το διάλυμα περιέχει ένα ασθενές οξύ, CH₃COOH, και ο υπολογισμός της [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

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

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

Με συνδυασμό των εξισώσεων (6.4.) και (6.5.) και θεωρώντας αμελητέα τη [OH⁻] σε σύγκριση με τη [CH₃COO⁻] και τη [H⁺] σε σύγκριση με τη C, έχουμε

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

και [CH₃COOH] = 0,1000 - [H⁺] » 0,1000 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 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 CH₃COOH μετατρέπεται σε ιόντα CH₃COO⁻ και μέρος παραμένει ως αδιάστατο CH₃COOH. Επομένως, έχουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα CH₃COOH - CH₃COO⁻ και το pH υπολογίζεται από την εξίσωση Henderson–Hasselbalch³⁴:

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

³⁴ Θ. Π. Χατζηγιάννου, *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*, Αθήνα, 1993, σελ. 122-128

Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις των CH_3COOH και CH_3COO^- 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 CH_3COOH και 1,000 mmol CH_3COO^- και είναι **ρυθμιστικό διάλυμα**. Η $[\text{H}^+]$ υπολογίζεται από την εξίσωση

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

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_3COOH και 2,500 mmol CH_3COO^- σε 75,00 mL. Επειδή $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, από τη σχέση

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

προκύπτει ότι $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,74$.³⁵

3. Στο *ισοδύναμο σημείο*. Στο ισοδύναμο σημείο πρακτικώς όλο το CH_3COOH έχει μετατραπεί σε CH_3COO^- , έχουμε δηλαδή διάλυμα ασθενούς βάσεως, οπότε ο υπολογισμός της $[\text{OH}^-]$ βασίζεται στην ισοροπία:



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Εφαρμόζοντας τις αρχές ισοσταθμίσεως της μάζας και ηλεκτρικής ουδετερότητας έχουμε

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας: } C_{\text{I.S.}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] \quad (6.8.)$$

$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα: } [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6.9.)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (6.8.) και (6.9.) και θεωρώντας αμελητέα τη $[\text{H}^+]$ σε σύγκριση με τη $[\text{OH}^-]$ και τη $[\text{OH}^-]$ σε σύγκριση με τη $C_{\text{I.S.}}$, έχουμε

³⁵ Σημειώνεται ότι το $\text{p}K_a$ ενός μονοπρωτικού οξέος είναι περίπου ίσο με την τιμή pH , που αντιστοιχεί σε όγκο βάσεως $V_{\beta, \text{I.S.}} / 2$.

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

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

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

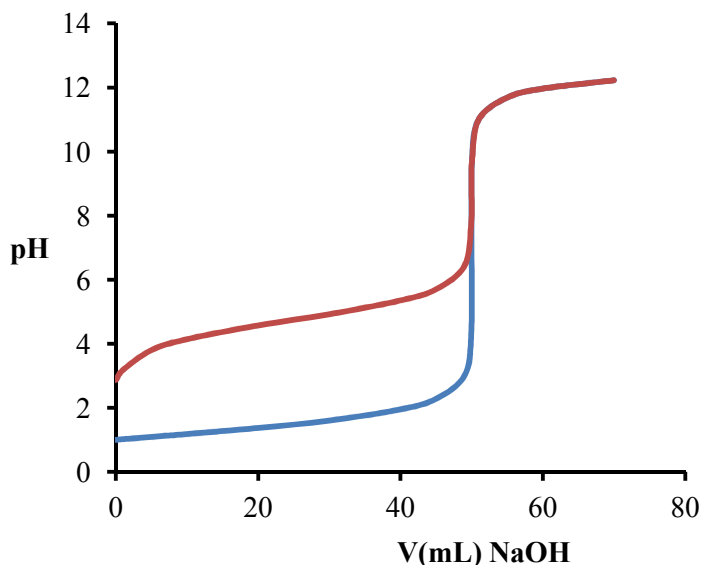
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_{\text{I.Σ.}}} = \sqrt{\frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \times 0,0500} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ M}, \text{ pOH} = 5,28$$

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

4. *Μετά το ισοδύναμο σημείο.* Το διάλυμα περιέχει τις βάσεις NaOH και CH_3COO^- , 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 CH_3COOH 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.

Από τη σύγκριση των δύο καμπυλών ογκομετρήσεως φαίνεται, ότι υπάρχουν διαφορές στις καμπύλες πριν από το ισοδύναμο σημείο και στο ισοδύναμο σημείο, αλλά όχι μετά από αυτό. Συγκεκριμένα, οι τιμές pH μέχρι και το ισοδύναμο σημείο είναι υψηλότερες για το ασθενές οξύ απ' ό,τι για το ισχυρό οξύ, ενώ μετά το ισοδύναμο σημείο συμπίπτουν. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την ογκομέτρηση του ισχυρού οξέος, το pH πριν από το ισοδύναμο σημείο καθορίζεται από τη συγκέντρωση του οξέος, που δεν έχει ακόμη ογκομετρηθεί, και το οποίο δίσταται πλήρως. Στην περίπτωση του ασθενούς οξέος ισχύει το ίδιο, αλλά το οξύ δίσταται μερικώς, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερη $[\text{H}^+]$ (υψηλότερο pH), και επιπλέον, το προϊόν της εξουδετερώσεως είναι μία βάση, που καθιστά το διάλυμα βασικό στο ισοδύναμο σημείο. Το προϊόν της εξουδετερώσεως κατά την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι ένα ουδέτερο άλας, που καθιστά το διάλυμα ουδέτερο (pH 7,00) στο ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο, το pH καθορίζεται από την περίσσεια του τιτλοδότη, που είναι ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό εξηγεί τη σύμπτωση των καμπυλών μετά το ισοδύναμο σημείο.



Σχήμα 6.4. Καμπύλες ογκομετρήσεως για τις ογκομετρήσεις 50,00 mL α) CH_3COOH 0,1000 M (κόκκινη γραμμή) και β) HCl 0,1000 M με NaOH 0,1000 M (μπλε γραμμή).

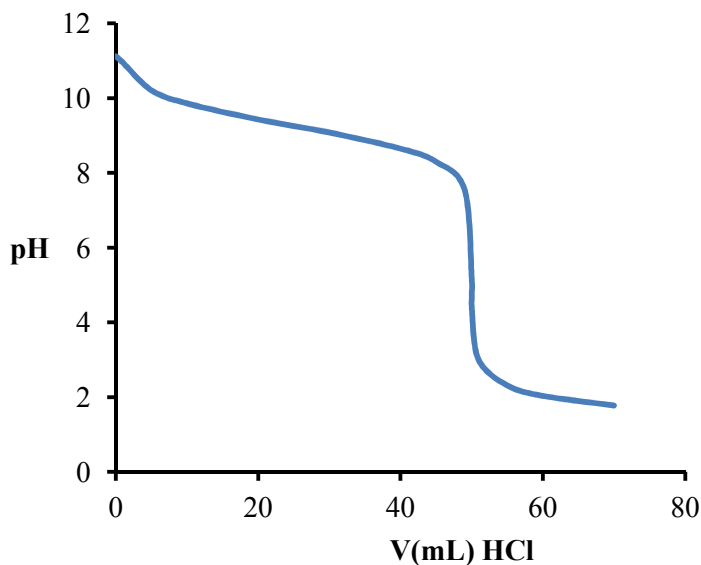
6.2.5. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσεως με ισχυρό οξύ

Η καμπύλη ογκομετρήσεως ασθενούς βάσεως με ισχυρό οξύ υπολογίζεται με τρόπο ανάλογο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση ογκομετρήσεως ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση και είναι ανάλογη με αυτήν. Το διάλυμα αρχικά είναι βασικό και γίνεται λιγότερο βασικό καθώς προχωρεί η ογκομέτρηση. Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι μικρότερο του 7,00, γιατί το προϊόν της αντιδράσεως εξουδετερώσεως είναι το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσεως που ογκομετρείται.

Θεωρώντας την NH_3 ως ένα τυπικό παράδειγμα ασθενούς βάσεως, η ογκομέτρησή της με HCl μπορεί να χωρισθεί σε τέσσερις περιοχές, με διαφορετική σύσταση η καθεμία από αυτές:

Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	NH_3	Ασθενής βάση
Πριν από το ισοδύναμο σημείο	$\text{NH}_3\text{--NH}_4^+$	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο ισοδύναμο σημείο	NH_4^+	Ασθενές οξύ
Μετά το ισοδύναμο σημείο	$\text{NH}_4^+ \text{--HCl}$	Το pH καθορίζεται από το ισχυρό οξύ

Στο **Σχήμα 6.5.** παρουσιάζεται η καμπύλη ογκομετρήσεως 50,00 mL NH_3 0,1000 M με HCl 0,1000 M.



Σχήμα 6.5. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL NH₃ 0,1000 M με HCl 0,1000 M.

6.2.6. Ογκομέτρηση πολυπρωτικών οξέων και βάσεων

Εάν ο λόγος των διαδοχικών σταθερών ιονισμού ενός πολυπρωτικού οξέος H_nA είναι τουλάχιστον 10⁴ και το γινόμενο της K_a επί τη συγκέντρωση του οξέος, που ογκομετρείται, είναι μεγαλύτερο του 1×10⁻⁹, τότε είναι δυνατή η σταδιακή ογκομέτρηση του οξέος, με ευδιάκριτα ισοδύναμα σημεία, για τα οξέα H_nA, H_{n-1}A⁻, H_{n-2}A²⁻...

Ως παράδειγμα αναφέρεται η ογκομέτρηση ενός διπρωτικού οξέος H₂A με NaOH, η οποία γίνεται σε δύο στάδια:



Εάν $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$, $K_{a1} \times C_{\text{H}_2\text{A}} > 1 \times 10^{-9}$ και $K_{a2} \times C_{\text{HA}^-} > 1 \times 10^{-9}$, η αντίδραση (6.10.) πρακτικώς θα περατωθεί πριν αρχίσει η αντίδραση (6.11.), οπότε η ογκομέτρηση θα γίνει σε δύο στάδια και θα παρατηρηθούν δύο ευδιάκριτα ισοδύναμα σημεία.

Η καμπύλη ογκομετρήσεως στην περίπτωση αυτή μπορεί να χωριστεί σε έξι περιοχές:

Περιοχή	Κύρια συστατικά διαλύματος	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	H ₂ A	Θεωρείται ασθενές μονοπρωτικό οξύ
Πριν από το 1 ^ο ισοδύναμο σημείο	H ₂ A – HA ⁻	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο 1 ^ο ισοδύναμο σημείο	HA ⁻	Αμφιπρωτική ουσία ³⁶
Μεταξύ 1 ^{ου} και 2 ^{ου} ισοδύναμου σημείου	HA ⁻ – A ²⁻	Ρυθμιστικό διάλυμα
Στο 2 ^ο ισοδύναμο σημείο	A ²⁻	Θεωρείται ασθενής μονοπρωτική βάση
Μετά το 2 ^ο ισοδύναμο σημείο	A ²⁻ – NaOH	Λαμβάνεται υπόψη η ισχυρή βάση

Το ανιόν ενός ασθενούς οξέος είναι μία βάση και επομένως μπορεί να ογκομετρηθεί με ένα ισχυρό οξύ.

³⁶ Αμφολύτες ή αμφιπρωτικές ονομάζονται οι ουσίες που δρουν ως οξέα ή βάσεις ανάλογα με τις συνθήκες, π.χ. HCO₃⁻, HSO₄⁻ (Θ. Π. Χατζηγιάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 87).

Στην περίπτωση πολυσθενών ανιόντων, που προέρχονται από πολύ ασθενή πολυπρωτικά οξέα, είναι δυνατή η σταδιακή ογκομέτρησή τους με ισχυρό οξύ.

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:

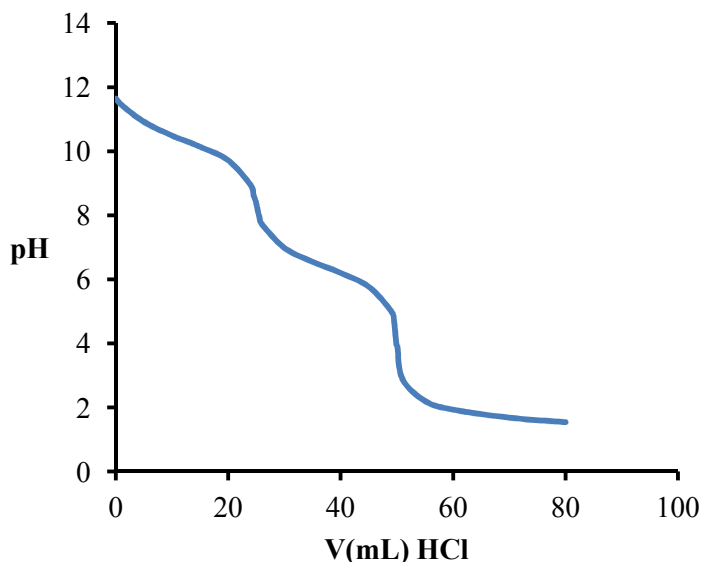


Εάν $\frac{K_{b1}}{K_{b2}} \geq 10^4$, η αντίδραση (6.12.) πρακτικώς θα περατωθεί πριν αρχίσει η αντίδραση (6.13.). Εάν επιπλέον $K_{b1} \times C_{A^{2-}} > 1 \times 10^{-9}$ και $K_{b2} \times C_{HA^-} > 1 \times 10^{-9}$, η ογκομέτρηση θα γίνει σε δύο στάδια και θα παρατηρηθούν δύο ευδιάκριτα ισοδύναμα σημεία.

Η καμπύλη ογκομετρήσεως, στην περίπτωση αυτή, μπορεί να χωριστεί σε έξι περιοχές:

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

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος Na_2CO_3 0,1000 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1000 M (Σχήμα 6.6.)³⁷.



Σχήμα 6.6. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL Na_2CO_3 0,1000 M με HCl 0,1000 M.

³⁷ Η ογκομέτρηση των CO_3^{2-} γίνεται σε δύο στάδια, σύμφωνα με τις αντιδράσεις $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$ και $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$

6.3. ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Ο καθορισμός του τελικού σημείου σε μία ογκομέτρηση εξουδετέρωσης επιτυγχάνεται είτε με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου πρωτολυτικού δείκτη³⁸, είτε γραφικά από την καμπύλη ογκομετρήσεως, η οποία λαμβάνεται ποτενσιομετρικά με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου οργάνου, συνήθως πεχαμέτρου.

Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, που έχουν αδιάστατα μόρια με χρώμα διαφορετικό από το χρώμα των αντιστοιχών ανιόντων (προκειμένου περί οξέων) ή των κατιόντων (προκειμένου περί βάσεων). Ο πρωτολυτικός δείκτης δρα ως ένα δεύτερο οξύ ή βάση στο ογκομετρούμενο διάλυμα και πρέπει να είναι ασθενέστερος από το προσδιοριζόμενο οξύ ή τη βάση, ώστε να αντιδρά τελευταίος με τον τιτλοδότη. Επιπλέον, 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 τη μετατροπή της μιας μορφής του δείκτη στην άλλη. 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 στο ανθρώπινο μάτι.

Για να καθορίσουμε τις συνθήκες, που είναι απαραίτητες για να προκύψει αλλαγή του χρώματος του δείκτη στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου, είναι απαραίτητο να εξετάσουμε τον τρόπο δράσεως των δεικτών αυτών. Προς τούτο, θεωρούμε το δείκτη ΗΔ (ασθενές οξύ), ο οποίος ιοντίζεται σύμφωνα με την εξίσωση



και το ΗΔ (όξινο χρώμα) και Δ⁻ (βασικό χρώμα) έχουν διαφορετικά χρώματα. Για τη διάσταση του δείκτη ισχύει η σχέση

$$K_{\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \quad (6.15.)$$

ή

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}\Delta} \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \quad (6.15.\alpha)$$

Λογαριθμώντας την εξίσωση (6.15.α) έχουμε

$$\log[\text{H}^+] = \log K_{\text{H}\Delta} + \log \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]}$$

ή

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}\Delta} - \log \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \quad (6.16.)$$

Σε όξινο περιβάλλον η ισορροπία, που παριστάνεται με την εξίσωση (6.14.), μετατοπίζεται προς τα αριστερά και υπερισχύει το χρώμα των αδιάστατων μορίων ΗΔ (όξινο χρώμα), ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και υπερισχύει το χρώμα των ανιόντων (βασικό χρώμα). Από τις εξισώσεις (6.15.α) και (6.16.) είναι προφανές, ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο έγχρωμων μορφών του δείκτη (η μία από τις μορφές του δείκτη μπορεί να είναι άχρωμη, όπως π.χ. το μόριο της φαινολοφθαλεΐνης) μεταβάλλεται συνεχώς, όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση των ιόντων Η⁺. Κατά κανόνα, για το ανθρώπινο μάτι ισχύει ότι, όταν $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \geq 10$ παρατηρείται το χρώμα της αδιάστατης μορφής του δείκτη, ΗΔ, ενώ όταν $\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \geq 10$, παρατηρείται το χρώμα του ιόντος Δ⁻. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του ερυθρού του μεθυλίου με $\text{p}K_a = 5,0$ και περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4,2 – 6,2, τα αδιάστατα μόρια του δείκτη, ΗΔ, έχουν χρώμα κόκκινο, ενώ τα

³⁸ Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η περιοχή pH αλλαγής του χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

ανιόντα του, Δ^- , έχουν χρώμα κίτρινο. Σε ένα διάλυμα του δείκτη υπάρχουν και οι δύο μορφές και οι σχετικές τους συγκεντρώσεις εξαρτώνται από το pH του διαλύματος. Προφανώς, σε διαλύματα με $\text{pH} < 4,2$ επικρατούν τα αδιάστατα μόρια του δείκτη με αποτέλεσμα το διάλυμα να εμφανίζεται κόκκινο, ενώ σε διαλύματα με $\text{pH} > 6,2$ επικρατούν τα ανιόντα και το χρώμα του διαλύματος είναι κίτρινο. Σε διαλύματα με pH στην περιοχή $4,2 - 6,2$, όπου οι δύο μορφές του δείκτη βρίσκονται στο διάλυμα σε περίπου ίσες συγκεντρώσεις, το χρώμα του διαλύματος είναι πορτοκαλί.

Υποθέτουμε ότι ο δείκτης αυτός προστίθεται σε ένα διάλυμα ισχυρού οξέος, που ογκομετρείται με ισχυρή βάση. Η ποσότητα του δείκτη, που προστίθεται, είναι πολύ μικρή, ώστε η ποσότητα του τιτλοδότη, που θα αντιδράσει με το δείκτη, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως, το pH του διαλύματος μεταβάλλεται και αντίστοιχα μεταβάλλεται και ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο μορφών του δείκτη. Στον **Πίνακα 6.1**, δίνονται τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων των δύο μορφών του δείκτη σε διάφορες τιμές pH .

Εάν υποθέσουμε ότι το διάλυμα εμφανίζεται κόκκινο στο ανθρώπινο μάτι όταν ο λόγος $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \geq 10$ και κίτρινο όταν $\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \geq 10$ (ή $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \leq \frac{1}{10}$), η ελάχιστη μεταβολή pH , ΔpH , που απαιτείται για να προκληθεί ορατή αλλαγή χρώματος από κόκκινο σε κίτρινο είναι δύο μονάδες:

$$\text{Κόκκινο: } \text{pH}_{\text{κόκκινο}} = \text{pK}_{\text{H}\Delta} - \log \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \text{pK}_{\text{H}\Delta} - \log \frac{10}{1} = 5 - 1$$

$$\text{Κίτρινο: } \text{pH}_{\text{κίτρινο}} = \text{pK}_{\text{H}\Delta} - \log \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \text{pK}_{\text{H}\Delta} - \log \frac{1}{10} = 5 + 1$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{κόκκινο}} - \text{pH}_{\text{κίτρινο}} = (5 - 1) - (5 + 1) = -2$$

Η ελάχιστη αυτή μεταβολή του pH , που απαιτείται για να αλλάξει το χρώμα του δείκτη, καλείται "*περιοχή pH αλλαγής του χρώματος του δείκτη*". Άρα η περιοχή αλλαγής του χρώματος του δείκτη και συνεπώς η περιοχή χρησιμοποιήσεώς του είναι περίπου 2 μονάδες pH , δηλαδή μία μονάδα εκατέρωθεν του pK του δείκτη. Η χρήσιμη αυτή περιοχή του δείκτη μπορεί να διευρυνθεί με χρησιμοποίηση φωτομέτρου, για τον αντικειμενικό προσδιορισμό του λόγου των συγκεντρώσεων των δύο έγχρωμων μορφών. Στο παραπάνω παράδειγμα, η περιοχή αυτή είναι $4-6$ και το χρώμα του διαλύματος στην περιοχή αυτή είναι πορτοκαλί. Σε $\text{pH} = 5$, $[\text{H}\Delta] = [\Delta^-]$, δηλαδή ο δείκτης έχει εξουδετερωθεί κατά 50%. Παρόμοιες σχέσεις και συμπεράσματα ισχύουν και για δείκτες, που είναι ασθενείς βάσεις.

Πίνακας 6.1. Λόγος των συγκεντρώσεων των έγχρωμων μορφών του δείκτη ερυθρού του μεθυλίου σε διάφορες τιμές pH

pH	$\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]}$	Χρώμα διαλύματος
1	$10^4:1$	Κόκκινο
2	$10^3:1$	Κόκκινο
3	$10^2:1$	Κόκκινο
4	$10:1$	Κόκκινο
5	$1:1$	Πορτοκαλί
6	$1:10$	Κίτρινο
7	$1:10^2$	Κίτρινο
8	$1:10^3$	Κίτρινο
9	$1:10^4$	Κίτρινο

} περιοχή αλλαγής χρώματος

Πρέπει να σημειωθεί, ότι δεν έχουν όλοι οι δείκτες περιοχή pH αλλαγής χρώματος ίση με δύο πεχαμετρικές μονάδες. Όταν η ένταση του χρώματος των δύο μορφών είναι διαφορετική ή όταν το ανθρώπινο μάτι είναι πιο ευαίσθητο στο χρώμα της μιας μορφής απ' ό,τι στην άλλη, ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο μορφών, που απαιτείται για να επικρατήσει το χρώμα της μιας μορφής μπορεί να μην είναι 10:1 ή 1:10. Οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH αλλαγής χρώματος μεταξύ 1 και 2 μονάδων pH.

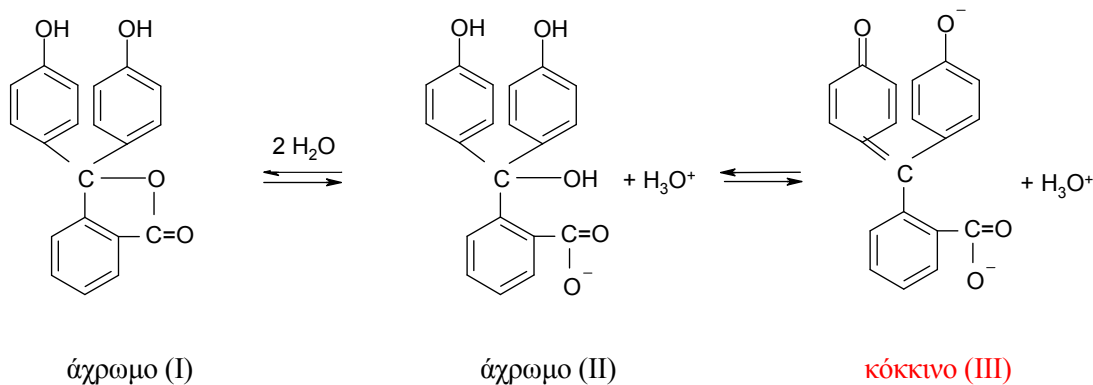
6.3.1. Τύποι πρωτολυτικών δεικτών

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχουν ιδιότητες που τις καθιστούν κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στον καθορισμό του τελικού σημείου των ογκομετρήσεων εξουδετέρωσης. Συνεπώς, διατίθενται δείκτες σχεδόν για οποιαδήποτε περιοχή pH³⁹. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για να είναι ένας δείκτης χρήσιμος, πρέπει το όξινο χρώμα του να διακρίνεται εύκολα από το βασικό χρώμα με το μάτι, η αλλαγή χρώματος να γίνεται σε στενή περιοχή pH και ο δείκτης να μην αντιδρά με οποιαδήποτε άλλη ουσία του διαλύματος, εκτός από τα ιόντα H⁺ και OH⁻.

Παρά την πληθώρα των πρωτολυτικών δεικτών, αυτοί μπορούν να ταξινομηθούν σε ολιγάριθμες κατηγορίες, ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια εξετάζονται δύο σημαντικές κατηγορίες πρωτολυτικών δεικτών.

Δείκτες φθαλεΐνης

Ο σπουδαιότερος δείκτης της κατηγορίας αυτής είναι η φαινολοφθαλεΐνη, που είναι ένα διπρωτικό οξύ, του οποίου τα αδιάστατα μόρια (I) είναι άχρωμα. Οι κύριες ισορροπίες σε διάλυμα του δείκτη είναι



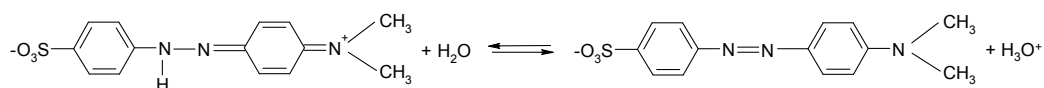
Από το πρώτο στάδιο ιονισμού του δείκτη προκύπτει ένα άχρωμο μονοσθενές ανιόν (II), ενώ από το δεύτερο ένα δισθενές ανιόν (III) με κόκκινο χρώμα. Το χρώμα του ανιόντος αυτού οφείλεται στους συζυγιακούς διπλούς δεσμούς που περιέχει. Όταν χρησιμοποιείται η φαινολοφθαλεΐνη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση ενός οξέος, το διάλυμα αρχικά είναι άχρωμο και το τελικό σημείο καθορίζεται από την πρώτη μόνιμη εμφάνιση ρόδινο χρώματος, συνήθως σε pH 8 – 8,5. Το pH, στο οποίο το ρόδινο χρώμα του κινουειδούς δακτυλίου γίνεται ορατό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του δείκτη και από τη διακριτική ικανότητα του παρατηρητή. Στο σημείο αυτό, είναι δυνατόν, ένα μικρό μόνο ποσοστό του δείκτη να βρίσκεται στην έγχρωμη (βασική) μορφή, αλλά η μορφή αυτή παρατηρείται εύκολα, γιατί η όξινη μορφή του δείκτη είναι άχρωμη. Η φαινολοφθαλεΐνη, η θυμολοφθαλεΐνη και γενικά οι δείκτες της κατηγορίας αυτής είναι δυσδιάλυτοι στο ύδωρ

³⁹ Στο παράρτημα Γ, πίνακας Γ-1, παρέχονται οι πρωτολυτικοί δείκτες, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση, οι περιοχές pH αλλαγής του χρώματός τους, οι τιμές pK, καθώς και το όξινο και βασικό τους χρώμα.

και τα διαλύματά τους παρασκευάζονται συνήθως με αιθανόλη, στην οποία είναι ευδιάλυτοι.

Άζω-δείκτες

Γενικά, η περιοχή pH αλλαγής του χρώματος των άζω-δεικτών βρίσκεται στην όξινη περιοχή. Οι πιο γνωστοί δείκτες της κατηγορίας αυτής είναι το ερυθρό του μεθυλίου και το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου. Οι δύο αυτοί δείκτες σχετίζονται μεταξύ τους, με τον τρόπο που η φαινολοφθαλεΐνη σχετίζεται με το ερυθρό της φαινόλης. Το ερυθρό του μεθυλίου περιέχει μία όξινη καρβοξυλική ομάδα, ενώ το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου περιέχει μία όξινη σουλφονική ομάδα. Ο ιοντισμός του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου περιγράφεται από την εξίσωση

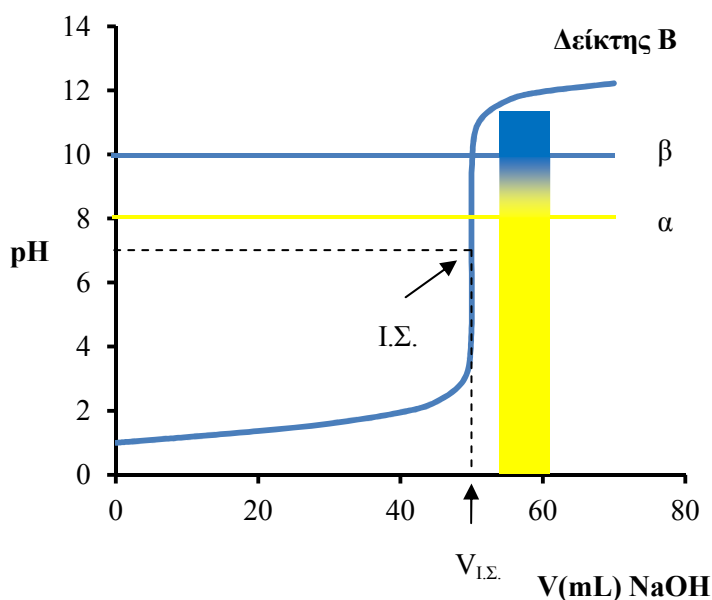
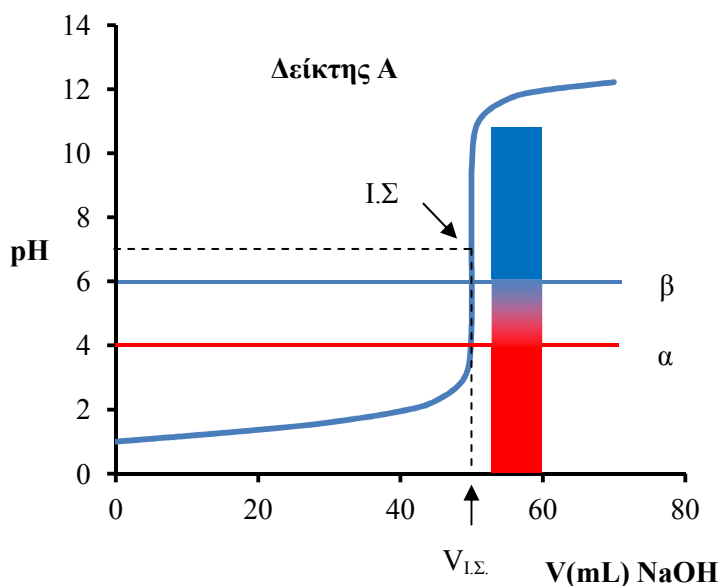


Με προσθήκη διαφόρων υποκαταστατών στο άζωτο της αμινομάδας και στους βενζολικούς δακτυλίους λαμβάνονται δείκτες με διαφορετικά χρώματα και διαφορετικές περιοχές pH αλλαγής του χρώματος.

6.3.2. Επιλογή κατάλληλου δείκτη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένας πρωτολυτικός δείκτης χρησιμεύει στον καθορισμό του τελικού σημείου μιας ογκομετρήσεως εξουδετερώσεως και αυτό επιτυγχάνεται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη.

Στο **Σχήμα 6.7**, παρουσιάζεται η επιλογή δείκτη για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M ισχυρού οξέος (HCl) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1000 M. Έστω δύο δείκτες Α και Β με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4–6 (κόκκινο-μπλε) και 8–10 (κίτρινο-μπλε), αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιείται ο δείκτης Α, το διάλυμα παραμένει κόκκινο από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το σημείο α (pH=4,00). Από το σημείο α ως το σημείο β (μεταβολή pH από 4,00 σε 6,00), το χρώμα του διαλύματος είναι ανάμεικτο επειδή μεταβάλλεται από κόκκινο σε μπλε (μείξη κόκκινου και μπλε σε διάφορες αναλογίες όπου το μπλε αυξάνεται όσο το pH του διαλύματος πλησιάζει στο 6,00). Στο σημείο β (pH=6,00), το χρώμα του διαλύματος πλέον γίνεται μπλε και διακόπτεται η προσθήκη τιτλοδότη (τελικό σημείο ογκομετρήσεως). Επειδή όμως η μεταβολή του pH κατά την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι πολύ απότομη και μεγαλύτερη από 2 μονάδες pH, ο δείκτης Α μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ογκομέτρηση του παραδείγματος του **Σχήματος 6.7**. Όταν χρησιμοποιείται ο δείκτης Β, το διάλυμα παραμένει κίτρινο από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το σημείο α (pH=8,00). Από το σημείο α ως το σημείο β (μεταβολή pH από 8,00 σε 10,00), το χρώμα του διαλύματος είναι ανάμεικτο επειδή μεταβάλλεται από κίτρινο σε μπλε (μείξη κίτρινου και μπλε σε διάφορες αναλογίες όπου το μπλε αυξάνεται όσο το pH του διαλύματος πλησιάζει στο 10,00). Στο σημείο β (pH=10,00), το χρώμα του διαλύματος πλέον γίνεται μπλε και διακόπτεται η προσθήκη τιτλοδότη (τελικό σημείο ογκομετρήσεως). Για τον ίδιο λόγο όπως ο Δείκτης Α μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο Δείκτης Β για την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση.

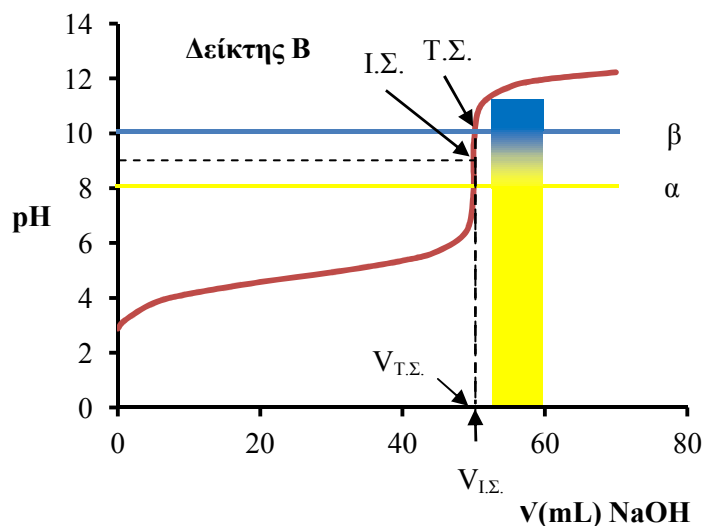
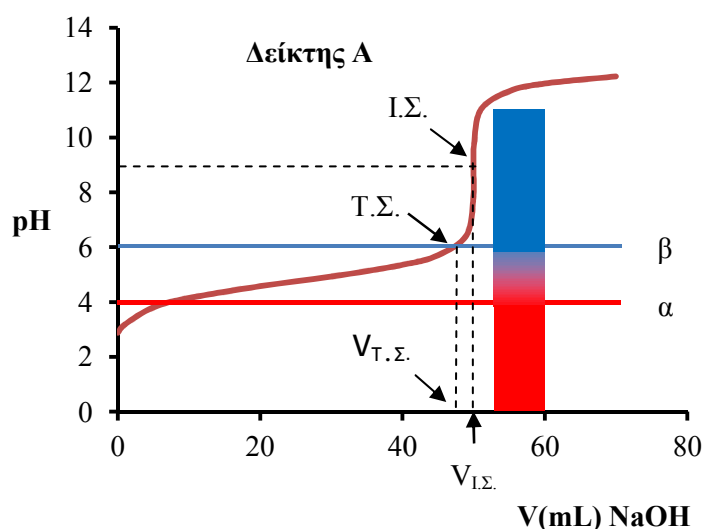


Σχήμα 6.7. Επιλογή δείκτη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M HCl με διάλυμα NaOH 0,1000 M.

Στο **Σχήμα 6.8.** παρουσιάζεται η επιλογή δείκτη για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M ασθενούς οξέος (CH_3COOH) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1000 M. Ως δείκτες χρησιμοποιούνται οι δείκτες A και B του **Σχήματος 6.7.** και το pH του ισοδυνάμου σημείου είναι ίσο με 8,72 (**Παράδειγμα 6.2.**) Όταν χρησιμοποιείται ο δείκτης A, το διάλυμα παραμένει κόκκινο από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το σημείο α ($\text{pH}=4,00$). Από το σημείο α ως το σημείο β (μεταβολή pH από 4,00 σε 6,00), το χρώμα του διαλύματος είναι ανάμεικτο επειδή μεταβάλλεται από κόκκινο σε μπλε (μείξη κόκκινου και μπλε σε διάφορες αναλογίες όπου το μπλε αυξάνεται όσο το pH του διαλύματος πλησιάζει στο 6,00). Στο σημείο β ($\text{pH}=6,00$), το χρώμα του διαλύματος πλέον γίνεται μπλε και διακόπτεται η προσθήκη τιτλοδότη (τελικό σημείο ογκομετρήσεως). Ο όγκος του διαλύματος που έχει προστεθεί ($V_{T.Σ.}$) είναι μικρότερος του $V_{I.Σ.}$, η προσθήκη τιτλοδότη διεκόπη πριν το ισοδύναμο σημείο και επειδή $V_{T.Σ.} < V_{I.Σ.}$, η ογκομέτρηση έχει αρνητικό σφάλμα και ο δείκτης A δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ογκομέτρηση του παραδείγματος του **Σχήματος 6.8.** Όταν χρησιμοποιείται ο δείκτης B, το διάλυμα παραμένει κίτρινο από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το σημείο α ($\text{pH}=8,00$). Από το σημείο α

ως το σημείο β (μεταβολή pH από 8,00 σε 10,00), το χρώμα του διαλύματος είναι ανάμεικτο επειδή μεταβάλλεται από κίτρινο σε μπλε (μείξη κίτρινου και μπλε σε διάφορες αναλογίες όπου το μπλε αυξάνεται όσο το pH του διαλύματος πλησιάζει στο 10,00). Στο σημείο β (pH=10,00), το χρώμα του διαλύματος πλέον γίνεται μπλε και διακόπτεται η προσθήκη τιτλοδότη (τελικό σημείο ογκομετρήσεως) και ο Δείκτης Β μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ογκομέτρηση του παραδείγματος του **Σχήματος 6.8**.

Επομένως η περιοχή pH στην οποία αλλάζει χρώμα ο δείκτης πρέπει να περιλαμβάνει το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο⁴⁰.



Σχήμα 6.8. Επιλογή δείκτη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M CH₃COOH με διάλυμα NaOH 0,1000 M.

⁴⁰ Εξάιρεση αποτελεί η ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση όπου η μεταβολή του pH στο ισοδύναμο σημείο είναι απότομη (κατακόρυφη) και μεγαλύτερη από 2 μονάδες pH. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος HCl 0,1000 M με διάλυμα NaOH 0,1000 M (**Σχήμα 6.1.**) όπου το pH του ισοδύναμο σημείου είναι ίσο με 7,00 αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης η φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,0 – 9,8.

6.3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δεικτών

Η περιοχή pH αλλαγής του χρώματος ενός δείκτη επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και από την παρουσία οργανικών διαλυτών και κolloειδών σωματιδίων. Οι δύο τελευταίοι μάλιστα παράγοντες είναι δυνατό να μετατοπίσουν την περιοχή αλλαγής του χρώματος του δείκτη κατά μία ή περισσότερες μονάδες pH.

6.4. ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, σε μία ογκομέτρηση εξουδετερώσεως, η μεταβολή του pH στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου είναι μέγιστη, όταν η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως εξουδετερώσεως είναι μέγιστη. Για το λόγο αυτό, οι ογκομετρήσεις εξουδετερώσεως εκτελούνται με πρότυπα διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων.

Για να χρησιμοποιηθεί ένα πρότυπο διάλυμα σε μία ογκομέτρηση εξουδετερώσεως πρέπει να πληροί τους παρακάτω όρους:

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 τον ατμοσφαιρικό αέρα, ώστε να μην απαιτούνται ιδιαίτερες προφυλάξεις κατά τη διατήρηση και χρησιμοποίησή του.

3. Το οξύ ή η βάση πρέπει να μην είναι ισχυρά οξειδωτικά, γιατί διαφορετικά, είναι δυνατό να καταστρέψουν τις οργανικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται ως 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.

Το οξύ, που κυρίως χρησιμοποιείται, για την ογκομέτρηση βάσεων είναι το υδροχλωρικό οξύ, εκτός αν απαιτείται θέρμανση πυκνών διαλυμάτων του οξέος, οπότε προτιμώνται το θειικό οξύ και το υπερχλωρικό οξύ, γιατί στις συνθήκες αυτές είναι δυνατό να μεταβληθεί η συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος, λόγω απώλειας HCl, που οφείλεται στην πτητικότητά του. Πρότυπο διάλυμα HCl παρασκευάζεται με αραιώση του πυκνού αντιδραστηρίου, ώστε να ληφθεί διάλυμα γνωστής κατά προσέγγιση συγκεντρώσεως, και στη συνέχεια τιτλοδοτείται με πρωτογενή πρότυπη ουσία.

Αραιά διαλύματα υπερχλωρικού και θειικού οξέος είναι επίσης σταθερά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα διαλύματα. Όμως, το θειικό οξύ σπανίως χρησιμοποιείται, γιατί σχηματίζει δυσδιάλυτα άλατα με πολλά κατιόντα. Το νιτρικό οξύ έχει περιορισμένη εφαρμογή, γιατί τα διαλύματά του είναι σχετικώς ασταθή και συμπεριφέρεται και ως οξειδωτικό.

6.4.1. Τιτλοδότηση διαλυμάτων οξέων

Η τιτλοδότηση διαλύματος HCl γίνεται συνήθως με Na₂CO₃ (πρωτογενής πρότυπη ουσία)⁴¹. Το Na₂CO₃ έχει το μειονέκτημα, ότι είναι υγροσκοπικό (σχηματίζει Na₂CO₃·H₂O) και απορροφά CO₂ από την ατμόσφαιρα (σχηματίζει NaHCO₃). Γι' αυτό το Na₂CO₃ πρέπει να ξηραίνεται, ώστε η μορφή που ζυγίζεται να είναι απολύτως καθαρό Na₂CO₃.

Εκτός από το Na₂CO₃, ως πρωτογενής πρότυπη ουσία, για την τιτλοδότηση οξέων, χρησιμοποιείται και το τρι-υδροξυμεθυλο-αμινομεθάνιο, (HOCH₂)₃CNH₂ (TRIS, THAM), το οποίο πλεονεκτεί έναντι του Na₂CO₃ ως

⁴¹ Το Na₂CO₃, μπορεί να ογκομετρηθεί είτε ως μονόξινη βάση, παρουσία δείκτη που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 3,5-5,5 (π.χ. ερυθρό του μεθυλίου, πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου), είτε ως δισόξινη βάση, παρουσία δείκτη που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 8-10 (π.χ. φαινολοφθαλείνη). Προτιμάται η ογκομέτρηση του Na₂CO₃ ως δισόξινης βάσεως, γιατί αφενός η μεταβολή του pH στην περιοχή του δεύτερου ισοδύναμου σημείου είναι πιο απότομη και μεγαλύτερη απ' ό,τι στην περιοχή του πρώτου, αφετέρου ο όγκος τιτλοδότη που απαιτείται είναι μεγαλύτερος και συνεπώς το σφάλμα κατά τη μέτρηση του όγκου είναι μικρότερο. Το τελικό σημείο γίνεται πιο απότομο με σύντομο βρασμό του διαλύματος για την εκδίωξη του CO₂.

προς το μεγαλύτερο ισοδύναμο βάρος (121,14 έναντι 53,00) και κατά το ότι είναι σταθερό στον αέρα και σε διάλυμα. Επίσης, δεν απαιτείται βρασμός του διαλύματος κοντά στο τελικό σημείο.

Για την τιτλοδότηση οξέων, κατάλληλη πρωτογενής πρότυπη ουσία είναι και ο βόρακας, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (τετραβορικό νάτριο, I.B. = M.B./2). Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι



Ο βόρακας πλεονεκτεί έναντι του Na_2CO_3 ως προς το μεγαλύτερο ισοδύναμο βάρος, έχει όμως το μειονέκτημα ότι διατηρείται μόνο υπό σταθερές συνθήκες υγρασίας.

Για την παρασκευή πρότυπου διαλύματος βάσεως χρησιμοποιείται κυρίως το υδροξείδιο του νατρίου, σε ορισμένες όμως περιπτώσεις χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του καλίου, καθώς και του βαρίου.

Η πιο συνηθισμένη πηγή σφάλματος κατά τη χρησιμοποίηση πρότυπων διαλυμάτων βάσεων είναι η απορρόφηση CO_2 από την ατμόσφαιρα σύμφωνα με την αντίδραση



Διοξείδιο του άνθρακα απορροφούν και οι στερεές ουσίες (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$), γι' αυτό είναι δυνατόν ένα διάλυμα βάσεως, ακόμα και πρόσφατα παρασκευασμένο, να περιέχει μεγάλη ποσότητα ανθρακικών ιόντων.

Οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση των βάσεων, είναι το όξινο φθαλικό κάλιο, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COOK}$ ή $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, το βενζοϊκό οξύ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, το οξαλικό οξύ, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και το σουλφαμικό οξύ, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Το σουλφαμικό οξύ είναι ισχυρό οξύ ($K_a = 0,11$) και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοσδήποτε δείκτης με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4–9. Επιπλέον, το σουλφαμικό οξύ είναι μεγάλου βαθμού καθαρότητας και διατηρείται αναλλοίωτο υπό συνήθεις συνθήκες. Το όξινο φθαλικό κάλιο προτιμάται έναντι των άλλων πρότυπων ουσιών, επειδή έχει μεγάλο ισοδύναμο βάρος, είναι σταθερό κατά την ξήρανση, δεν είναι υγροσκοπικό και διατίθεται στο εμπόριο σε πολύ καθαρή μορφή.

Για την τιτλοδότηση διαλυμάτων βάσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πρότυπα διαλύματα οξέων.

6.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΕΩΣ

Η κύρια εφαρμογή των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως είναι στον προσδιορισμό ανόργανων, οργανικών και βιοχημικών ουσιών, που έχουν όξινες ή βασικές ιδιότητες. Παρακάτω δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως.

6.5.1. Προσδιορισμός αζώτου

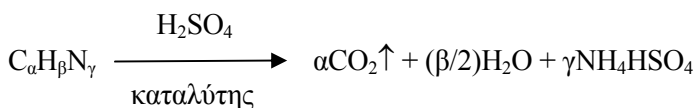
Το άζωτο βρίσκεται σε πληθώρα ουσιών μεγάλης σπουδαιότητας στην έρευνα, στη βιομηχανία και στη γεωργία, όπως για παράδειγμα, σε αμινοξέα, πρωτεΐνες, συνθετικά φάρμακα, λιπάσματα, εκρηκτικά, φυσικά ύδατα, διαλυτές χρωστικές και σε ζιζανιοκτόνα. Για το λόγο αυτό, οι αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό αζώτου, ειδικά σε οργανικά υποστρώματα, είναι μοναδικής σημασίας.

Η επιλεγόμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό του αζώτου εξαρτάται από την κατάσταση οξειδώσεώς του στην προσδιοριζόμενη ουσία. Εάν το άζωτο βρίσκεται με τη μορφή αμμωνιακού άλατος, το δείγμα θερμαίνεται σε αποστακτική φιάλη με περίσσεια ισχυρής βάσεως και η αποσταζόμενη αμμωνία συλλέγεται σε γνωστή περίσσεια πρότυπου διαλύματος οξέος (H_2SO_4 ή HCl). Η πλεονάζουσα ποσότητα του οξέος ογκομετρείται στη συνέχεια με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσεως. Εάν όμως το άζωτο είναι ενωμένο με άνθρακα σε κάποια οργανική ένωση (π.χ. πρωτεΐνη), δεν ελευθερώνεται αμμωνία με απλή θέρμανση της ουσίας με ισχυρή βάση, αλλά απαιτούνται δραστικότερες συνθήκες για να διασπασθεί ο δεσμός άνθρακα - αζώτου.

Μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους, που χρησιμοποιείται στη χημική ανάλυση και αποτελεί τη μέθοδο ρουτίνας για τον προσδιορισμό του αζώτου σε πρωτεϊνικής φύσεως ουσίες, π.χ. σε τρόφιμα και βιολογικά υγρά, είναι η μέθοδος Kjeldahl.

Η μέθοδος Kjeldahl χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1883 και μετά από πολλές μελέτες έχουν προταθεί μέχρι σήμερα διάφορες τροποποιήσεις. Η μέθοδος περιλαμβάνει τα παρακάτω τρία στάδια:

1. *Χώνευση*. Στο στάδιο αυτό, που είναι και το κρίσιμο στάδιο της μεθόδου, το δείγμα ζέεται με πυκνό H_2SO_4 και υφίσταται οξειδωτική διάσπαση. Στο στάδιο αυτό, ο άνθρακας και το υδρογόνο μετατρέπονται σε CO_2 και H_2O , αντίστοιχα και το άζωτο μετατρέπεται σε όξινο θειικό αμμώνιο:



Το στάδιο της οξειδωτικής διασπάσεως του δείγματος είναι βραδύ, απαιτώντας σε περιπτώσεις ανθεκτικών δειγμάτων μία ώρα τουλάχιστον. Για να μειωθεί ο χρόνος αυτός, συνήθως προστίθεται K_2SO_4 , το οποίο προκαλεί ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύματος H_2SO_4 και επομένως αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η διάσπαση. Η διάσπαση των οργανικών ενώσεων επιταχύνεται και με ορισμένους καταλύτες, όπως είναι ο χαλκός και το σελήνιο, υπό στοιχειακή μορφή ή υπό μορφή αλάτων.

2. *Απόσταξη*. Μετά την ποσοτική οξειδωτική διάσπαση του δείγματος, προστίθεται στο διάλυμα περίσσεια ισχυρής βάσεως, συνήθως $NaOH$, οπότε ελευθερώνεται NH_3 , σύμφωνα με την αντίδραση



η οποία και αποστάζεται.

3. *Ογκομέτρηση*. Η αμμωνία δεν μπορεί να συλλεγεί σε ύδωρ χωρίς απώλειες, λόγω της μεγάλης πτητικότητάς της. Για να αποφευχθούν απώλειες της αποσταζόμενης αμμωνίας, αυτή συλλέγεται σε γνωστή περίσσεια πρότυπου διαλύματος οξέος (HCl) ($H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$) και η πλεονάζουσα ποσότητα του οξέος οπισθογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα βάσεως ($NaOH$). Λόγω της παρουσίας NH_4^+ στο ισοδύναμο σημείο, για τον καθορισμό του τελικού σημείου της οπισθογκομετρήσεως χρησιμοποιείται δείκτης που αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή, π.χ. ερυθρό του μεθυλίου.

Στη μέθοδο Winkler, που είναι μία τροποποιημένη μέθοδος Kjeldahl, χρησιμοποιείται μόνο ένα πρότυπο διάλυμα αντί των δύο, που χρησιμοποιούνται στην αρχική μέθοδο. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, η αποσταζόμενη NH_3 συλλέγεται σε άγνωστη περίσσεια βορικού οξέος



και τα βορικά ιόντα που σχηματίζονται ($K_b = 1,7 \times 10^{-5}$) ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος, παρουσία δείκτη που αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή (π.χ. ερυθρό του μεθυλίου, πράσινο της βρωμοκρεσόλης)



6.5.2. Μείγματα $NaOH - Na_2CO_3 - NaHCO_3$

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δείγματος, που περιέχει $NaOH$ ή Na_2CO_3 ή $NaHCO_3$ ή μείγμα από τις ουσίες

αυτές, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα των ογκομετρήσεων εξουδετερώσεως⁴².

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. ερυθρό του μεθυλίου, πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου, πράσινο της βρωμοκρεσόλης). Η ποιοτική σύσταση του δείγματος προσδιορίζεται από τους σχετικούς όγκους του πρότυπου διαλύματος οξέος, που απαιτούνται για την ογκομέτρηση ίσων όγκων του δείγματος. Μετά τον καθορισμό της ποιοτικής συστάσεως του δείγματος, η περιεκτικότητά του σε καθένα από τα συστατικά του υπολογίζεται από τους όγκους του οξέος, που καταναλώθηκαν κατά τις δύο ογκομετρήσεις.

Παρακάτω εξετάζονται τα πέντε διαλύματα, που αναφέρθηκαν προηγουμένως⁴³.

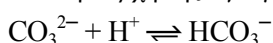
α) Διάλυμα NaOH. Κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος (**Σχήμα 6.3.**) παρατηρείται ένα μόνο τελικό σημείο τόσο κατά την ογκομέτρηση παρουσία φαινολοφθαλεΐνης, όσο και κατά την ογκομέτρηση παρουσία πορτοκαλόχρου του μεθυλίου και ο όγκος του οξέος που απαιτείται παρουσία φαινολοφθαλεΐνης είναι πρακτικώς ίσος με τον όγκο που απαιτείται παρουσία πορτοκαλόχρου του μεθυλίου ($V_{\phi} = V_{\pi}$). Ισχύει

Από την αρχή ως το Τ.Σ.: $\text{mmol HCl}_{\phi} = \text{mmol HCl}_{\pi} = \text{mmol NaOH}$

άρα $M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$ και επειδή $V_{\text{NaOH}} = V_{\phi} = V_{\pi}$, ισχύει ότι $V_{\phi} = V_{\pi}$.

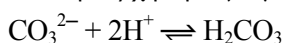
β) Διάλυμα Na_2CO_3 . Παρατηρούνται δύο τελικά σημεία (**Σχήμα 6.9.**).

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο Τ.Σ.



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

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 2^ο Τ.Σ.

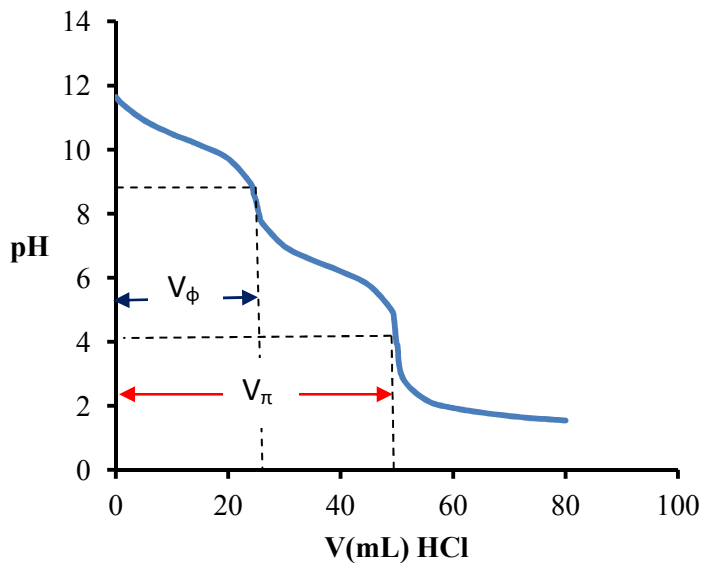


και ισχύει $\text{mmol HCl}_{\pi} = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$ από την οποία προκύπτει ότι $M_{\text{HCl}} \times V_{\pi} = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$

Από τις εξισώσεις προκύπτει ότι $V_{\pi} = 2V_{\phi}$

⁴² Σημειώνεται ότι οι ενώσεις NaOH και NaHCO_3 δεν δύνανται να συνυπάρξουν σε διάλυμα γιατί γίνεται η αντίδραση $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Το διάλυμα που προκύπτει δύναται να περιέχει είτε μόνο Na_2CO_3 , όταν οι ποσότητες NaOH και NaHCO_3 , που έχουν αναμειχθεί, είναι στοιχειομετρικώς ισοδύναμες, είτε μείγμα NaOH και Na_2CO_3 , όταν η αρχική ποσότητα NaOH είναι μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικώς ισοδύναμη ποσότητα NaHCO_3 , είτε μείγμα Na_2CO_3 και NaHCO_3 , όταν η αρχική ποσότητα του NaHCO_3 είναι μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικώς ισοδύναμη ποσότητα NaOH.

⁴³ Ως V_{ϕ} και V_{π} συμβολίζονται οι όγκοι πρότυπου διαλύματος οξέος, που απαιτούνται παρουσία φαινολοφθαλεΐνης και πορτοκαλόχρου του μεθυλίου από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο και 2^ο ισοδύναμο σημείο, αντίστοιχα.

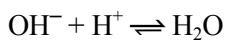
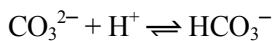


Σχήμα 6.9 Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL Na_2CO_3 0,1000 M με HCl 0,1000 M.

γ) Διάλυμα NaHCO_3 . Η καμπύλη ογκομετρήσεως έχει τη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως, που λαμβάνεται κατά την ογκομέτρηση ασθενούς βάσεως με ισχυρό οξύ και ισχύει ότι $V_\phi = 0$ και $V_\pi \neq 0$

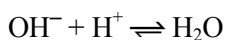
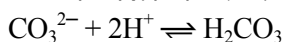
δ) Διάλυμα $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Παρουσία φαινολοφθαλείνης ογκομετρείται το NaOH και το Na_2CO_3 , που μετατρέπεται ποσοτικά σε NaHCO_3 . Στη συνέχεια, μετά την αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλείνης, ογκομετρείται το NaHCO_3 , που προέκυψε από το Na_2CO_3 .

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο T.Σ.



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

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 2^ο T.Σ.

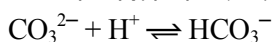


και ισχύει $\text{mmol HCl}_\pi = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaOH}$ από την οποία προκύπτει ότι $M_{\text{HCl}} \times V_\pi = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaOH}$

Από τις εξισώσεις προκύπτει ότι $V_\pi > 2V_\phi$

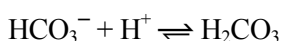
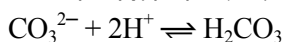
ε) Διάλυμα $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Παρουσία φαινολοφθαλείνης ογκομετρείται μόνο το Na_2CO_3 , μέχρις ότου μετατραπεί ποσοτικά σε NaHCO_3 . Το NaHCO_3 που προκύπτει ογκομετρείται στη συνέχεια μαζί με το NaHCO_3 που προϋπήρχε στο αρχικό διάλυμα.

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο T.Σ.



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

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 2^ο 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 $M_{\text{HCl}} \times V_\pi = 2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaHCO}_3$

Από τις εξισώσεις προκύπτει ότι $V_\pi < 2V_\phi$

Στον **Πίνακα 6.2.** δίνεται η σχέση όγκων τιτλοδοτη κατά την ανάλυση καθενός από τα παραπάνω διαλύματα.

Πίνακας 6.2. Σχέση όγκων στην ανάλυση μειγμάτων NaOH - Na₂CO₃ - NaHCO₃

Συστατικά μείγματος	Σχέση όγκων V_ϕ και V_π
NaOH	$V_\pi = V_\phi$
Na ₂ CO ₃	$V_\pi = 2V_\phi$
NaHCO ₃	$V_\phi = 0, V_\pi \neq 0$
NaOH - Na ₂ CO ₃	$V_\pi < 2V_\phi$
NaHCO ₃ - Na ₂ CO ₃	$V_\pi > 2V_\phi$

Παράδειγμα 6.3. Καθένα από τα παρακάτω διαλύματα περιέχει μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες ουσίες: NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃. 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_π) και 2) φαινολοφθαλεΐνης (V_ϕ). Ποια ουσία ή ποιες ουσίες και σε τι ποσότητες, σε mg, περιέχονται σε καθένα από τα πέντε διαλύματα;

Διάλυμα	$V_{\text{HCl}}, \text{mL}$	
	V_π	V_ϕ
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 Na₂CO₃. Έστω ότι το διάλυμα περιέχει x mmol Na₂CO₃ και y mmol NaOH.

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο 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^ο 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 εξισώσεις⁴⁴ 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 Na_2CO_3 . Έστω ότι το διάλυμα περιέχει $x \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$.

Από την αρχή της ογκομετρήσεως ως το 1^ο Τ.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 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 Na_2CO_3 και 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^ο Τ.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^ο Τ.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 $x \text{ mmol NaOH}$ και σύμφωνα με την ογκομέτρηση



⁴⁴ Η επίλυση της ασκήσεως μπορεί να γίνει και με μια επιπλέον εξίσωση η οποία προκύπτει από την αντίδραση $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$. Από την αρχή ως το 1^ο Ι.Σ. ογκομετρούνται $x \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ και παράγονται $x \text{ mmol NaHCO}_3$ τα οποία ογκομετρούνται από το 1^ο μέχρι το 2^ο Ι.Σ. Άρα ισχύει $x \text{ mmol} = (2V_\phi - V_\pi) \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mmol/mL} = 1,205 \text{ mmol}$.

⁴⁵ Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και αν ληφθεί υπόψη η ογκομετρήση ως το 2^ο Τ.Σ.: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, από την οποία προκύπτει ότι $M_{\text{HCl}} \times V_\pi = 2x = 4,616$ και $x = 2,308 \text{ mmol}$.

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

και

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

6.5.3. Μείγματα φωσφορικών

Η δυνατότητα ογκομετρήσεως του φωσφορικού οξέος, είτε ως μονοπρωτικού, είτε ως διπρωτικού οξέος, επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μειγμάτων φωσφορικών με εκτέλεση δύο ογκομετρήσεων με κατάλληλους δείκτες, π.χ. 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_{π}) και φαινολοφθαλεΐνης (V_{ϕ}) προκύπτει κατά τρόπο ανάλογο με τις σχέσεις του Πίνακα 6.2 και συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3. Σχέση όγκων στην ανάλυση μειγμάτων HCl, H₃PO₄, NaH₂PO₄

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

6.6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

6.1. Να δικαιολογηθεί πλήρως ότι η περιοχή pH αλλαγής του χρώματος ενός πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ είναι περίπου δύο μονάδες pH, δηλαδή μία μονάδα εκατέρωθεν του pK_{HA} .

6.2. Εάν V_{ϕ} και V_{π} είναι οι όγκοι πρότυπου διαλύματος οξέος, που απαιτούνται παρουσία φαινολοφθαλεΐνης και πορτοκαλόχρου του μεθυλίου, αντίστοιχα, για την ογκομέτρηση μείγματος, που αποτελείται από δύο από τις ουσίες Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH, να απαντηθούν οι παρακάτω ερωτήσεις:

α) Εάν το δείγμα περιέχει ίδιο αριθμό mmol NaHCO₃ και Na₂CO₃, ποια σχέση συνδέει τους όγκους V_{ϕ} και V_{π} ;

β) Εάν η σχέση, που συνδέει τους όγκους V_{ϕ} και V_{π} είναι $V_{\phi} = 2(V_{\pi} - V_{\phi})$, ποιο συμπέρασμα εξάγεται σχετικά με τη σύσταση του δείγματος;

γ) Εάν $V_{\phi} = 8,00 \text{ mL}$ και $V_{\pi} = 32,00 \text{ mL}$, ποιο συμπέρασμα εξάγεται για τη σύσταση του δείγματος;

6.3. Να εξηγηθεί πλήρως ο τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου στον ογκομετρικό προσδιορισμό όξινου φθαλικού καλίου 0,2000 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2000 M. (Να υπολογισθεί το pH στο ισοδύναμο σημείο και να προταθεί ο καταλληλότερος δείκτης από τους παρακάτω: φαινολοφθαλεΐνη, θυμολοφθαλεΐνη, πορτοκαλόχρου του μεθυλίου, π-νιτροφαινόλη, πράσινο βρωμοκρεσόλης.)

6.4. Για την τιτλοδότηση διαλύματος HCl διαλύονται 0,1590 g Na₂CO₃ σε ύδωρ, προστίθενται στο διάλυμα 30,00 mL οξέος, το διάλυμα ζέεται και η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με 18,75 mL διαλύματος NaOH. Εάν 37,50 mL διαλύματος NaOH είναι ισοδύναμο με 20,00 mL διαλύματος HCl, να υπολογισθούν οι κανονικότητες των διαλυμάτων HCl και NaOH.

6.5. 0,3003 g χημικώς καθαρού CaCO_3 διαλύονται σε 40,00 mL διαλύματος HCl . Για την ογκομέτρηση του οξέος, που πλεονάζει, απαιτούνται 8,00 mL διαλύματος NaOH . 20,00 mL της βάσεως είναι ισοδύναμα με 25,00 mL του οξέος. Να υπολογισθεί η κανονικότητα του διαλύματος HCl .

6.6. Διάλυμα Α, που περιέχει 0,3180 g Na_2CO_3 και 0,1260 g NaHCO_3 , ογκομετρείται με διάλυμα HCl 0,3000 M. Πόσα mL οξέος απαιτούνται παρουσία δείκτη α) φαινολοφθαλεΐνης και β) πορτοκαλόχρου του μεθυλίου;

6.7. Δείγμα βάρους 0,900 g, που περιέχει το οξύ HX (M.B. 75,00), διαλύεται σε ύδωρ, αραιώνεται μέχρι όγκου 60,0 mL και ογκομετρείται με διάλυμα NaOH 0,1000 M. Όταν εξουδετερωθεί η μισή ποσότητα του οξέος, το pH του διαλύματος είναι 5,00 και στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως το pH είναι 8,85. Να βρεθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος στο οξύ HX .

6.8. 0,3500 g δείγματος ογκομετρούνται με 19,91 mL διαλύματος HCl 0,0995 N παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και 48,19 mL του οξέος παρουσία δείκτη πορτοκαλόχρου του μεθυλίου. Ποια ή ποιες από τις τρεις ουσίες - NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 - βρίσκονται στο δείγμα και ποια είναι η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε καθεμία από αυτές;

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 6^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

7. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Ογκομετρήσεων Οξειδοαναγωγής (Κεφάλαιο 8). Εισάγεται η έννοια της ημιαντιδράσεως αναγωγής, επεξηγείται λεπτομερώς η εξίσωση Nernst και επιλύονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού του δυναμικού ηλεκτροδίων.

Προαπαιτούμενη γνώση

Βασικές γνώσεις Γενικής Χημείας και Χημικής Ισορροπίας κρίνεται ότι θα είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 7.

7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξίσωση μιας οξειδοαναγωγικής ημιαντιδράσεως μπορεί να γραφεί με τη γενική μορφή



Όσο ισχυρότερο είναι το οξειδωτικό A_{ox} , δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του για πρόσληψη ηλεκτρονίων, τόσο περισσότερο η ισορροπία (7.1.) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή προς όφελος της ανηγμένης μορφής A_{av} . Η ισχύς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων εκφράζεται ποσοτικά με τα κανονικά δυναμικά αναγωγής.⁴⁶ Η τάση πρόσληψης ηλεκτρονίων μιας μεμονωμένης ουσίας δεν είναι δυνατή γιατί η ουσία πρέπει να συμμετέχει σε χημική αντίδραση. Είναι όμως δυνατό να συγκριθούν οι τάσεις προσλήψεως ηλεκτρονίων διαφόρων ουσιών και να εκφρασθούν ως *δυναμικά*. Η σύγκριση επιτυγχάνεται με την ημιαντίδραση $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ για την οποία θεωρείται ότι το δυναμικό είναι ίσο με 0,000 V.⁴⁷

Όσο μεγαλύτερη αλγεβρικά είναι η τιμή του E^0 για την ημιαντίδραση αναγωγής (7.1), τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι η οξειδωμένη μορφή του ζεύγους (A_{ox}) και κατά συνέπεια τόσο ασθενέστερο αναγωγικό είναι η ανηγμένη μορφή του ζεύγους (A_{av}). Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ δύο οξειδοαναγωγικών ζευγών $A_{ox} - A_{av}$ και $B_{ox} - B_{av}$ στον πίνακα των κανονικών δυναμικών αναγωγής (το A_{ox} βρίσκεται πάνω από το B_{ox}), τόσο πληρέστερη είναι η αντίδραση μεταξύ του A_{ox} και του B_{av} και τόσο ατελέστερη είναι η αντίδραση μεταξύ του B_{ox} και του A_{av} , δηλαδή έχουμε



7.2. ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST

Η σχέση που συνδέει το δυναμικό E της ημιαντιδράσεως οξειδοαναγωγής (7.1.) με τις συγκεντρώσεις οξειδωτικού, $[A_{ox}]$, και αναγωγικού, $[A_{av}]$, δίνεται από την εξίσωση Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{av}]}{[A_{ox}]} \quad (7.3)$$

⁴⁶ Στο παράρτημα Β παρέχονται τα κανονικά δυναμικά αναγωγής E^0 πολλών ημιαντιδράσεων. Όπως αναγράφονται οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων, συμβολίζουν ημιαντιδράσεις αναγωγής, γι' αυτό και αναφερόμαστε σε *κανονικά δυναμικά αναγωγής*.

⁴⁷ Η σύγκριση επιτυγχάνεται με ειδική διάταξη (γαλβανικό στοιχείο) (Θ. Π. Χατζηϊωάννου (1992) *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση* Αθήνα, σελ. 220-222).

$$\text{ή } E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[A_{\text{αν}}]}{[A_{\text{οξ}}]} \quad (7.4.)$$

όπου

E° = κανονικό δυναμικό ηλεκτροδίου σε Volts⁴⁸

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,31441 volt coulomb/°K mol)

T = απόλυτη θερμοκρασία (°K)

F = σταθερά Faraday (96485,38 coulombs/eq)

n = αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση (eq/mol)

Με αντικατάσταση των τιμών R και F στην εξίσωση (7.4.) για θερμοκρασία 25°C (298°K) η εξίσωση Nernst γίνεται

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[A_{\text{αν}}]}{[A_{\text{οξ}}]} \quad (7.5.)$$

Παράδειγμα 7.1. Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου:

Pt | MnO_4^- (0,200 M), Mn^{2+} ($2,00 \times 10^{-4}$ M), H^+ (0,100 M)

Λύση. Η ημιαντίδραση αναγωγής είναι



και με εφαρμογή της εξισώσεως (7.5.) προκύπτει

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = +1,51 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{2,00 \times 10^{-4}}{(0,200)(0,100)^8} = +1,45 \text{ V}$$

7.3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

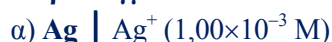
Από την εξίσωση Nernst (7.5.) προκύπτει ότι η συγκεντρώσεις οξειδωτικού και αναγωγικού επιδρούν στο δυναμικό ηλεκτροδίου. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στο δυναμικό ηλεκτροδίου είναι ο σχηματισμός συμπλόκου και ιζήματος και το pH του διαλύματος.

7.3.1. Επίδραση σχηματισμού συμπλόκου στο δυναμικό ηλεκτροδίων

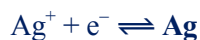
Αν η οξειδωμένη ή η ανηγμένη μορφή της ημιαντιδράσεως (7.1.) σχηματίσει σύμπλοκο, τότε το δυναμικό μεταβάλλεται, άρα και η οξειδωτική ισχύς του συστήματος.

⁴⁸ Η σωστή γραφή του κανονικού δυναμικού αναγωγής είναι $E_{O_{\xi}, A_{\nu}}^{\circ}$ αλλά αναγράφεται E° για συντομία. Το E° εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά σε περιπτώσεις όπου εξαρτάται και από τη σύσταση του διαλύματος, η εξίσωση Nernst γίνεται $E = E^{\circ'} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[A_{\text{αν}}]}{[A_{\text{οξ}}]}$ όπου $E^{\circ'}$ είναι το τυπικό δυναμικό ηλεκτροδίου που αντιστοιχεί σε δυναμικό όπου οι συγκεντρώσεις οξειδωτικού και αναγωγικού είναι ίσες με τη μονάδα. Π.χ. το $E^{\circ'}$ του ζεύγους $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ λαμβάνει τιμές +0,732 V σε HClO_4 1 M, +0,700 V σε HCl 1 M και +0,674 V σε H_2SO_4 1 M.

Παράδειγμα 7.2. Να υπολογισθούν τα δυναμικά των ηλεκτροδίων:



Λύση. α) Από την ημιαντίδραση



και εφαρμογή της εξίσωσης (7.5.) προκύπτει

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] = +0,7994 + 0,05916 \log (1,00 \times 10^{-3}) = \\ &= \mathbf{+0,622 \text{ V}} \end{aligned}$$

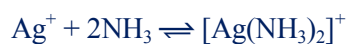
β) Κατά την προσθήκη NH_3 στο διάλυμα, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω ισορροπίες (Κεφάλαιο 12)



και



από τις οποίες προκύπτει η ολική χημική εξίσωση



και η ολική σταθερά σχηματισμού

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

Επειδή υπάρχει μεγάλη περίσσεια NH_3 στο διάλυμα, η $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ θεωρείται αμελητέα και υπολογίζεται η $[\text{Ag}^+]$

$$K_f = \frac{1,00 \times 10^{-3}}{[\text{Ag}^+](1,00)^2} = 1,7 \times 10^7$$

από την οποία $[\text{Ag}^+] = 5,9 \times 10^{-11} \text{ M}$ και

$$E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] = +0,7994 + 0,05916 \log (5,9 \times 10^{-11}) = \mathbf{+0,194 \text{ V}}$$

Παρατηρούμε ότι κατά τη συμπλοκοποίηση, μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ και συνεπώς μειώνεται το δυναμικό και η οξειδωτική ισχύς.

7.3.2. Επίδραση σχηματισμού ιζήματος στο δυναμικό ηλεκτροδίων

Αν η οξειδωμένη ή η ανηγμένη μορφή της ημιαντιδράσεως (7.1.) σχηματίσει ίζημα, τότε το δυναμικό μεταβάλλεται, άρα και η οξειδωτική ισχύς του συστήματος.

Παράδειγμα 7.3. Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου:



Λύση. Από την αντίδραση σχηματισμού του ιζήματος (Κεφάλαιο 9)



και του γινομένου διαλυτότητας του AgBr

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5 \times 10^{-13}$$

προκύπτει ότι

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5 \times 10^{-13}}{1,00} = 5 \times 10^{-13} \text{ M}$$

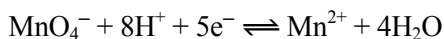
και

$$E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + 0,05916 \log[\text{Ag}^+] = +0,7994 + 0,05916 \log(5 \times 10^{-13}) = +0,072 \text{ V}$$

Παρατηρούμε ότι κατά την καταβύθιση των ιόντων Ag^+ , μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ και συνεπώς μειώνεται το δυναμικό και η οξειδωτική ισχύς.

7.3.3. Επίδραση pH στο δυναμικό ηλεκτροδίων

Αν σε μια ημιαντίδραση αναγωγής συμμετέχουν ιόντα H^+ , τότε το δυναμικό εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ημιαντίδραση αναγωγής MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον



για την οποία ισχύει

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

από την οποία προκύπτει

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} + \frac{0,05916}{5} \log[\text{H}^+]^8 \\ &= E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{8}{5} \times 0,05916 \text{pH} \end{aligned}$$

Παράδειγμα 7.4. Για την ημιαντίδραση $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, να αποδειχθεί η σχέση που συνδέει τη μεταβολή δυναμικού (ΔE) με τη μεταβολή του pH (ΔpH) όταν το pH του διαλύματος μεταβληθεί από την τιμή pH_1 στην τιμή pH_2 .

Λύση. Για την τιμή pH_1 ισχύει

$$E_1 = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{8}{5} \times 0,05916 \text{pH}_1$$

και για την τιμή pH_2 ισχύει

$$E_2 = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{8}{5} \times 0,05916 \text{pH}_2$$

Άρα

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{8}{5} \times 0,05916 \text{pH}_2 - \left(-\frac{8}{5} \times 0,05916 \text{pH}_1 \right) = -\frac{8}{5} \times 0,05916 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

και

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{8}{5} \times 0,05916 (\Delta \text{pH}) \quad (7.6.)$$

Από την εξίσωση (7.6.) προκύπτει ότι αύξηση του pH (ΔpH θετικό) προκαλεί μείωση του δυναμικού (ΔE αρνητικό) και μείωση του pH (ΔpH αρνητικό) προκαλεί αύξηση του δυναμικού (ΔE θετικό). Η σχέση (7.6.) μπορεί να γενικευθεί στη γενική σχέση (7.6.α) αν θεωρήσουμε ότι m είναι ο συντελεστής ιόντων H^+ και n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ημιαντίδραση αναγωγής

$$\Delta E = -\frac{m}{n} \times 0,05916 (\Delta \text{pH}) \quad (7.6.α)$$

Παράδειγμα 7.5. Να υπολογισθεί η μεταβολή του δυναμικού του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{NO}_3^- - \text{HNO}_2$ όταν το pH του διαλύματος αυξηθεί κατά 2 μονάδες.

Λύση. Από την ημιαντίδραση αναγωγής



και την εξίσωση (7.6.α), όπου $m = 3$ και $n = 2$

$$\Delta E = -\frac{3}{2} \times 0,05916 \times 2$$

προκύπτει ότι το δυναμικό μειώνεται κατά **0,1775 V**.

7.4. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

7.1. Να υπολογισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου για το σύστημα:

Pt | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($1,00 \times 10^{-4}$ M), Cr^{3+} ($1,00 \times 10^{-3}$ M), H^+ (0,100 M).

7.2. Να γραφεί η εξίσωση Nernst για τα παρακάτω οξειδοαναγωγικά ζεύγη:

α) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$

β) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{CO}_2$

γ) $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cr}^{3+}$

δ) $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$

7.3. Να υπολογισθεί η μεταβολή του δυναμικού των παρακάτω οξειδοαναγωγικών ζευγών όταν το pH του διαλύματος αυξηθεί κατά 2 μονάδες.

α) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cr}^{3+}$

β) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 7^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.

8. ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εισαγωγή στη θεωρία και τις βασικές αρχές των ογκομετρήσεων οξειδοαναγωγής. Δίνεται έμφαση στον υπολογισμό και σχεδιασμό των καμπυλών ογκομετρήσεως και στον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης με δείκτες οξειδοαναγωγής.

Προαπαιτούμενη γνώση

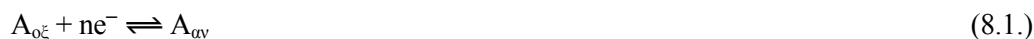
Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 8 είναι απαραίτητες οι βασικές γνώσεις ισορροπίας ασθενών οξέων και βάσεων όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 7.

8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Σύμφωνα με τον πρώτο τρόπο, το οξειδωτικό και το αναγωγικό έρχονται σε άμεση επαφή, οπότε η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται απευθείας μετά από σύγκρουση των σωματιδίων. Στην περίπτωση αυτή, η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται ταυτόχρονα και στο ίδιο διάλυμα. Σύμφωνα με το δεύτερο τρόπο, η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται έμμεσα, μέσω ενός εξωτερικού μεταλλικού αγωγού. Στην περίπτωση αυτή, η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται και πάλι ταυτόχρονα, αλλά σε δύο διαφορετικές περιοχές του χώρου, σε δύο διαλύματα, που χωρίζονται μεταξύ τους, συνδέονται όμως ηλεκτρικώς.

Η εξίσωση μιας οξειδοαναγωγικής ημιαντιδράσεως μπορεί να γραφεί με τη γενική μορφή



Όσο ισχυρότερο είναι το οξειδωτικό A_{ox} , δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του για πρόσληψη ηλεκτρονίων, τόσο περισσότερο η ισορροπία (8.1) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή προς όφελος της ανηγμένης μορφής A_{av} . Η ισχύς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων εκφράζεται ποσοτικά με τα κανονικά δυναμικά αναγωγής⁴⁹.

Όσο μεγαλύτερη αλγεβρικά είναι η τιμή του E^0 για την ημιαντίδραση αναγωγής (8.1), τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι η οξειδωμένη μορφή του ζεύγους (A_{ox}) και κατά συνέπεια τόσο ασθενέστερο αναγωγικό είναι

⁴⁹ Στο παράρτημα Β παρέχονται τα κανονικά δυναμικά αναγωγής E^0 πολλών ημιαντιδράσεων. Όπως αναγράφονται οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων, συμβολίζουν ημιαντιδράσεις αναγωγής, γι' αυτό και αναφερόμαστε σε *κανονικά δυναμικά αναγωγής*.

η ανηγμένη μορφή του ζεύγους (A_{av}). Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ δύο οξειδοαναγωγικών ζευγών $A_{ox} - A_{av}$ και $B_{ox} - B_{av}$ στον πίνακα των κανονικών δυναμικών αναγωγής (το A_{ox} βρίσκεται πάνω από το B_{ox}), τόσο πληρέστερη είναι η αντίδραση μεταξύ του A_{ox} και του B_{av} και τόσο ατελέστερη είναι η αντίδραση μεταξύ του B_{ox} και του A_{av} , δηλαδή έχουμε



Επομένως, ο βαθμός αποπερατώσεως των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων εξαρτάται από τα E° των επιμέρους ημιαντιδράσεων. Μέτρο όμως του βαθμού αποπερατώσεως μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως αποτελεί και η σταθερά ισορροπίας K της αντιδράσεως⁵⁰.

Η ύπαρξη ευνοϊκών δυναμικών είναι αναγκαία, όχι όμως και ικανή συνθήκη για τη χρησιμοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως στην ογκομετρική ανάλυση, γιατί η ταχύτητα της αντιδράσεως πιθανόν να είναι μικρή. Πολλές φορές η ταχύτητα μιας βραδείας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως αυξάνεται από ένα καταλύτη και έτσι γίνεται δυνατή η χρησιμοποίηση της αντιδράσεως αυτής στην ογκομετρική ανάλυση. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε ιοντικά συστήματα είναι κατά κανόνα ταχείες, γι' αυτό σε τέτοια συστήματα εφαρμόζεται η τεχνική της άμεσης ογκομετρήσεως. Αντίθετα, κατά τον προσδιορισμό των περισσότερων οργανικών ενώσεων, επειδή οι αντιδράσεις αυτές είναι συνήθως βραδείες, εφαρμόζεται η τεχνική της οπισθοογκομετρήσεως, δηλαδή προστίθεται γνωστή περίσσεια οξειδωτικού ή αναγωγικού και μετά από κάποιο χρόνο, ογκομετρείται η πλεονάζουσα ποσότητα του αντιδραστήριου με πρότυπο διάλυμα άλλου αναγωγικού ή οξειδωτικού, αντίστοιχα.

8.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ

Τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά μιας οξειδοαναγωγικής ογκομετρήσεως μπορούν να συνοψισθούν στην καμπύλη ογκομετρήσεως, δηλαδή στη γραφική παράσταση του δυναμικού ηλεκτροδίου (E) του ογκομετρούμενου διαλύματος ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη. Αν και συνήθως αναφερόμαστε στο "δυναμικό ηλεκτροδίου ενός διαλύματος", στην πραγματικότητα πρόκειται για το δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου ως προς το πρότυπο (κανονικό) ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την κατασκευή της καμπύλης ογκομετρήσεως 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 $KMnO_4$.

Ο θεωρητικός υπολογισμός της καμπύλης ογκομετρήσεως έχει μεγάλη σπουδαιότητα, γιατί παρέχει τη δυνατότητα να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, να καθορισθούν οι αναγκαίες συνθήκες για μια επιτυχή ογκομέτρηση και να επιλεγθούν ο καταλληλότερος τιτλοδότης και δείκτης.

Ο υπολογισμός της καμπύλης ογκομετρήσεως γίνεται με την εξίσωση Nernst. Για τον υπολογισμό του δυναμικού ηλεκτροδίου, E , μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε το συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος της ογκομετρούμενης ουσίας, είτε το συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος του τιτλοδότη. Για την απλούστευση των υπολογισμών, πριν από το ισοδύναμο σημείο χρησιμοποιείται το οξειδοαναγωγικό ζεύγος της ογκομετρούμενης ουσίας και μετά από αυτό το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του τιτλοδότη.

⁵⁰ Η σταθερά ισορροπίας K μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως, που γίνεται σε ένα γαλβανικό στοιχείο, και η ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου υπό κανονικές συνθήκες, $E^{\circ}_{στοιχ}$, συνδέονται με τη σχέση $\log K = \frac{nFE^{\circ}_{στοιχ}}{2,303RT} = \frac{nE^{\circ}_{στοιχ}}{0,05916} = 16,903nE^{\circ}_{στοιχ}$ (στους $25^{\circ}C$) ή $K=10^{\frac{nE^{\circ}_{στοιχ}}{0,05916}}=10^{16,903nE^{\circ}_{στοιχ}}$. Αν ισχύει $nE^{\circ}_{στοιχ} > 0,5 V$, η αντίδραση είναι ποσοτική.

Παρακάτω δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμών της καμπύλης ογκομετρήσεως.

Παράδειγμα 8.1. α) Να κατασκευασθεί η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος Fe(II) 0,1000 N με πρότυπο διάλυμα Ce(IV) 0,1000 N. Τα δύο διαλύματα είναι 1,0 M ως προς H₂SO₄.

Λύση. α) Για ευκολία θεωρούμε ότι ο σίδηρος και το δημήτριο βρίσκονται στο διάλυμα ως απλά κατιόντα. Επειδή η ογκομέτρηση γίνεται σε διάλυμα H₂SO₄ 1,0 M, θα χρησιμοποιηθούν τυπικά δυναμικά.

Το δυναμικό ηλεκτροδίου του ογκομετρούμενου διαλύματος καθορίζεται από τη σύσταση του διαλύματος. Μετά την έναρξη της προσθήκης του τιτλοδότη στο ογκομετρούμενο διάλυμα, γίνεται η αντίδραση



και το διάλυμα περιέχει και τα τέσσερα ιόντα σε συγκεντρώσεις που εξαρτώνται από τις ποσότητες των αντιδρώντων και τη σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως. Μετά από κάθε προσθήκη τιτλοδότη στο ογκομετρούμενο διάλυμα αποκαθίσταται ισορροπία και τα δυναμικά των δύο ημιαντιδράσεων είναι ίσα, δηλαδή το διάλυμα χαρακτηρίζεται από ένα μόνο δυναμικό⁵¹:

$$E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{διαλύματος}}$$

Η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως (8.3.), στις συνθήκες του πειράματος, είναι ίση με

$$K = 10^{\frac{1,44 - 0,674}{0,05916}} = 8,9 \times 10^{12}$$

επομένως η αντίδραση (8.3.) είναι ποσοτική και κάθε ποσότητα Ce⁴⁺ που προστίθεται πριν από το ισοδύναμο σημείο αντιδρά ποσοτικά με στοιχειομετρικώς ισοδύναμη ποσότητα Fe²⁺.

Κάθε οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις περιοχές, με διαφορετική σύσταση η καθεμία από αυτές:

Περιοχή	Κύρια συστατικά	Σχόλια
Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη	Fe ²⁺	Δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός του δυναμικού
Πριν από το ισοδύναμο σημείο	Fe ²⁺ – Fe ³⁺ Ce ³⁺	Χρησιμοποιείται το ζεύγος Fe ³⁺ – Fe ²⁺
Στο ισοδύναμο σημείο	Fe ³⁺ , Ce ³⁺	Χρησιμοποιείται η εξίσωση του ισοδύναμου σημείου
Μετά το ισοδύναμο σημείο	Ce ³⁺ – Ce ⁴⁺ Fe ³⁺	Χρησιμοποιείται το ζεύγος Ce ⁴⁺ – Ce ³⁺

Στη συνέχεια δίνονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμού του δυναμικού E, για καθεμία από τις παραπάνω περιοχές της καμπύλης ογκομετρήσεως.

1. Αρχικά. Πριν από την προσθήκη τιτλοδότη, το διάλυμα δεν περιέχει ιόντα δημητρίου, ενώ περιέχει μικρή, αλλά άγνωστη συγκέντρωση Fe(III), εξαιτίας οξειδώσεως του Fe(II) από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Γι' αυτό δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός του αρχικού δυναμικού.

⁵¹ Το δυναμικό ηλεκτροδίου του διαλύματος μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά με μέτρηση της τάσεως ενός γαλβανικού στοιχείου, του οποίου το ένα ημιστοιχείο είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και το άλλο ημιστοιχείο είναι το διάλυμα που ογκομετρείται με το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο. Για την ογκομέτρηση Fe(II), το γαλβανικό στοιχείο παριστάνεται ως εξής:



και η τάση του στοιχείου δίνεται από τη σχέση $E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{διαλ}} - E_{\text{αναφ}}$. Εάν το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το πρότυπο (κανονικό) ηλεκτρόδιο υδρογόνου (KHY), η τάση του στοιχείου είναι το δυναμικό ηλεκτροδίου του διαλύματος.

2. Πριν από το ισοδύναμο σημείο. Μετά την έναρξη της ογκομετρήσεως και πριν από το ισοδύναμο σημείο γίνεται η αντίδραση ογκομετρήσεως, και επειδή η στοιχειομετρία της αντιδράσεως είναι 1:1 και η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μεγάλη κάθε mmol Ce(IV) οξειδώνει 1 mmol Fe(II). Για τον υπολογισμό του δυναμικού χρησιμοποιείται η εξίσωση Nernst, η οποία και μπορεί να εφαρμοσθεί για οποιοδήποτε, από τα δύο, οξειδοαναγωγικά ζεύγη. Προτιμάται η εξίσωση που αναφέρεται στην προσδιοριζόμενη ουσία, γιατί οι συγκεντρώσεις των ιόντων Fe(II), Fe(III) υπολογίζονται ευκολότερα, ενώ αν χρησιμοποιηθεί το ζεύγος του τιτλοδότη, για τον υπολογισμό της συγκεντρώσεως του Ce(IV) πρέπει να χρησιμοποιηθεί και η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας.

Επομένως για την ημιαντίδραση



το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{0'} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (8.5.)$$

Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} υπολογίζονται με σύγκριση της ποσότητας του τιτλοδότη που προστέθηκε και της αρχικής ποσότητας της ογκομετρούμενης ουσίας στο διάλυμα:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = \text{αρχικά mmol Fe}^{2+} - \text{προστεθέντα mmol Ce}^{4+}$$

$$\text{mmol Fe}^{3+} = \text{προστεθέντα mmol Ce}^{4+}$$

από τις οποίες προκύπτει ότι

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \text{mmol Fe}^{2+} / \text{ολικός όγκος (mL)}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \text{mmol Fe}^{3+} / \text{ολικός όγκος (mL)}$$

Επειδή η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως (8.3.) είναι πολύ μεγάλη ($8,9 \times 10^{12}$), η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι πρακτικώς ποσοτική, οπότε

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx C_{\text{Fe}^{2+}} \text{ και } [\text{Fe}^{3+}] \approx C_{\text{Fe}^{3+}}$$

Για παράδειγμα, μετά την προσθήκη 5,00 mL Ce(IV), έχουμε

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(25,00 + 5,00) \text{ mL}} - [\text{Ce}^{4+}] \approx \frac{0,500 \text{ mmol}}{30,00 \text{ mL}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(25,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) - (5,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}})}{30,00 \text{ mL}} + [\text{Ce}^{4+}] \approx \frac{2,00 \text{ mmol}}{30,00 \text{ mL}}$$

(η $[\text{Ce}^{4+}]$ είναι αμελητέα)

Με αντικατάσταση των τιμών αυτών, καθώς και του $E^{0'}$, στην εξίσωση (8.5.) προκύπτει

$$E = 0,674 - 0,05916 \log \frac{\frac{2,00 \text{ mmol}}{30,00 \text{ mL}}}{\frac{0,500 \text{ mmol}}{30,00 \text{ mL}}} = \mathbf{0,64 \text{ V}}$$

3. Στο ισοδύναμο σημείο. Οι εξισώσεις Nernst για τις ημιαντιδράσεις της προσδιοριζόμενης ουσίας και του τιτλοδότη είναι

$$E = E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (8.5.)$$

και

$$E = E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (8.6.)$$

Σε οποιοδήποτε σημείο της ογκομετρήσεως, εφόσον έχει αποκατασταθεί ισορροπία, ισχύει ότι

$$E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{διαλύματος}}$$

και εφόσον αναφερόμαστε στο ισοδύναμο σημείο θα είναι

$$E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{I.Σ.}}$$

Επομένως

$$E_{\text{I.Σ.}} = E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (8.5.α)$$

και

$$E_{\text{I.Σ.}} = E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (8.6.α)$$

Προσθέτοντας τις εξισώσεις (8.5.α) και (8.6.α) προκύπτει η σχέση

$$2E_{\text{I.Σ.}} = E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]} \quad (8.7.)$$

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως θα έχει προστεθεί ποσότητα τιτλοδότη, στοιχειομετρικώς ισοδύναμη με την ογκομετρούμενη ουσία. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη και τη στοιχειομετρία της αντιδράσεως (8.3.) έχουμε

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \text{ και } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

οπότε ο λογαριθμικός όρος της εξισώσεως (8.7.) γίνεται ίσος με τη μονάδα και το $E_{\text{I.Σ.}}$ δίνεται από τη σχέση

$$E_{\text{I.Σ.}} = \frac{E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}}{2} = \frac{0,674 + 1,44}{2} = \mathbf{1,06 \text{ V}}$$

Το δυναμικό $E_{\text{I.Σ.}}$ στην περίπτωση αυτή είναι ανεξάρτητο από τις συγκεντρώσεις του δημητρίου και του σιδήρου.

4. Μετά το ισοδύναμο σημείο. Στην περιοχή αυτή, οι μοριακότητες των ιόντων Ce^{4+} , Ce^{3+} και Fe^{3+} υπολογίζονται άμεσα με βάση τη στοιχειομετρία της αντιδράσεως (8.3.), αλλά για τον υπολογισμό της

μοριακότητας του Fe^{2+} πρέπει να χρησιμοποιηθεί και η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας. Για το λόγο αυτό, προτιμάται η χρησιμοποίηση της εξίσωσης (8.6.). Για παράδειγμα, μετά την προσθήκη 25,10 mL Ce(IV), έχουμε

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(25,00 + 25,10)\text{mL}} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2,500 \text{ mmol}}{50,10 \text{ mL}}$$

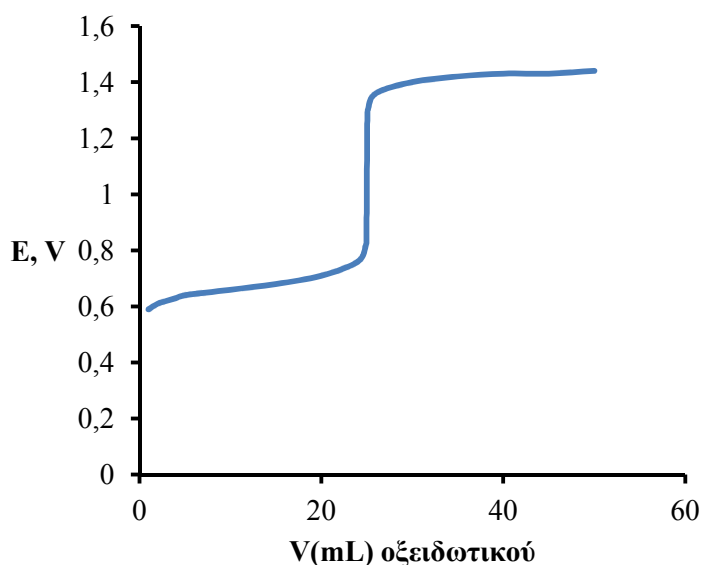
$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(25,10 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}) - (25,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}})}{50,10 \text{ mL}} + [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{0,0100 \text{ mmol}}{50,10 \text{ mL}}$$

(η $[\text{Fe}^{2+}]$ είναι αμελητέα)

Με αντικατάσταση των τιμών αυτών, καθώς και του E° , στην εξίσωση (8.6.) προκύπτει

$$E = 1,44 - 0,05916 \log \frac{\frac{2,500 \text{ mmol}}{50,10 \text{ mL}}}{\frac{0,0100 \text{ mmol}}{50,10 \text{ mL}}} = 1,30 \text{ V}$$

Στο **Σχήμα 8.1.** δίνεται η αντίστοιχη καμπύλη ογκομετρήσεως. Το γενικό σχήμα της καμπύλης αυτής μοιάζει με το αντίστοιχο σχήμα των καμπυλών ογκομετρήσεως κατά τις ογκομετρήσεις εξουδετερώσεως, καθιζήσεως και σχηματισμού συμπλόκων, όπου στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου παρατηρείται απότομη μεταβολή της μετρούμενης παραμέτρου.



Σχήμα 8.1. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 25,00 mL Fe(II) 0,1000 N με Ce(IV) 0,1000.

Παράδειγμα 8.2. Να υπολογισθεί το δυναμικό του συστήματος στο ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος 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

$$E_{\text{I.}\Sigma} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (8.5.a)$$

$$E_{\text{I.}\Sigma} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad (8.10.)$$

Προκειμένου να προσθέσουμε τους λογαριθμικούς όρους των δύο παραπάνω εξισώσεων, πολλαπλασιάζουμε την εξίσωση (8.10.) επί 6 και προσθέτουμε το γινόμενο στην εξίσωση (8.5.a), οπότε προκύπτει

$$7E_{\text{I.}\Sigma} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad (8.11.)$$

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρικής, λόγω της στοιχειομετρίας της αντιδράσεως (8.8.), έχουμε $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = \frac{6}{1}$ και $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{6}{2}$. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (8.11.) έχουμε

$$E_{\text{I.}\Sigma} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0}{7} - \frac{0,05916}{7} \log \frac{2[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}} \quad (8.12.)$$

Το δυναμικό $E_{\text{I.}\Sigma}$ δεν μπορεί να υπολογισθεί με βάση την εξίσωση (8.12), γιατί η τιμή του όρου $[\text{Cr}^{3+}]$ δεν είναι γνωστή (εκτός αν είναι γνωστή η αρχική $[\text{Fe}^{2+}]$ και η συγκέντρωση του τιτλοδότη, οπότε υπολογίζεται και η $[\text{Cr}^{3+}]$).

8.2.1. Παράγοντες που επιδρούν στη μορφή της καμπύλης ογκομετρικής

Το γενικό σχήμα της καμπύλης ογκομετρικής μιας οξειδοαναγωγικής ογκομετρικής μοιάζει με εκείνο των ογκομετρικών εξουδετερώσεως, καθιζήσεως και συμπλοκοποιήσεως, όπου το ισοδύναμο σημείο χαρακτηρίζεται από απότομη μεταβολή μιας παραμέτρου. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων και ο βαθμός αποπερατώσεως της αντιδράσεως αποτελούν τους πρωταρχικούς παράγοντες, που επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης ογκομετρικής στην περίπτωση των ογκομετρικών εξουδετερώσεως, καθιζήσεως και σχηματισμού συμπλόκων⁵².

8.3. ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ

Ο καθορισμός του τελικού σημείου μιας οξειδοαναγωγικής ογκομετρικής επιτυγχάνεται με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται και στα άλλα είδη ογκομετρικών, δηλαδή, είτε οπτικά με δείκτες, είτε γραφικά από την καμπύλη ογκομετρικής, η οποία λαμβάνεται συνήθως ποτενσιομετρικά (γραφική παράσταση δυναμικού

⁵² Θ. Π. Χατζηγιάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση* Αθήνα, σελ. 231-235.

ηλεκτροδίου ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη).

Οι δείκτες, που συνήθως 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. Παρακάτω εξετάζονται και τα δύο είδη δεικτών.

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.

Εάν θεωρήσουμε ένα οξειδοαναγωγικό δείκτη Δ, ο οποίος υφίσταται υπό την οξειδωμένη μορφή ($\Delta_{οξ}$) και την ανηγμένη μορφή ($\Delta_{αν}$), που βρίσκονται σε ισορροπία σύμφωνα με τη σχέση



το παρατηρούμενο χρώμα του δείκτη εξαρτάται από το λόγο των συγκεντρώσεων των δύο μορφών του δείκτη και ο λόγος αυτός είναι συνάρτηση του δυναμικού ηλεκτροδίου του διαλύματος, όπως καθορίζεται από την εξίσωση Nernst

$$E = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\Delta_{αν}]}{[\Delta_{οξ}]} \quad (8.14.)$$

Κατά κανόνα, για το ανθρώπινο μάτι ισχύει ότι, όταν $\frac{[\Delta_{αν}]}{[\Delta_{οξ}]} \leq \frac{1}{10}$ παρατηρείται το χρώμα της οξειδωμένης μορφής ($\Delta_{οξ}$) και όταν $\frac{[\Delta_{αν}]}{[\Delta_{οξ}]} \geq \frac{10}{1}$ παρατηρείται το χρώμα της ανηγμένης μορφής ($\Delta_{αν}$). Με αντικατάσταση των τιμών αυτών στην εξίσωση (8.14.) υπολογίζεται η μεταβολή δυναμικού, που απαιτείται για να αλλάξει το χρώμα του δείκτη:

$$E = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{10} = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} + \frac{0,05916}{n}$$

$$E = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{10}{1} = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι, για να είναι σαφής ο διαχωρισμός των χρωμάτων των δύο μορφών του δείκτη, πρέπει

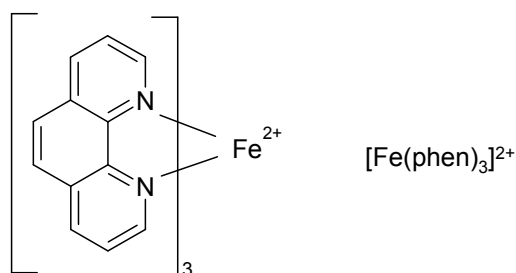
$$\Delta E_{\text{αλλαγή χρώματος}} = E_{\Delta_{οξ}, \Delta_{αν}}^{\circ} \pm \frac{0,05916}{n} = 2 \times \frac{0,05916}{n} \quad (8.15.)$$

Από τη σχέση αυτή συνάγεται ότι, γενικά, η αλλαγή του χρώματος ενός οξειδοαναγωγικού δείκτη είναι ορατή στο ανθρώπινο μάτι όταν ο τιτλοδότης προκαλέσει μεταβολή στο δυναμικό του συστήματος κατά $2 \times \frac{0,05916}{n}$ V. Επομένως, για δείκτη με μεταβολή $1e^{-}$ απαιτείται μεταβολή του δυναμικού κατά 0,118 V, ώστε να προκληθεί ορατή μεταβολή του χρώματος. Για πολλούς δείκτες είναι $n = 2$, οπότε η απαιτούμενη μεταβολή δυναμικού είναι τουλάχιστον 0,059 V.

Η εξίσωση (8.15.) προϋποθέτει, ότι οι δύο μορφές του δείκτη έχουν την ίδια ένταση χρώματος και το ανθρώπινο μάτι παρουσιάζει την ίδια ευαισθησία και για τις δύο μορφές. Στην πράξη, αυτό δεν συμβαίνει

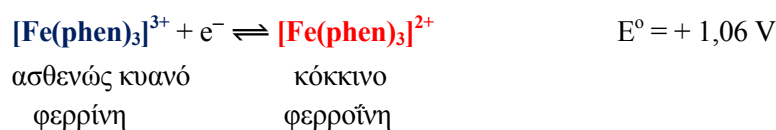
πάντοτε, γι' αυτό η περιοχή δυναμικού στην οποία αλλάζει το χρώμα του δείκτη είναι κάπως διαφορετική από αυτή που υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (8.15.)⁵³. Επιπλέον, όταν τα ιόντα H⁺ συμμετέχουν στην ημιαντίδραση αναγωγής του δείκτη, η περιοχή δυναμικού στην οποία αλλάζει το χρώμα του δείκτη εξαρτάται και από το pH του διαλύματος.

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):



Η σύνδεση της 1,10-φαινανθρολίνης με το Fe(II) γίνεται μέσω των ατόμων αζώτου, που διαθέτουν ένα αδέσμευτο ζεύγος ηλεκτρονίων το καθένα.

Η αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση του σύμπλοκου ιόντος δίνεται από την εξίσωση



Επειδή το κυανό χρώμα της οξειδωμένης μορφής είναι πολύ ασθενές, υπερκαλύπτεται εύκολα από το κόκκινο χρώμα της ανηγμένης μορφής, αρκεί δε μόνο 10% του δείκτη να βρίσκεται υπό την ανηγμένη μορφή, για να χρωματισθεί το διάλυμα κόκκινο. Ως εκ τούτου, το δυναμικό μεταπτώσεως του δείκτη είναι περίπου 1,11 V σε 1 M H₂SO₄.

Η φερροΐνη πληροί σχεδόν όλους τους όρους που πρέπει να πληροί ένας ιδανικός οξειδοαναγωγικός δείκτης. Τα διαλύματά της παρασκευάζονται εύκολα, η ενδεικτική αντίδραση είναι γρήγορη και αντιστρεπτή και η αλλαγή του χρώματος είναι πολύ απότομη (αποσυντίθεται όμως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60° C). Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα έχουν οδηγήσει στην παρασκευή και μελέτη πληθώρας υποκατεστημένων φαινανθρολινών και παρομοίων ενώσεων, που χρησιμοποιούνται ως οξειδοαναγωγικοί δείκτες.

Επιλογή οξειδοαναγωγικού δείκτη

Για να χρησιμοποιηθεί μία ένωση ως 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 της ογκομετρήσεως.

2. Η χρωματική αλλαγή πρέπει να είναι απότομη. Γι' αυτό, πρέπει η οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση του δείκτη να είναι αντιστρεπτή, ο δείκτης να είναι σταθερός στο ογκομετρούμενο διάλυμα και να μη συμβαίνουν δευτερεύουσες αντιδράσεις.

3. Το δυναμικό μεταπτώσεως του δείκτη, δηλαδή το δυναμικό στο οποίο συνυπάρχουν οι δύο μορφές του

⁵³ Στο παράρτημα Γ παρέχονται οι οξειδοαναγωγικοί δείκτες, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση, τα κανονικά δυναμικά τους και τα χρώματα της οξειδωμένης και ανηγμένης μορφής τους.

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.

Επιπλέον, για να είναι ένας οξειδοαναγωγικός δείκτης κατάλληλος για μία συγκεκριμένη ογκομέτρηση, πρέπει να μην αντιδρά με το πρότυπο διάλυμα σχεδόν μέχρι το ισοδύναμο σημείο, γιατί διαφορετικά το τελικό σημείο μπορεί να είναι πρόωρο και διάχυτο. Πρέπει όμως ο δείκτης να έχει μεγάλη τάση για αντίδραση με το πρότυπο διάλυμα, ώστε μία πολύ μικρή περίσσεια αυτού μετά το ισοδύναμο σημείο να είναι επαρκής για να προκαλέσει ορατή αλλαγή του χρώματος. Ακόμη, το δυναμικό μεταπτώσεως του δείκτη πρέπει να βρίσκεται κοντά στην τιμή του δυναμικού του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο. Είναι προφανές, ότι η επιλογή του δείκτη περιορίζεται τόσο περισσότερο όσο μικρότερη είναι η μεταβολή του δυναμικού στην περιοχή του ισοδυναμίου σημείου.

Ειδικοί δείκτες. Η δράση ενός ειδικού δείκτη εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας ή του τιτλοδότη παρά από το δυναμικό του διαλύματος. Γι' αυτό, οι ειδικοί δείκτες επιλέγονται με βάση τη χημική συμπεριφορά τους έναντι κάποιου συγκεκριμένου τιτλοδότη ή συγκεκριμένης προσδιοριζόμενης ουσίας.

Το άμυλο είναι ο συνηθέστερος ειδικός δείκτης⁵⁴. Σχηματίζει σύμπλοκα έντονου κυανού χρώματος με το I₂, αλλά όχι με τα ιόντα Γ. Χρησιμοποιείται σε άμεσες ογκομετρήσεις, όπου το I₂ αποτελεί τον τιτλοδότη και σε ογκομετρήσεις αντικαταστάσεως, όπου το I₂ αντικαθιστά την προσδιοριζόμενη ουσία.

Τα διαλύματα του αμύλου είναι ασταθή, αποσυντίθενται από διάφορους μικροοργανισμούς, και ένα από τα προϊόντα της βιοαποσυνθέσεώς του είναι η γλυκόζη, που έχει αναγωγικές ιδιότητες. Γι' αυτό, διαλύματα αμύλου που έχουν παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα και περιέχουν γλυκόζη, μπορεί να προκαλέσουν σημαντικό σφάλμα ογκομετρήσεως. Το σφάλμα αυτό αποφεύγεται με τη χρησιμοποίηση πρόσφατων διαλυμάτων αμύλου.

Άλλος ειδικός δείκτης είναι 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 Fe³⁺ στο ισοδύναμο σημείο.

Ορισμένες φορές, ο ίδιος ο τιτλοδότης μπορεί να χρησιμεύσει ως δείκτης. Για παράδειγμα, το διάλυμα KMnO₄ έχει έντονο ερυθροϊώδες χρώμα, ενώ το προϊόν αναγωγής του σε όξινο διάλυμα (Mn²⁺) και αραιά διαλύματα είναι σχεδόν άχρωμο. Έτσι, μικρή περίσσεια αντιδραστήριου, αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, χρωματίζει το διάλυμα ρόδινο και με τον τρόπο αυτό καθορίζεται το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως.

8.4. ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ

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 Fe(II), τα αρσενικόδη, τα οξαλικά και τα ιόντα S₂O₃²⁻ (σε συνδυασμό με ιόντα [I₃]⁻).

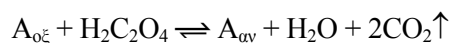
Ανάλογα με το πρότυπο διάλυμα που χρησιμοποιείται, η οξειδοαναγωγική ογκομετρική μέθοδος χαρακτηρίζεται ως μαγγανιομετρία, χρωμιομετρία, δημητριομετρία, ιωδιομετρία κλπ.

Ορισμένα από τα παραπάνω αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται ως τιτλοδότες σε οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις, δεν είναι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, οπότε απαιτείται τιτλοδότηση των διαλυμάτων τους. Οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση διαλυμάτων οξειδωτικών,

⁵⁴ Το άμυλο είναι ένα πολυμερές και αποτελείται από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη σε αναλογίες που εξαρτώνται από την προέλευση του αμύλου. Η δραστική ομάδα του αμύλου είναι η αμυλόζη, που είναι ένα πολυμερές του σακχάρου α-D-γλυκόζη. Έχει σχήμα σπειροειδούς έλικας στον οποίο ενώνονται αλυσίδες μορίων I₂ με ιόντα Γ. Στην πιθανή αυτή δομή οφείλεται το χαρακτηριστικό χρώμα των συμπλόκων αμυλόζης - I₂ - Γ.

είναι το οξείδιο του αρσενικού (III) (ή τριοξείδιο του αρσενικού⁵⁵) και το οξαλικό νάτριο. Το As_2O_3 χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση διαλυμάτων $KMnO_4$, $Ce(IV)$ και $[I_3]^-$.

Το $Na_2C_2O_4$ χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση διαλυμάτων $KMnO_4$ και $Ce(IV)$. Διαλύεται σε όξινα διαλύματα σχηματίζοντας οξαλικό οξύ, $H_2C_2O_4$, που είναι αρκετά σταθερό. Η αντίδραση μεταξύ ενός οξειδωτικού και του $H_2C_2O_4$ δίνεται από την εξίσωση



Για την τιτλοδότηση διαλυμάτων οξειδωτικών ουσιών χρησιμοποιείται επίσης διάλυμα $Fe(II)$, που παρασκευάζεται από τη διάλυση μεταλλικού Fe σε οξύ. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται το $Na_2S_2O_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (άλας του Mohr) και το KI .

8.5. ΜΑΓΓΑΝΙΟΜΕΤΡΙΑ

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ένα από τα παλαιότερα σε χρήση οξειδωτικά μέσα. Αποτελεί, ακόμη και σήμερα, το κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό για την ογκομέτρηση αναγωγικών ουσιών, επειδή είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και χρησιμεύει συγχρόνως και ως δείκτης, γιατί μικρή περίσσειά του, μετά το ισοδύναμο σημείο, χρωματίζει το διάλυμα ρόδινο. Μόνο σε περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων $KMnO_4$, ο καθορισμός του τελικού σημείου γίνεται με οξειδοαναγωγικούς δείκτες, π.χ. με τη φερροΐνη ή με το διφαινυλαμινοσουλφονικό νάτριο. Σε περιπτώσεις διαλυμάτων με έντονο χρώμα, το τελικό σημείο βρίσκεται γραφικά από την καμπύλη ογκομετρήσεως, που λαμβάνεται συνήθως ποτενσιομετρικά ή φασματοφωτομετρικά.

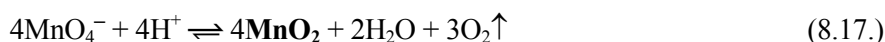
Κατά τη χρησιμοποίηση του $KMnO_4$ στην ογκομετρική ανάλυση πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

1. Παρόλο που το $KMnO_4$ του εμπορίου είναι υψηλού βαθμού καθαρότητας (μέχρι 99,6%), δεν είναι δυνατό να παρασκευασθεί με αυτό πρωτογενές πρότυπο διάλυμα με απλή ζύγιση, γιατί τα ουδέτερα διαλύματα $KMnO_4$ αποσυντίθενται (το $KMnO_4$ οξειδώνει το H_2O), σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση (8.16.), αν και ευνοείται θερμοδυναμικά, είναι βραδεία. Είναι όμως αυτοκαταλυτική, καταλυόμενη από το MnO_2 . Ακόμη όμως και απουσία MnO_2 στο στερεό $KMnO_4$, τα διαλύματά του αποσυντίθενται, γιατί ίχνη αναγωγικών οργανικών ουσιών, που βρίσκονται στο απεσταγμένο ή απιονισμένο ύδωρ, ανάγουν το MnO_4^- σε MnO_2 , το οποίο στη συνέχεια επιταχύνει την αποσύνθεση του υπερμαγγανικού καλίου⁵⁶.

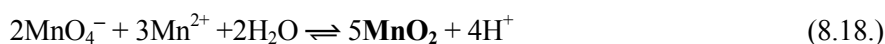
Όξινα διαλύματα $KMnO_4$ αποσυντίθενται ακόμη πιο εύκολα, σύμφωνα με την αντίδραση



Η αποσύνθεση διαλυμάτων $KMnO_4$ επιταχύνεται και από το φως, τη θερμότητα και τα ιόντα Mn^{2+} . Το $KMnO_4$ είναι ασταθές και παρουσία ιόντων Mn^{2+} (που αποτελεί και το κανονικό προϊόν αναγωγής των ιόντων MnO_4^- σε ισχυρά όξινο διάλυμα), λόγω της αντιδράσεως

⁵⁵ Το As_2O_3 χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση διαλυμάτων $KMnO_4$, $Ce(IV)$ και $[I_3]^-$. Διαλύεται σε διάλυμα $NaOH$, επειδή είναι δυσδιάλυτο στο ύδωρ, και το διάλυμα που προκύπτει οξινίζεται αμέσως για να αποφευχθεί οξείδωση των αρσενικωδών ιόντων, που θα έχουν παραχθεί, από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

⁵⁶ Γι' αυτό, όταν παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου με αραιώση πυκνού διαλύματος, πρέπει να χρησιμοποιείται ύδωρ που έχει επαναποσταχθεί από αλκαλικό διάλυμα $KMnO_4$, δηλαδή απαλλαγμένο από οργανικές ουσίες.



Η αντίδραση (8.18.) έχει πολύ μεγάλη σταθερά ισορροπίας ($K = 10^{47}$), αλλά η ταχύτητά της είναι πολύ μικρή, με συνέπεια να μη μεταβάλλεται η συγκέντρωση του διαλύματος KMnO_4 εξαιτίας αυτής σε διάστημα ολίγων ημερών.

Λόγω της αστάθειάς τους, τα διαλύματα KMnO_4 ζέονται πριν από την τιτλοδότησή τους, ώστε να επιταχυνθεί η οξείδωση των αναγωγικών ουσιών που υπάρχουν στο ύδωρ, αφήνονται σε ηρεμία για μερικές ημέρες, για να κατακαθίσει το MnO_2 , διηθούνται με αδρανή ηθμό, που δεν μπορεί να οξειδωθεί, π.χ. με υαλοβάμβακα ή υάλινο ηθμό με πορώδη πυθμένα⁵⁷, τιτλοδοτούνται και φυλάσσονται μέσα σε σκουρόχρωμες υάλινες φιάλες. Διάλυμα KMnO_4 0,02 M (δηλαδή 0,1 N για $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), που έχει παρασκευασθεί και φυλαχθεί με αυτό τον τρόπο, οπότε ελαχιστοποιείται η επίδραση όλων των παραγόντων που συντελούν στην αποσύνθεσή του, είναι σταθερό για αρκετές εβδομάδες. Όμως, επειδή είναι δύσκολη η διαπίστωση του σχηματισμού MnO_2 , συνιστάται η κατά καιρούς επαναδιήθηση και επανατιτλοδότηση πρότυπου διαλύματος KMnO_4 .

2. Υπό ορισμένες συνθήκες, τα ιόντα MnO_4^- οξειδώνουν τα ιόντα Cl^- προς Cl_2 , γι' αυτό επιβάλλεται η λήψη ειδικών μέτρων. Το πρόβλημα της οξειδώσεως των ιόντων Cl^- προκύπτει κυρίως κατά τον προσδιορισμό σιδήρου σε ορυκτά, γιατί αυτά συνήθως διαλυτοποιούνται με υδροχλωρικό οξύ.

3. Ανάλογα με τις συνθήκες και ιδίως την οξύτητα του διαλύματος, τα ιόντα MnO_4^- είναι δυνατό να αναχθούν προς διάφορα προϊόντα, σύμφωνα με τις παρακάτω ημιαντιδράσεις αναγωγής:

Σε ισχυρώς όξινα διαλύματα ($[\text{H}^+] > 0,5 \text{ M}$):



Σε ασθενώς όξινα, ουδέτερα και ασθενώς αλκαλικά διαλύματα (pH 2 - 12):



Σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα ($[\text{OH}^-] \approx 1 \text{ M}$):



Οι ογκομετρήσεις με KMnO_4 γίνονται συνήθως σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον⁵⁸. Οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, που χρησιμοποιούνται συνήθως για την τιτλοδότηση των διαλυμάτων KMnO_4 , είναι το $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, το As_2O_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 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, του οποίου βασικά πλεονεκτήματα είναι ο πολύ υψηλός βαθμός καθαρότητας (> 99,9%), η σταθερότητα κατά την ξήρανση και το ότι δεν είναι υγροσκοπικό.

⁵⁷ Η χρήση χάρτινου ηθμού δεν ενδείκνυται, γιατί οι οργανικές ουσίες του χάρτη μπορεί να προκαλέσουν αναγωγή του KMnO_4 .

⁵⁸ Ορισμένα ιόντα, π.χ. CN^- , S^{2-} , Mn^{2+} , ογκομετρούνται σε ασθενώς όξινο, ουδέτερο ή ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον (pH 5 - 9), οπότε τα ιόντα κυανίου οξειδώνονται σε κυανικά ιόντα, τα θειούχα και τα θειοθειικά ιόντα σε θειικά και τα ιόντα μαγγανίου σε διοξειδίο του μαγγανίου. Σε ισχυρώς αλκαλικό περιβάλλον ογκομετρούνται ορισμένες οργανικές ενώσεις.

Παράδειγμα 8.3. 0,1680 g δείγματος που περιέχει $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaHC_2O_4 και αδρανείς ύλες διαλύονται σε νερό, το διάλυμα οξινίζεται και ογκομετρείται με 24,39 mL διαλύματος KMnO_4 0,1025 N. Κατά τον προσδιορισμό του NaHC_2O_4 σε διπλάσια ποσότητα δείγματος καταναλώνονται 14,94 mL διαλύματος NaOH 0,1004 N, παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και NaHC_2O_4

Λύση. Επειδή η ογκομέτρηση με KMnO_4 γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα με τις δύο αναγωγικές ουσίες είναι η παρακάτω:



Έστω ότι υπάρχουν x mmol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ και y mmol NaHC_2O_4 στα 168,0 mg δείγματος. Ισχύει ότι

$$x \text{ mmol} \times 2 \frac{\text{meq}}{\text{mmol}} + y \text{ mmol} \times 2 \frac{\text{meq}}{\text{mmol}} = 24,39 \text{ mL} \times 0,1025 \frac{\text{meq}}{\text{mL}}$$

από την οποία προκύπτει ότι $x+y=1,25$.

Κατά την ογκομέτρηση NaHC_2O_4 σε διπλάσια ποσότητα δείγματος (άρα περιέχει 2y mmol) ισχύει

$$2y \text{ mmol} \times 1 \frac{\text{meq}}{\text{mmol}} = 14,94 \text{ mL} \times 0,1004 \frac{\text{meq}}{\text{mL}}$$

από την οποία προκύπτει ότι $y=0,75$ mmol και $x=0,50$ mmol.

Συνεπώς

$$\% \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{0,50 \text{ mmol} \times 134,00 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{168,0 \text{ mg}} \times 100 = \mathbf{39,88\%}$$

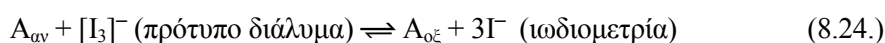
$$\% \text{NaHC}_2\text{O}_4 = \frac{0,75 \text{ mmol} \times 112,00 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{168,0 \text{ mg}} \times 100 = \mathbf{50,00\%}$$

8.6. ΙΩΔΙΟΜΕΤΡΙΑ - ΙΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής του ιωδίου είναι



Παρ' όλο που η οξειδωτική ισχύς του ιωδίου είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των ιόντων MnO_4^- , το ιώδιο χρησιμοποιείται ευρέως σε οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις. Η ευρεία χρήση του ιωδίου οφείλεται στην τιμή του κανονικού δυναμικού αναγωγής του ζεύγους $\text{I}_2 - \text{I}^-$, η οποία βρίσκεται περίπου στο μέσον του πίνακα των κανονικών δυναμικών αναγωγής, και επιτρέπει αφενός μεν τον άμεσο προσδιορισμό αναγωγικών με πρότυπο διάλυμα ιωδίου (ιωδιομετρία), και αφετέρου τον έμμεσο προσδιορισμό οξειδωτικών, τα οποία αντιδρούν με περίσσεια ιόντων I^- , οπότε παράγεται ιώδιο, χημικώς ισοδύναμο με το οξειδωτικό, το οποίο και ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα αναγωγικού, συνήθως πρότυπο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ιωδομετρία), δηλαδή



Το ιώδιο διαλύεται λίγο στο ύδωρ ($1,3 \times 10^{-3}$ M στους 25° C), διαλύεται όμως άφθονα σε υδατικά διαλύματα ιόντων Γ , π.χ. διαλύματα KI, λόγω σχηματισμού των ιόντων τριωιδίου, $[I_3^-]$:



Εφόσον το ιώδιο σε αυτά τα διαλύματα βρίσκεται σχεδόν ποσοτικά με τη μορφή $[I_3]^-$, είναι πιο σωστό να αναφερόμαστε σε διαλύματα τριωιδίου⁵⁹.

Τα διαλύματα ιωδίου είναι ασταθή, λόγω της πτητικότητας του ιωδίου και της οξειδώσεως των ιόντων Γ από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση είναι βραδεία σε ουδέτερο διάλυμα, επιταχύνεται όμως με αύξηση της οξύτητας και της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η αντίδραση καταλύεται από ίχνη βαρέων μετάλλων, π.χ. ιόντα Cu^{2+} , από NO_2^- , οξείδια του αζώτου και από ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος. Η οξείδωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μοριακότητας του διαλύματος. Το ιώδιο προσβάλλει το καουτσούκ και το φελλό, καθώς και πολλές άλλες οργανικές ενώσεις. Για τους λόγους αυτούς, τα διαλύματα ιωδίου φυλάσσονται σε σκουρόχρωμες υάλινες φιάλες και αποφεύγεται η επαφή των διαλυμάτων με αιωρούμενα σωματίδια και ατμούς οργανικών ενώσεων.

Σε αλκαλικά διαλύματα, το ιώδιο αντιδρά με τα ιόντα OH^- και υφίσταται αυτοοξειδοαναγωγή. Σε pH 7 – 9, τα κύρια προϊόντα είναι τα υποϊωδιώδη ιόντα και τα ιόντα ιωδίου, ενώ σε pH > 9 η αυτοοξειδοαναγωγή οδηγεί σε σχηματισμό ιωδικών ιόντων:



Η μετατροπή του I_2 σε IO^- δεν μεταβάλλει τη στοιχειομετρία της αντιδράσεως ογκομετρήσεως, γιατί και οι δύο ουσίες είναι οξειδωτικά, που προσλαμβάνουν δύο ηλεκτρόνια ανά μόριο ή ιόν:



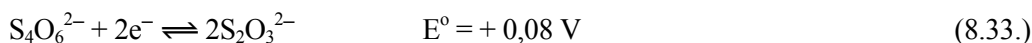
Επιπλέον, ισομοριακό διάλυμα $IO^- + \Gamma$ αντιδρά γρήγορα και ποσοτικά με πολλά αναγωγικά. Υπάρχουν μάλιστα ορισμένες αντιδράσεις με ιώδιο, που πραγματοποιούνται σε ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον, όπου το μεγαλύτερο μέρος του ιωδίου βρίσκεται υπό μορφή ιόντων IO^- . Αντίθετα, τα ιόντα IO_3^- δεν αντιδρούν γρήγορα με πολλά αναγωγικά μέσα, και γι' αυτό δεν μπορούν να υποκαταστήσουν το I_2 .

Διαλύματα ιόντων Γ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την άμεση ογκομέτρηση οξειδωτικών, γιατί το έντονο χρώμα του προϊόντος εμποδίζει την οπτική παρατήρηση του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως.

⁵⁹ Μερικές φορές όμως, γράφουμε στις εξισώσεις I_2 , αν και αναφερόμαστε σε διαλύματα τριωιδίου, για ευκολότερη ισοστάθμιση των εξισώσεων των αντιδράσεων και κατανόηση των στοιχειομετρικών σχέσεων. Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής του $[I_3]^-$ είναι $[I_3]^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\Gamma$ ($E^\circ = +0,536 \text{ V}$).

Επιπλέον, τα διαλύματα ιόντων Γ είναι πολύ ασταθή λόγω οξειδώσεως από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Είναι δυνατή όμως η χρησιμοποίηση των διαλυμάτων ιόντων Γ στον έμμεσο προσδιορισμό οξειδωτικών. Για το σκοπό αυτό, προστίθεται στο διάλυμα του οξειδωτικού περίσσεια ΚΙ και ογκομετρείται το παραγόμενο I₂ με πρότυπο διάλυμα Na₂S₂O₃, ένα από τα λίγα αναγωγικά που δεν οξειδώνεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

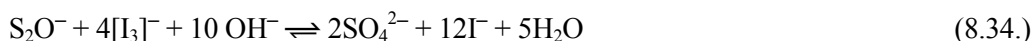
Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής των τετραθειονικών ιόντων είναι



Η οξείδωση των θειοθειικών ιόντων σε τετραθειονικά ιόντα από το ιώδιο γίνεται ποσοτικά σε ασθενώς όξινα, ουδέτερα ή ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα, σύμφωνα με την αντίδραση



Αξίζει να σημειωθεί ότι η στοιχειομετρική αναλογία ιόντων S₂O₃²⁻ προς ηλεκτρόνια είναι 1:1, οπότε το γραμμοϊσοδύναμο του S₂O₃²⁻ ταυτίζεται με το mol του. Η στοιχειομετρία της αντιδράσεως μεταβάλλεται τόσο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα, λόγω οξειδώσεως των ιόντων S₂O₃²⁻ και σε SO₄²⁻, σύμφωνα με την αντίδραση



όσο και σε ισχυρώς όξινα διαλύματα, λόγω διασπάσεως των ιόντων S₂O₃²⁻, σύμφωνα με τη βραδεία αντίδραση



Επειδή η αντίδραση (8.26.) είναι πολύ πιο γρήγορη από την αντίδραση (8.35.), είναι δυνατή η ογκομέτρηση του ιωδίου και σε ισχυρώς όξινα διαλύματα (3-4 N σε οξύ), αρκεί το διάλυμα S₂O₃²⁻ να προστίθεται βραδέως και να αναδεύεται ισχυρώς, ώστε να αποφεύγεται μεγάλη τοπική περίσσεια ιόντων S₂O₃²⁻.

Η αντίδραση διασπάσεως των θειοθειικών ιόντων επιταχύνεται παρουσία μικροοργανισμών, ιόντων Cu²⁺ και ηλιακού φωτός. Γι' αυτό τα διαλύματα θειοθειικών ιόντων πρέπει να επανατιτλοδοτούνται κατά διαστήματα. Η κυριότερη όμως αιτία αποσυνθέσεως των θειοθειικών ιόντων είναι η παρουσία βακτηρίων, που μεταβολίζουν τα ιόντα S₂O₃²⁻ σε ιόντα SO₃²⁻ και SO₄²⁻, αλλά και σε στοιχειακό θείο. Για να ελαχιστοποιηθεί το πρόβλημα αυτό, τα διαλύματα των θειοθειικών ιόντων παρασκευάζονται υπό συνθήκες αποστείρωσεως.

Διαλύματα θειοθειικών ιόντων συνήθως παρασκευάζονται από θειοθειικό νάτριο, Na₂S₂O₃·5H₂O, το οποίο όμως υπό συνθήκες συνθήκες δεν είναι πρωτογενής πρότυπη ουσία. Τα διαλύματα αυτά πρέπει να παρασκευάζονται με ύδωρ απαλλαγμένο από ιόντα βαρέων μετάλλων, ώστε να αποφευχθεί η καταλυτική οξείδωση των θειοθειικών ιόντων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Χρησιμοποιείται ύδωρ, που έχει βρασθεί και ψυχθεί πρόσφατα, ώστε να αποφευχθεί η βακτηριακή αποσύνθεση του διαλύματος και προστίθεται στο διάλυμα ένα συντηρητικό, όπως για παράδειγμα HgI₂, Na₂CO₃, CHCl₃, C₆H₅COONa. Με το βρασμό του ύδατος εκδιώκεται και το διαλυμένο στο ύδωρ CO₂, που υποβοηθά τη διάσπαση των S₂O₃²⁻ σε στοιχειακό θείο.

Τα διαλύματα θειοθειικών ιόντων τιτλοδοτούνται είτε ιωδιομετρικά με στερεό I₂ ή πρότυπο διάλυμα ιωδίου, είτε συνήθως ιωδομετρικά με διάφορες πρωτογενείς πρότυπες οξειδωτικές ουσίες όπως π.χ. KIO₃.

Το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως χαρακτηρίζεται στις μεν ιωδιομετρικές μεθόδους από την πρώτη μόνιμη εμφάνιση ελεύθερου ιωδίου, ενώ στις ιωδομετρικές από την εξαφάνιση του ογκομετρούμενου ιωδίου. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, ο καθορισμός του τελικού σημείου βασίζεται στην ανίχνευση του ιωδίου, η οποία συνήθως γίνεται με μία από τις παρακάτω τρεις μεθόδους:

1. Από το χρώμα του ιωδίου σε υδατικά διαλύματα. Το κίτρινο χρώμα πολύ αραιού διαλύματος ιωδίου (5

$\times 10^{-6}$ M) είναι αρκετά έντονο, ώστε να επιτρέπει την ανίχνευσή του. Ο τρόπος αυτός προϋποθέτει ότι το διάλυμα της προσδιοριζόμενης ουσίας θα είναι άχρωμο. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή υστερεί έναντι των άλλων δύο τεχνικών, που περιγράφονται στη συνέχεια, ως προς την ευαισθησία.

2. Από το χρώμα του ιωδίου με διάλυμα αμύλου. Το ιώδιο σχηματίζει με ίχνη αμύλου σύμπλοκο με έντονο κυανό χρώμα (σύμπλοκο προσροφήσεως αμυλόζης - I_2 - I^- , υποκεφάλαιο 8.3.). Η αντίδραση είναι μία από τις πιο ευαίσθητες της Αναλυτικής Χημείας και επιτρέπει την ανίχνευση ιωδίου, ακόμη και σε συγκεντρώσεις 1×10^{-7} M, υπό την προϋπόθεση ότι $[I^-] > 1 \times 10^{-4}$ M. Επειδή το κυανό χρώμα καταστρέφεται σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ογκομετρήσεις με δείκτη άμυλο πρέπει να γίνονται εν ψυχρώ (το κυανό χρώμα επανεμφανίζεται μετά από την ψύξη του διαλύματος). Σε όξινα διαλύματα το άμυλο υδρολύεται σε προϊόντα, που παρέχουν με ιώδιο ερυθρωπό χρώμα (μη αντιστρεπτό), το οποίο παρεμποδίζει την παρατήρηση της αληθινής χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο. Το ιώδιο επιταχύνει την υδρόλυση και γι' αυτό στις ιωδομετρικές μεθόδους (ισχυρώς όξινο διάλυμα), το άμυλο προστίθεται λίγο πριν από το τελικό σημείο, δηλαδή η προσθήκη του διαλύματος $Na_2S_2O_3$ συνεχίζεται σχεδόν μέχρι να εξαφανισθεί το κίτρινο χρώμα του ιωδίου, οπότε προστίθεται διάλυμα αμύλου και η ογκομέτρηση συνεχίζεται μέχρι να εξαφανισθεί το κυανό χρώμα.

3. Από το χρώμα του ιωδίου σε οργανικούς διαλύτες. Διαλύματα ιωδίου σε εξάνιο και άλλους οργανικούς διαλύτες έχουν έντονο ιώδες χρώμα. Το ιώδιο είναι πολύ περισσότερο διαλυτό σε αυτούς τους οργανικούς διαλύτες από ό,τι στο ύδωρ και γι' αυτό είναι δυνατό με εκχύλιση υδατικού διαλύματος ιωδίου με οργανικό διαλύτη να ανιχνευθούν ποσότητες ιωδίου μικρότερες από το όριο ανιχνεύσεως του ιωδίου σε ύδωρ. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως στην περίπτωση ογκομετρήσεως σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον, όπου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμυλο.

Οι πιο συνηθισμένες πηγές σφαλμάτων στην ιωδιομετρία και την ιωδομετρία είναι οι παρακάτω:

1. Οξειδωση ιόντων I^- από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αντίδραση 8.28.). Η οξειδωση ιόντων I^- από τον αέρα προκαλεί αρνητικά σφάλματα στις ιωδιομετρικές μεθόδους, γιατί το ιώδιο, που παράγεται με αυτόν τον τρόπο, αντιδρά με το ογκομετρούμενο αναγωγικό και έτσι καταναλώνεται ποσότητα πρότυπου διαλύματος ιωδίου μικρότερη από τη στοιχειομετρικώς ισοδύναμη με το ογκομετρούμενο αναγωγικό. Αντίθετα, η οξειδωση ιόντων I^- από τον αέρα προκαλεί θετικά σφάλματα στις ιωδομετρικές μεθόδους, γιατί παράγεται και τελικά ογκομετρείται ποσότητα ιωδίου μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικώς ισοδύναμη με το προσδιοριζόμενο οξειδωτικό. Το μέγεθος του σφάλματος αυξάνεται όσο αυξάνεται η οξύτητα του διαλύματος. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτό το σφάλμα, αποφεύγεται οποιαδήποτε χρονοτριβή κατά την εκτέλεση της ογκομετρικής ανάλυσεως. Στις ιωδομετρικές μεθόδους, το διάλυμα ογκομετρείται αμέσως μετά την αποπεράτωση της αντιδράσεως οξειδωτικού - I^- . Το σφάλμα μπορεί να αποφευχθεί με δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας με προσθήκη στερεού CO_2 ή $NaHCO_3$ σε όξινο διάλυμα, οπότε παράγεται προστατευτικό στρώμα από CO_2 .

2. Απώλεια ιωδίου, που οφείλεται στην πτητικότητά του. Το σφάλμα αυτό περιορίζεται με προσθήκη μεγάλης περίσσειας ιόντων I^- (αντίδραση 8.26.), με χρησιμοποίηση ειδικών κλειστών φιαλών, όταν απαιτείται παραμονή του διαλύματος για την αποπεράτωση της αντιδράσεως, και με εκτέλεση της ογκομετρήσεως σε θερμοκρασία δωματίου.

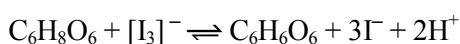
3. Αποσύνθεση διαλυμάτων θειοθεικών.

4. Μεταβολή της στοιχειομετρίας της αντιδράσεως ιωδίου - θειοθεικών ιόντων).

5. Πρόωρη προσθήκη του δείκτη αμύλου στο διάλυμα.

Εφαρμογές

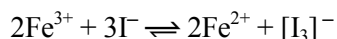
Οι εφαρμογές της ιωδιομετρίας περιλαμβάνουν την άμεση ογκομέτρηση ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C)



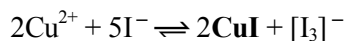
Το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από την πρώτη μόνιμη εμφάνιση ιωδίου, που ανιχνεύεται με

άμυλο.

Οι εφαρμογές της ιωδομετρίας περιλαμβάνουν την ογκομέτρηση ιόντων Fe^{3+}



και ιόντων Cu^{2+}



Μέθοδος Karl Fischer

Μία από τις σπουδαιότερες εφαρμογές της ιωδομετρίας είναι η ογκομέτρηση ύδατος με τη μέθοδο Karl Fischer (υποκεφάλαιο 10.6.4.).

Η ευρεία χρησιμοποίηση των ιωδομετρικών μεθόδων στην ποσοτική ανάλυση οφείλεται στα παρακάτω:

1. Το KI διατίθεται σε υψηλό βαθμό καθαρότητας.
2. Οι ιωδομετρικές αντιδράσεις είναι ποσοτικές και συνήθως ταχείες.
3. Υπάρχει κατάλληλο αναγωγικό, το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, για την ογκομέτρηση του ιωδίου.
4. Υπάρχει πολύ ευαίσθητος δείκτης, το άμυλο, για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως.

Παράδειγμα 8.4. Δείγμα κράματος χαλκού, βάρους 0,3405 g, διαλύεται και ετοιμάζεται για ιωδομετρική ανάλυση. Προστίθεται περίσσεια διαλύματος KI και το ελευθερούμενο ιώδιο ογκομετρείται με 40,50 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0840 M, παρουσία αμύλου ως δείκτη. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του κράματος σε χαλκό.

Λύση. Κατά την πορεία της αναλύσεως γίνονται οι αντιδράσεις



Αριθμός meq Cu^{2+} = αριθμός meq $[\text{I}_3]^-$ = αριθμός meq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Αριθμός meq Cu^{2+} = (40,50 mL × 0,0840 mmol/mL) × 1 meq/mmol = 3,402

μάζα Cu = 3,402 meq Cu^{2+} × 63,546 mg/meq = 216,2 mg

Άρα

$$\% \text{Cu} = \frac{216,2 \text{ mg}}{340,5 \text{ mg}} \times 100 = \mathbf{63,5}$$

8.7. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΙΩΔΙΚΟ ΚΑΛΙΟ

Το ιωδικό κάλιο είναι ένα οξειδωτικό αντιδραστήριο μέτριας οξειδωτικής ισχύος. Κυκλοφορεί στο εμπόριο σε

υψηλό βαθμό καθαρότητας (>99,9 %) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή πρωτογενών πρότυπων διαλυμάτων, γνωστής με ακρίβεια συγκεντρώσεως, με διάλυση της θεωρητικής υπολογιζόμενης ποσότητας ιωδικού καλίου (αφού ξηρανθεί προηγουμένως στους 120° C επί δύο ώρες) σε ύδωρ και αραίωση μέχρι ορισμένου όγκου. Διαλύματα που φυλάσσονται σωστά μπορούν να διατηρηθούν αναλλοίωτα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ο έλεγχος της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων αυτών γίνεται με τιτλοδότηση του διαλύματος KIO_3 με πρωτογενές πρότυπο As_2O_3 .

Το ιωδικό κάλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον άμεσο ογκομετρικό προσδιορισμό πολλών ανόργανων και οργανικών αναγωγικών ουσιών, όπως για παράδειγμα του δισθενούς κασσιτέρου και του ασκορβικού οξέος. Τα προϊόντα αναγωγής του ιωδικού καλίου και επομένως η στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως εξαρτώνται κυρίως από την οξύτητα του ογκομετρούμενου διαλύματος, αλλά και από τη φύση της αναγωγικής ουσίας.

Σε μετρίως όξινα διαλύματα (HCl 0,1 – 1 M) τα ιωδικά ιόντα ανάγονται σε ιόντα ιωδίου, εφόσον το αναγωγικό βρίσκεται στο διάλυμα σε περίσσεια



Η πρώτη περίσσεια IO_3^- , αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, αντιδρά με τα ιόντα I^- που έχουν παραχθεί, υπό σχηματισμό ιωδίου



Για παράδειγμα, κατά την ογκομέτρηση Sn^{2+} και ασκορβικού οξέος σε HCl 0,1 – 1 M οι αντιδράσεις ογκομετρήσεως είναι, αντίστοιχα,



Η πρώτη περίσσεια των ιωδικών ιόντων, αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, αντιδρά με τα ιόντα ιωδίου που έχουν παραχθεί, υπό σχηματισμό ιωδίου



και το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από την πρώτη, μόνιμη εμφάνιση ιωδίου στο διάλυμα. Η ανίχνευση του ιωδίου μπορεί να γίνει είτε με εκχύλιση σε οργανικό διαλύτη (π.χ. χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακα, εξάνιο), είτε με δείκτη άμυλο. Το γραμμοϊσοδύναμο του KIO_3 στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση: $1 \text{ eq } KIO_3 = 1 \text{ mol } KIO_3/6$.

Σε ισχυρώς όξινα διαλύματα (HCl 4 – 6 M), τα ιωδικά ιόντα ανάγονται σε I^+



Η κατάσταση οξειδώσεως +1 του ιωδίου δεν είναι σταθερή υπό μορφή I^+ ($I^+ + H_2O \rightleftharpoons HIO + H^+$), παρουσία όμως μεγάλης περισσειας HCl σταθεροποιείται με σχηματισμό χλωριδίου του ιωδίου (μονοχλωριούχου ιωδίου), ICl . Το ICl υδρολύεται σύμφωνα με την αντίδραση



η ισορροπία όμως της αντιδράσεως αυτής μετατοπίζεται προς τα αριστερά παρουσία μεγάλης συγκεντρώσεως HCl (> 4 M), οπότε το ICl είναι σταθερό. Η αναγωγή των ιωδικών ιόντων, υπό αυτές τις συνθήκες οξύτητας, γίνεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο τα ιωδικά ιόντα ανάγονται σε ιόντα ιωδίου



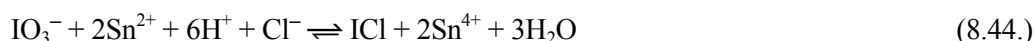
και στο δεύτερο στάδιο τα ιωδικά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα ιωδίου που έχουν παραχθεί



Το τρίτο στάδιο είναι το τελικό στάδιο της ογκομετρήσεως και αποτελεί την ενδεικτική αντίδραση

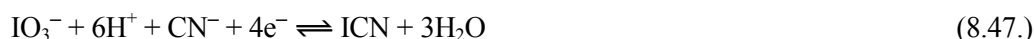


Οι αντιδράσεις ογκομετρήσεως του Sn^{2+} και του ασκορβικού οξέος σε HCl 4-6 M είναι αντίστοιχα



Στην περίπτωση αυτή, το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από την εξαφάνιση του ιωδίου και τον αποχρωματισμό του διαλύματος, χρησιμοποιείται μάλιστα οργανικός διαλύτης και όχι άμυλο. Επειδή το ιώδιο που ελευθερώνεται κατανέμεται μεταξύ της υδατικής και της οργανικής στιβάδας, απαιτείται έντονη ανάδευση του διαλύματος, ώστε να αποφευχθεί υπέρβαση του ισοδύναμου σημείου. Στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου, η προσθήκη κάθε σταγόνας τιτλοδότη πρέπει να συνοδεύεται από έντονη ανάδευση του ογκομετρούμενου διαλύματος. Ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης διαλυτότητας του ιωδίου στον οργανικό διαλύτη, η υδατική στιβάδα απαλλάσσεται πάντοτε πρώτη από το ιώδιο και στο τελικό σημείο αποχρωματίζεται και η οργανική στιβάδα. Επίσης, λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητας του ιωδίου στον οργανικό διαλύτη, ο όγκος της οργανικής στιβάδας πρέπει να είναι αρκετά μικρότερος από τον όγκο της υδατικής. Προτιμάται μάλιστα, ο οργανικός διαλύτης να προστίθεται λίγο πριν από το ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως. Το γραμμοϊσοδύναμο του ιωδικού καλίου στην περίπτωση αυτή είναι $1 \text{ eq} = 1 \text{ mol}/4$.

Το I^+ , που σχηματίζεται κατά την αναγωγή των IO_3^- , παρουσία ακετόνης, σταθεροποιείται υπό μορφή ιωδοακετόνης, ενώ παρουσία ιόντων CN^- υπό μορφή ιωδοκυανιδίου



Το ICN είναι πιο σταθερό απ' ό,τι το ICl και γι' αυτό οι ογκομετρήσεις με ιωδικό κάλιο, παρουσία HCN, μπορούν να γίνουν σε διάλυμα HCl 1 – 2 M. Η μέθοδος όμως δεν συνιστάται για αναλύσεις ρουτίνας, λόγω της τοξικότητας του HCN.

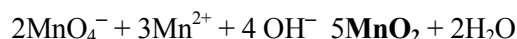
Επίσης, τα ιόντα ιωδίου μπορούν να ογκομετρηθούν με ιωδικό κάλιο, παρουσία ακετόνης, σε πολύ μικρότερη οξύτητα



8.8. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

8.1. Ποιες είναι οι συνηθέστερες πηγές σφαλμάτων στην ιωδομετρία και ιωδιομετρία;

8.2. 0,6960 g δείγματος ορυκτού μαγγανίου διαλύονται και το μαγγάνιο ογκομετρείται με 37,32 mL διαλύματος KMnO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση



34,14 mL διαλύματος KMnO_4 είναι ισοδύναμα με 0,2288 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{MnO}_4^- \text{ @ } \text{Mn}^{2+}$). Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορυκτού σε μαγγάνιο.

8.3. 50,00 mL διαλύματος Sn(II) 0,1200 M ογκομετρούνται ποτενσιομετρικά με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,1200 M ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$). Να υπολογισθεί το δυναμικό του συστήματος στο ισοδύναμο σημείο. Υποτίθεται ότι $[\text{H}^+]_{\text{I.S.}} = 1,00 \text{ M}$.

8.4. Ποια είναι η μοριακότητα διαλύματος ιωδίου, εάν 39,99 mL αυτού απαιτούνται για την ογκομέτρηση του H_3AsO_3 , που υπάρχει σε διάλυμα, το οποίο παρασκευάζεται από 0,1978 g πρωτογενούς πρότυπου As_2O_3 .

8.5. Για τον προσδιορισμό ασκορβικού οξέος, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (βιταμίνη C), σε αναψυκτικό ποτό, 250,0 mL δείγματος οξινίζονται και προστίθενται 20,00 mL ιωδίου 0,1050 N. Μετά το τέλος της οξειδώσεως του ασκορβικού οξέος, η περίσσεια του ιωδίου ογκομετρείται με 17,26 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0950 N. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του αναψυκτικού σε ασκορβικό οξύ, σε g/L.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 8^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

9. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών δυσδιαλύτων ενώσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της Σταθμικής Ανάλυσης (Κεφάλαιο 10) και των Ογκομετρήσεων Καθίζησης (Κεφάλαιο 11). Εισάγεται η αρχή του γινομένου διαλυτότητας δυσδιαλύτων ενώσεων και επεξηγούνται οι παράγοντες που επιδρούν στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου ενώσεως.

Προαπαιτούμενη γνώση

Βασικές γνώσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας κρίνεται ότι θα είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 9.

9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζονται ετερογενείς ισορροπίες μεταξύ δυσδιαλύτων ηλεκτρολυτών και ιόντων τους σε κορεσμένα διαλύματά τους. Οι ισορροπίες αυτές έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στην Αναλυτική Χημεία γιατί περιλαμβάνουν το σχηματισμό και τη διάλυση ιζημάτων.

Ο σχηματισμός ιζημάτων επιτρέπει το διαχωρισμό των ομάδων κατιόντων και ανιόντων στην ποιοτική ανάλυση, το σταθμικό προσδιορισμό ιόντων με σχηματισμό ιζημάτων (Σταθμική Ανάλυση, Κεφάλαιο 10) και τον ογκομετρικό προσδιορισμό χλωριούχων και άλλων ιόντων με σχηματισμό δυσδιαλύτων προϊόντων (Ογκομετρήσεις Καθίζησης, Κεφάλαιο 11).

Ο σχηματισμός ιζημάτων είναι μια πολύπλοκη διεργασία αλλά μπορεί να απλουστευθεί με την εφαρμογή της χημικής ισορροπίας σε ετερογενή διαλύματα η οποία είναι γνωστή ως *αρχή του γινομένου διαλυτότητας*.

9.2. ΑΡΧΗ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Αν αναμειχθούν υδατικά διαλύματα NaCl και AgNO₃, θα λάβει χώρα η αντίδραση



Το προϊόν της αντιδράσεως, AgCl, είναι μια δυσδιάλυτη ένωση σε ισορροπία με τα ιόντα Ag⁺ και Cl⁻ στο διάλυμα. Η ισορροπία αυτή καλείται *ετερογενής ισορροπία* και καθορίζει τη διαλυτότητα της ενώσεως.

Μετά το σχηματισμό AgCl στο διάλυμα, αποκαθίσταται η παρακάτω ισορροπία μεταξύ του ιζήματος και του διαλύματος των ιόντων Ag⁺ και Cl⁻



Με εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στην αντίδραση (9.2.) προκύπτει

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (9.3.)$$

Αλλά επειδή η συγκέντρωση του στερεού AgCl είναι σταθερή, μπορεί να συμπεριληφθεί στη σταθερά ισορροπίας K

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}] = K_{\text{sp}} \quad (9.4.)$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται *σταθερά γινομένου διαλυτότητας* ή απλά *γινόμενο διαλυτότητας*.

9.3. ΣΧΕΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Η διαλυτότητα, S , και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας συνδέονται με απλή σχέση με την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε καθεμιά από τις δύο όταν η άλλη είναι γνωστή. Έστω π.χ. κορεσμένο διάλυμα $AgCl$ το οποίο δίσταται



και S η μοριακή διαλυτότητα. Σύμφωνα με την εξίσωση (9.2.), $[Ag^+]=S$ και $[Cl^-]=S$ και με αντικατάσταση στην εξίσωση (9.4.) προκύπτει

$$K_{sp} = S \times S$$

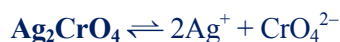
και

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

Παράδειγμα 9.1. Να εκφρασθεί το γινόμενο διαλυτότητας των παρακάτω δυσδιαλύτων αλάτων ως συνάρτηση της μοριακής διαλυτότητάς τους, S : α) Ag_2CrO_4 , β) $PbCl_2$, γ) $Ca_3(PO_4)_2$.

Λύση.

α) Από την ισορροπία



προκύπτει ότι $[Ag^+]=2S$ και $[CrO_4^{2-}]=S$. Ισχύει $K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2S)^2(S)$ και $K_{sp} = 4S^3$.

β) Από την ισορροπία



προκύπτει ότι $[Pb^{2+}]=S$ και $[Cl^-]=2S$. Ισχύει $K_{sp} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = (S)(2S)^2$ και $K_{sp} = 4S^3$.

γ) Από την ισορροπία



προκύπτει ότι $[Ca^{2+}]=3S$ και $[PO_4^{3-}]=2S$. Ισχύει $K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2$ και $K_{sp} = 108S^5$.

9.4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

9.4.1. Επίδραση κοινού ιόντος

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier⁶⁰, όταν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου αλατος προστεθεί ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με αυτόν, η ισορροπία μετατοπίζεται προς όφελος της στερεάς φάσεως. Η μείωση της

⁶⁰ Θ. Π. Χατζηϊωάννου (1992) *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση* Αθήνα, σελ. 72-77.

διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος με επίδραση κοινού ιόντος χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη Σταθμική Ανάλυση (Κεφάλαιο 10) κατά την έκλυση ιζημάτων.

Παράδειγμα 9.2. Να υπολογισθεί η μοριακή διαλυτότητα του AgCl α) στο ύδωρ, β) σε διάλυμα AgNO₃ 0,050 M και γ) σε διάλυμα NaCl 0,050 M.

Λύση. α) Έστω S η μοριακή διαλυτότητα του AgCl σε ύδωρ. Από την ισορροπία



προκύπτει ότι $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ και $K_{sp} = S^2$. Συνεπώς

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

β) Έστω S₁ η μοριακή διαλυτότητα του AgCl σε διάλυμα AgNO₃ 0,050 M. Από την ισορροπία



και τον ιοντισμό του άλατος



προκύπτει ότι $[\text{Ag}^+] = S_1 + 0,050$ και $[\text{Cl}^-] = S_1$. Αντικαθιστώντας τις τιμές στην έκφραση του K_{sp} προκύπτει

$$K_{sp} = (S_1 + 0,050)(S_1) \quad (9.5.)$$

Από τη σχετικά πολύ μικρή τιμή του K_{sp}, προκύπτει ότι η διαλυτότητα S₁ είναι πολύ μικρή, γι' αυτό και υποθέτουμε ότι S₁ << 0,050, οπότε S₁ + 0,050 ≈ 0,050. Άρα η εξίσωση (9.5.) απλοποιείται προς την

$$K_{sp} = (0,050)(S_1) \quad (9.5.a)$$

από την οποία προκύπτει ότι

$$S_1 = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,050} = 3,6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Από την πολύ μικρή τιμή της S₁ επιβεβαιώνεται ότι η υπόθεση S₁ + 0,050 ≈ 0,050 είναι σωστή.

γ) Έστω S₂ η μοριακή διαλυτότητα του AgCl σε διάλυμα NaCl 0,050 M. Με παρόμοιο τρόπο όπως στο β προκύπτει ότι $[\text{Ag}^+] = S_2$ και $[\text{Cl}^-] = (S_2 + 0,050) \approx 0,050$ και από την έκφραση του K_{sp} προκύπτει ότι K_{sp} = (0,050)(S₂) και S₂ = 3,6×10⁻⁹ mol/L.

Παρατήρηση: Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όταν στο κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ενώσεως υπάρχει κοινό ιόν, τότε η διαλυτότητα μειώνεται⁶¹.

⁶¹ Η μείωση της διαλυτότητας με επίδραση κοινού ιόντος χρησιμοποιείται στην έκλυση ιζημάτων ώστε να μειώνεται η διαλυτότητα.

9.4.2. Επίδραση άλλων παραγόντων στη διαλυτότητα

Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη διαλυτότητα είναι η ιοντική ισχύς, το pH, η υδρόλυση, η θερμοκρασία, ο διαλύτης και το μέγεθος των σωματιδίων.⁶²

9.5. ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Όταν το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων, I.P.,⁶³ διαλυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερο από την τιμή του γινομένου διαλυτότητας ($I.P. > K_{sp}$), τότε σχηματίζεται ίζημα. Αν $I.P. = K_{sp}$, το διάλυμα είναι κορεσμένο αλλά δεν σχηματίζεται ίζημα. Αν $I.P. < K_{so}$, το διάλυμα είναι ακόρεστο και δεν σχηματίζεται ίζημα.

Παράδειγμα 9.3. Κατά την ανάμειξη 20,0 mL διαλύματος $AgNO_3$ 0,0010 M και 80,0 mL διαλύματος $NaCl$ 0,00010 M, θα σχηματισθεί ίζημα;

Λύση. Μετά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων, το τελικό διάλυμα περιέχει $[Ag^+] = 0,00020$ M και $[Cl^-] = 0,000080$ M. Άρα

$$I.P. = [Ag^+][Cl^-] = (0,00020)(0,000080) = 1,6 \times 10^{-8} > 1,8 \times 10^{-10} (K_{sp(AgCl)})$$

και επειδή το γινόμενο ιόντων είναι μεγαλύτερο του $K_{sp(AgCl)}$, σχηματίζεται ίζημα $AgCl$.

9.6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

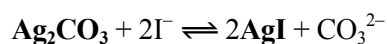
9.1. Να αποδοθούν με ορισμούς, τύπους ή παραδείγματα οι έννοιες: γινόμενο διαλυτότητας, μοριακή διαλυτότητα, επίδραση κοινού ιόντος.

9.2. Η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε ύδωρ είναι 0,00259 g/100 mL. Να υπολογισθεί το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 .

9.3. Να υπολογισθεί η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 α) στο ύδωρ, β) σε διάλυμα Na_2CrO_4 0,050 M, γ) σε διάλυμα $AgNO_3$ 0,050 M.

9.4. Να υπολογισθούν τα γινόμενα διαλυτότητας των α) $Ca_3(PO_4)_2$ και β) $PbCl_2$ αν είναι γνωστές οι διαλυτότητες α) $1,22 \times 10^{-4}$ g/100 mL, και β) 0,384 g/100 mL, αντίστοιχα.

9.5. Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως



⁶² Θ. Π. Χατζηγιωάννου (1992) *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση* Αθήνα, σελ. 156-161.

⁶³ Ονομάζεται γινόμενο ιόντων (ion product, I.P.) για συντομία.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 9^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.

10. ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται η θεωρία της σταθμικής ανάλυσεως καθώς επίσης και επιλεγμένες εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία.

Προσπαιτούμενη γνώση

Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 10 είναι απαραίτητες οι βασικές γνώσεις ισορροπίας δυσδιαλύτων ενώσεων όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 9.

10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.

Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσεως έχουν μεγάλη ιστορική σημασία. Η ανάπτυξή τους ήταν ραγδαία κατά τη διάρκεια του 18ου αιώνα, επειδή επέτρεπαν τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του σιδήρου στα ορυκτά.

Ο αναλυτικός ζυγός είναι το βασικό όργανο που χρησιμοποιείται στη σταθμική ανάλυση. Οι σύγχρονοι αναλυτικοί ζυγοί επιτρέπουν την εφαρμογή σταθμικών μεθόδων ανάλυσεως με ακρίβεια ως και 0,1%. Έτσι, οι μέθοδοι σταθμικής ανάλυσεως κατατάσσονται μεταξύ των ακριβέστερων μεθόδων ποσοτικής ανάλυσεως. Η ευαισθησία της μεθόδου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και επιτρέπει τον προσδιορισμό συστατικών δειγματος με περιεκτικότητα κατά βάρος ως 1%, και σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις ως 0,1%. Η εκλεκτικότητα είναι περιορισμένη και συνήθως ο προσδιορισμός επιτυγχάνεται με κάποιο διαχωρισμό πριν από την εφαρμογή της σταθμικής μεθόδου ανάλυσεως. Ο χρόνος ανάλυσεως είναι μεγάλος και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και εμπειρία από τον αναλυτή.

10.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΤΑΘΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Η σταθμική ανάλυση περιλαμβάνει μεθόδους προσδιορισμού με σχηματισμό αερίου και με σχηματισμό ιζήματος⁶⁴. Η σταθμική ανάλυση με σχηματισμό μιας δυσδιάλυτης ενώσεως είναι μία πολύπλοκη πορεία από την οποία πρέπει να προκύψει μία απόλυτα καθαρή ένωση γνωστής συστάσεως. Η ένωση αυτή πρέπει να απομονωθεί ποσοτικά και να είναι απαλλαγμένη από προσμείξεις, ώστε από τη ζύγισή της να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του επιθυμητού συστατικού στο αρχικό δείγμα. Η κατηγορία αυτή των σταθμικών μεθόδων ανάλυσεως χρησιμοποιείται ευρέως, επειδή αυτές οι μέθοδοι δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα με σχετικά απλά εργαστηριακά όργανα, με την προϋπόθεση όμως ότι γίνεται σωστή ρύθμιση των συνθηκών για την καταβύθιση του ιζήματος. Ο σχηματισμός ενός ιζήματος είναι ένα πολύπλοκο φυσικό και χημικό φαινόμενο και ο αναλυτής πρέπει να γνωρίζει όλες τις παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν στο τελικό αποτέλεσμα, ώστε να μπορεί να επεμβαίνει στη διαδικασία και να βελτιώνει το τελικό αποτέλεσμα.

⁶⁴ Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσεως με σχηματισμό αερίου διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες. Στις έμμεσες μεθόδους, το δείγμα ζυγίζεται και υφίσταται μία κατεργασία, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους του. Μετά το πέρας της κατεργασίας, το υπόλειμμα ζυγίζεται και από τη διαφορά μαζών υπολογίζεται το συστατικό που έχει διαφύγει. Παράδειγμα τέτοιου προσδιορισμού είναι ο προσδιορισμός της υγρασίας ενός δείγματος. Στις άμεσες μεθόδους το πτητικό συστατικό συλλέγεται σε κατάλληλο μέσο και το βάρος του βρίσκεται από την αύξηση βάρους του μέσου αυτού. Π.χ. το ύδωρ μιας στερεάς ουσίας μπορεί να προσδιορισθεί με θέρμανση αυτής και απορρόφηση του ύδατος από άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο ή πεντοξειδίο του φωσφόρου. Ομοίως, το διοξειδίο του άνθρακα ανθρακικών ή όξινων ανθρακικών αλάτων μπορεί να προσδιορισθεί με πύρωση αυτών ή με κατεργασία με οξύ και δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή νατράσβεστο, σε προζυγισμένη συσκευή.

10.3. ΠΟΡΕΙΑ ΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα ιζήμα για να χρησιμοποιηθεί στη σταθμική ανάλυση είναι:

1. Να είναι πολύ δυσδιάλυτο, ώστε η ποσότητα η οποία παραμένει στο διάλυμα να είναι αμελητέα και να μην ανιχνεύεται με τις συνήθεις μεθόδους ποιοτικής ανάλυσεως.
2. Η καταβύθισή του πρέπει να είναι ποσοτική.
3. Να διηθείται και να εκπλύνεται εύκολα, και να μην είναι μολυσμένο με ευδιάλυτες ουσίες, που συνυπάρχουν στο διάλυμα. Αυτές τις επιθυμητές ιδιότητες έχουν κυρίως τα *μακροκρυσταλλικά ιζήματα*, δηλαδή αυτά που αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους.
4. Να είναι σταθερό και να έχει καθορισμένη σύσταση, ώστε να γίνονται εύκολα οι απαιτούμενοι υπολογισμοί.
5. Το αντιδραστήριο καταβύθισεως πρέπει να έχει μεγάλο μοριακό βάρος, ώστε να προκύπτει μεγάλη μάζα ιζήματος από μικρή αρχική μάζα προσδιοριζόμενου συστατικού, οπότε η μέθοδος είναι ευαίσθητη.
6. Το αντιδραστήριο καταβύθισεως πρέπει να μην αντιδρά με άλλα συνυπάρχοντα στοιχεία, δηλαδή να είναι όσο το δυνατόν πιο *εκλεκτικό* ή *εξειδικευμένο* για το προσδιοριζόμενο συστατικό, ώστε να μην απαιτούνται επίπονοι και χρονοβόροι διαχωρισμοί από παρεμποδίζουσες ουσίες.

Τα ιζήματα που υπάρχουν δεν πληρούν όλες τις απαιτούμενες προϋποθέσεις. Γι' αυτό ο αναλυτής συνήθως κάνει ορισμένους συμβιβασμούς, κατά περίπτωση, ώστε να βελτιστοποιείται όλη η διαδικασία καθιζήσεως.

Τα σπουδαιότερα στάδια μιας σταθμικής ανάλυσεως είναι:

1. Δειγματοληψία (λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος), ξήρανση, εφόσον χρειάζεται, και ζύγιση με ακρίβεια μίας ποσότητας δείγματος.
2. Διαλυτοποίηση του δείγματος που ζυγίστηκε.
3. Ρύθμιση των συνθηκών, π.χ. ρύθμιση και διατήρηση του pH του διαλύματος, μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως ενός στοιχείου, δέσμευση παρεμποδίζόντων ιόντων με προσθήκη καλυπτικών αντιδραστηρίων.
4. Προσθήκη αντιδραστηρίου καταβύθισεως και σχηματισμός ιζήματος. Αυτό είναι το σημαντικότερο στάδιο της πορείας και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή από τον αναλυτή.
5. Διήθηση του ιζήματος. Αν στο προηγούμενο στάδιο δεν προέκυψε το κατάλληλο ιζήμα, ή αν δεν επιλέχθηκε ο κατάλληλος ηθμός, τότε στο στάδιο αυτό αυξάνεται υπερβολικά ο χρόνος ανάλυσεως.
6. Έκπλυση του ιζήματος, που γίνεται συνήθως με αραιό διάλυμα κατάλληλου ηλεκτρολύτη. Επιλέγονται συνήθως διαλύματα ενώσεων, οι οποίες απομακρύνονται κατά τη διάρκεια του επόμενου σταδίου, ή ενώσεις με κοινό ιόν, ώστε να περιορισθεί η διαλυτότητα 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. Στο στάδιο 7 και κατά την πύρωση του ιζήματος, απαιτείται η μετατροπή του σε κάποια μορφή στερεού γνωστής συστάσεως. Το στερεό αυτό πρέπει να έχει ευνοϊκό συντελεστή μετατροπής και η σύστασή του να μην επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας⁶⁵.
8. Υπολογισμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του δείγματος σε κάποιο συστατικό.

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

$$A = \frac{I \times \Sigma}{\Delta} \times 100\% \quad (10.1.)$$

⁶⁵ Η θερμική συμπεριφορά των στερεών μελετάται με τη *θερμοσταθμική μέθοδο*. *Θερμοσταθμική* είναι η μέθοδος στην οποία παρακολουθούνται και καταγράφονται οι μεταβολές της μάζας ενός στερεού, όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Η συσκευή που χρησιμοποιείται καλείται *θερμοζυγός* και επιτρέπει τη συνεχή καταγραφή της μεταβολής της μάζας ενός στερεού με μεταβολή της θερμοκρασίας σε μία πλήρως ελεγχόμενη ατμόσφαιρα.

όπου I και Δ είναι τα βάρη σε γραμμάρια της τελικά ζυγιζόμενης ουσίας B (δηλαδή του ιζήματος ή του προϊόντος μετατροπής του) και του δείγματος, αντίστοιχα, ενώ Σ είναι ο *συντελεστής μετατροπής* του B σε A, δηλαδή ο αριθμός επί τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιασθεί το βάρος I, για να ληφθεί το αντίστοιχο βάρος του προσδιοριζόμενου συστατικού A.

Ο συντελεστής μετατροπής Σ υπολογίζεται από τη σχέση

$$\Sigma = \frac{\alpha \times \text{μοριακό βάρος ουσίας A}}{\beta \times \text{μοριακό βάρος ουσίας B}} \quad (10.2.)$$

όπου α και β είναι οι συντελεστές των A και B, αντίστοιχα, στην εξίσωση, που παρέχει τη στοιχειομετρική σχέση μεταξύ των ουσιών A και B. Δηλαδή ο συντελεστής μετατροπής του B προς A ισούται αριθμητικά με το βάρος της ουσίας A σε γραμμάρια, που αντιστοιχεί σε ένα γραμμάριο της ουσίας B. Π.χ. στο σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου με τη μορφή τριοξειδίου του σιδήρου, Fe₂O₃, ο συντελεστής μετατροπής ισούται με

$$\Sigma = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 55,847}{159,692}$$

Παράδειγμα 10.1. Να υπολογισθούν οι συντελεστές μετατροπής για τις μετατροπές: α) Fe₃O₄ σε Fe, β) Fe₂O₃ σε Fe₃O₄, γ) Mg₂P₂O₇ σε MgO, δ) ουρίας σε αμμωνία.

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

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

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

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

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 Fe₂O₃ που ζυγίζεται τελικά είναι 0,4015 g, να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορυκτού σε 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 BaSO₄ 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 Δ = **58,8 mg** δείγματος⁶⁶.

⁶⁶. Το παράδειγμα είναι αντιπροσωπευτικό για τις περιπτώσεις, που πρόκειται να γίνει μεγάλος αριθμός αναλύσεων σε παρεμφερή δείγματα, όπως π.χ. συμβαίνει σε εργαστήρια ποιοτικού ελέγχου, οπότε συμφέρει να ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα δείγματος, ώστε να υπάρχει απλή σχέση μεταξύ του βάρους της ουσίας, που ζυγίζεται, και της εκατοστιαίας περιεκτικότητας στο προσδιοριζόμενο συστατικό. Με τον τρόπο αυτό απλοποιούνται οι υπολογισμοί.

10.4. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Το σπουδαιότερο από τα στάδια μιας σταθμικής αναλύσεως είναι το στάδιο σχηματισμού του ιζήματος. Από το στάδιο αυτό πρέπει να προκύψει ένα μακροκρυσταλλικό ίζημα, το οποίο διηθείται και εκπλύνεται εύκολα και γρήγορα οπότε περιορίζεται σημαντικά ο χρόνος αναλύσεως. Ο σχηματισμός ιζήματος είναι πολύπλοκος μηχανισμός⁶⁷ από τον οποίο συμπεραίνεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων του ιζήματος που προκύπτει εξαρτάται από το *σχετικό υπερκορεσμό ή λόγο υπερκορεσμού* του διαλύματος, που δίνεται από τη σχέση

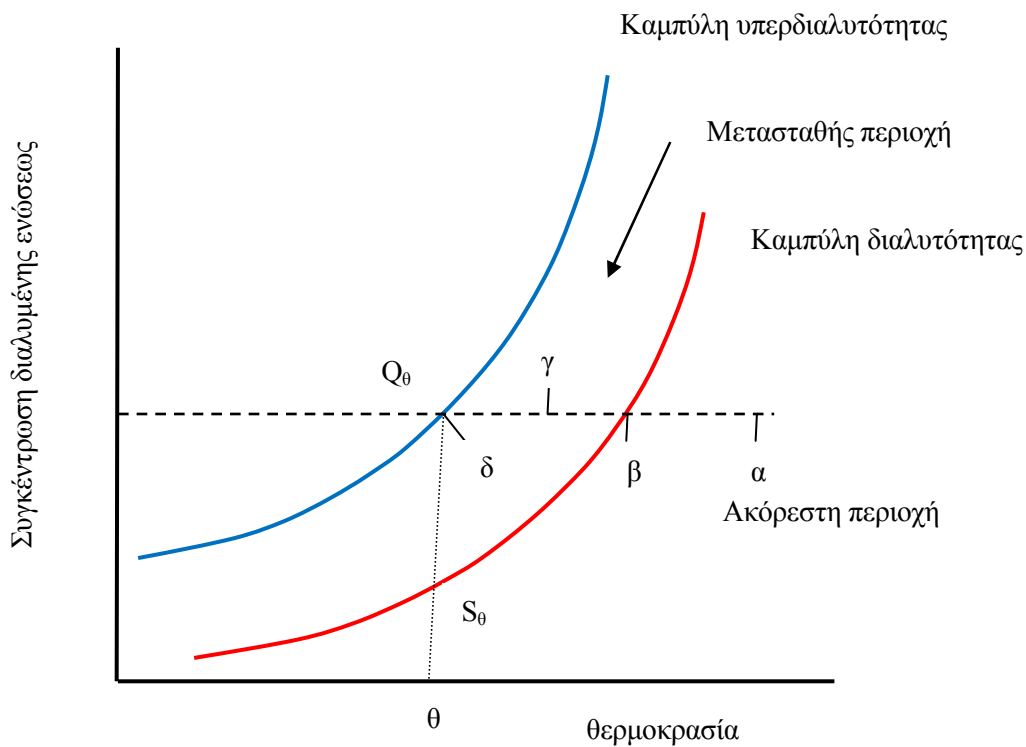
$$\text{Σχετικός υπερκορεσμός} = \frac{Q-S}{S} \quad (10.3.)$$

όπου Q είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης (καταβυθιζόμενης) ουσίας σε συγκεκριμένη στιγμή και S είναι η συγκέντρωση κορεσμένου διαλύματος της ίδιας ουσίας, στην κατάσταση ισορροπίας και στην ίδια θερμοκρασία.

Κατά το σχηματισμό ενός ιζήματος, κάθε προσθήκη αντιδραστηρίου καταβυθίσεως, μετά το σημείο στο οποίο ικανοποιείται η συνθήκη του γινομένου διαλυτότητας αυτού, προκαλεί υπερκορεσμό του διαλύματος για την καταβυθιζόμενη ένωση ($Q > S$). Αυτή η ασταθής κατάσταση συνήθως εκτονώνεται μετά από ένα ελάχιστο χρονικό διάστημα με αποβολή σωματιδίων ιζήματος. Η διαφορά των μεγεθών Q και S επηρεάζει καθοριστικά τον αριθμό και το μέγεθος των σωματιδίων που λαμβάνονται.

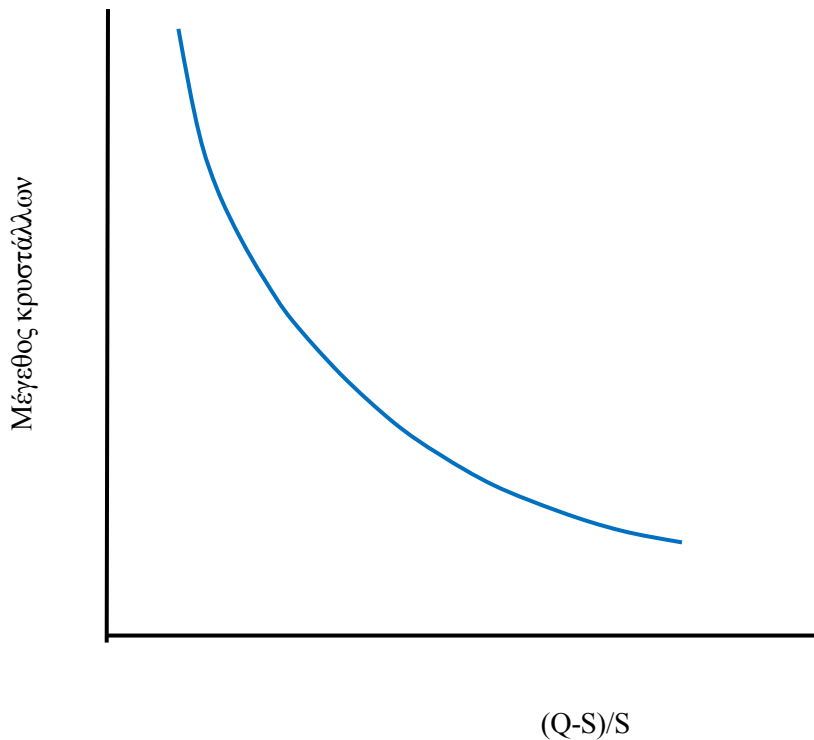
Τα μεγέθη Q και S εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 10.1**. Αν υποθεθεί ότι ένα διάλυμα περιέχει μία ένωση σε συγκέντρωση C, τότε στη θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί στο σημείο *a* της *ακόρεστης περιοχής* δεν θα σχηματισθεί ίζημα. Ίζημα δεν θα σχηματισθεί ακόμη και αν το διάλυμα ψυχθεί στη θερμοκρασία *β*, η οποία αντιστοιχεί στην καμπύλη διαλυτότητας. Αν το διάλυμα είναι "*καθαρό*", δηλαδή δεν περιέχει "*σπόρους πυρηνώσεως*", π.χ. σωματίδια στερεού ή υάλου, τότε το ίζημα δεν θα αποβληθεί, ακόμη και όταν η θερμοκρασία μειωθεί στην τιμή *γ*. Η περιοχή μεταξύ των καμπυλών διαλυτότητας και υπερδιαλυτότητας ονομάζεται *μετασταθής περιοχή*. Στην περιοχή αυτή έπρεπε να σχηματισθεί ίζημα, αλλά δεν αποβάλλονται κρύσταλλοι, επειδή δεν σχηματίζονται πυρήνες και το διάλυμα είναι σταθερό στην κατάσταση αυτή. Σχηματισμός ιζήματος θα παρατηρηθεί μόνο όταν το διάλυμα ψυχθεί σε θερμοκρασία ίση ή μικρότερη από τη θερμοκρασία *δ*.

⁶⁷ Ο μηχανισμός σχηματισμού ιζήματος εξετάζεται λεπτομερώς σε άλλα συγγράμματα, π.χ. Α. Κ. Καλοκαιρινός, *Σημειώσεις Σταθμικής Αναλύσεως*, Αθήνα, 1986, 1992 και Θ. Π. Χατζηγιάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά, *Ποσοτική Ανάλυση*, Αθήνα, 1998 (3η ανατύπωση 2006).



Σχήμα 10.1. Επίδραση της θερμοκρασίας του διαλύματος στο σχηματισμό ενός ιζήματος

Η επίδραση του σχετικού υπερκορεσμού στο σχηματισμό κρυστάλλων δυσδιάλυτης ενώσεως μπορεί να γίνει κατανοητή με ένα παράδειγμα. Έστω ότι σε διάλυμα θερμοκρασίας θ προστίθενται συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες δυσδιάλυτης ενώσεως. Στο διάλυμα αυτό θα παρατηρηθεί αποβολή κρυστάλλων μόνο όταν η συγκέντρωση της προστιθέμενης ενώσεως γίνει μεγαλύτερη ή ίση με την Q_θ (**Σχήμα 10.1.**). Κατά τη διάρκεια της καταβυθίσεως, η ποσότητα ενώσεως που αντιστοιχεί στη διαφορά $Q_\theta - S_\theta$ συσσωρεύεται στους κρυστάλλους. Μετά το τέλος της καταβυθίσεως, η συγκέντρωση της ενώσεως που παραμένει διαλυμένη είναι ίση με τη διαλυτότητα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, S_θ . Το μέγεθος των κρυστάλλων που προκύπτουν εξαρτάται από το σχετικό υπερκορεσμό, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 10.2.**



Σχήμα 10.2. Επίδραση του σχετικού υπερκορεσμού στο μέγεθος των κρυστάλλων ενός ιζήματος

10.4.1. Μέθοδοι αποφυγής υψηλού υπερκορεσμού

Οι συνηθέστεροι τρόποι αποφυγής υψηλού υπερκορεσμού, άρα και λήψεως, κατά το δυνατό, μακροκρυσταλλικών ιζημάτων, είναι οι παρακάτω:

1. Η βραδεία προσθήκη αραιού αντιδραστήριου καταβυθίσεως, ώστε η τιμή του Q να διατηρείται χαμηλή. Η συνεχής ανάδευση είναι απαραίτητη, για να αποφεύγεται η τοπική περίσσεια αντιδραστήριου και η αύξηση του υπερκορεσμού.

2. Η αύξηση της διαλυτότητας, S , ώστε να μειωθεί η διαφορά $Q - S$. Συνήθως η διαλυτότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά σε ειδικές περιπτώσεις αυξάνεται με αύξηση της οξύτητας του διαλύματος ή με την προσθήκη συμπλεκτικού αντιδραστήριου. Σε πολλές πορείες σταθμικής αναλύσεως χρησιμοποιούνται συγχρόνως οι μέθοδοι 1 και 2. Στις μεθόδους αυτές, προστίθεται κατά σταγόνες αραιό αντιδραστήριο καταβυθίσεως και με συνεχή ανάδευση σε θερμό διάλυμα, ώστε η τιμή του Q να διατηρείται χαμηλή και η τιμή του S να διατηρείται υψηλή, με αποτέλεσμα η διαφορά $Q - S$ να λαμβάνει τις επιθυμητές χαμηλές τιμές.

3. Η *χώνευση* του ιζήματος, η οποία βασίζεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα των μικρών σωματιδίων του ιζήματος σε σύγκριση με αυτήν των μεγάλων σωματιδίων. Έτσι, το μητρικό διάλυμα είναι κορεσμένο ως προς τους μεγάλους κρυστάλλους, ακόρεστο όμως ως προς τους μικρούς κρυστάλλους του ιζήματος. Κατά τη χώνευση, το ίζημα παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε επαφή με το μητρικό διάλυμα, οπότε διαλύονται οι μικροί κρύσταλλοι και η ουσία η οποία ελευθερώνεται συσσωρεύεται στην επιφάνεια των μεγάλων κρυστάλλων, οι οποίοι μεγαλώνουν περισσότερο. Η χώνευση είναι απαραίτητη στην περίπτωση που υπάρχουν διάφορες αλλοτροπικές μορφές ιζήματος. Στις περιπτώσεις αυτές, η αρχική μορφή του ιζήματος που σχηματίζεται είναι η ασταθέστερη και λιγότερο δυσδιάλυτη μορφή, η οποία είναι συνήθως και άμορφη. Κατά τη χώνευση, η μορφή αυτή ανακρυσταλλώνεται προς τη σταθερότερη και περισσότερο δυσδιάλυτη αλλοτροπική μορφή του ιζήματος.

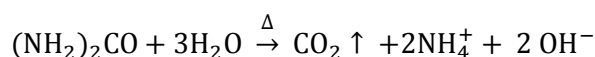
4. Η *τεχνική της ομογενούς καθιζήσεως*. Στην τεχνική της ομογενούς καθιζήσεως ή της καταβυθίσεως από ομογενές διάλυμα, το αντιδραστήριο καταβυθίσεως δεν προστίθεται στο διάλυμα, αλλά παράγεται βραδέως σε

όλη τη μάζα του διαλύματος (in situ) με μία χημική αντίδραση και με ελεγχόμενη ταχύτητα. Έτσι, το διάλυμα είναι πάντα ομογενές ως προς το αντιδραστήριο καταβύθισης και ως προς την καταβυθιζόμενη ένωση και αποφεύγεται το φαινόμενο της τοπικής περίσσειας αντιδραστήριου. Η αντίδραση παραγωγής του αντιδραστήριου καταβύθισης συνήθως επιταχύνεται με θέρμανση, οπότε αυξάνεται και η διαλυτότητα της καταβυθιζόμενης ενώσεως. Επίσης, η τεχνική της ομογενούς καθιζήσεως επιτρέπει τη ρύθμιση της οξύτητας του διαλύματος, όταν αυτή επηρεάζει τη διαλυτότητα του ιζήματος.

Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στην τεχνική της ομογενούς καθιζήσεως κατατάσσονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

Αντιδράσεις υδρολύσεως. Στις αντιδράσεις αυτές, το αντιδραστήριο καταβύθισης παράγεται στο διάλυμα με μία αντίδραση υδρολύσεως, η ταχύτητα της οποίας ελέγχεται με ρύθμιση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Η κατηγορία αυτή των αντιδράσεων ομογενούς καθιζήσεως είναι η περισσότερο συνηθισμένη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι τα εξής:

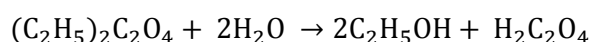
1. Υδρολύση ουρίας για παραγωγή ιόντων υδροξυλίου και καταβύθιση ιόντων σιδήρου ή αργιλίου:



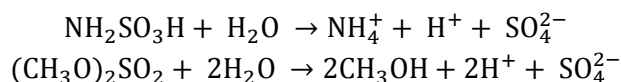
2. Υδρολύση αλλυλοχλωριδίου για παραγωγή ιόντων χλωρίου και καταβύθιση ιόντων αργύρου:



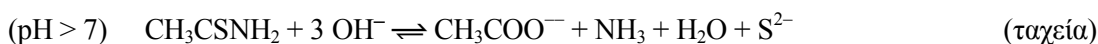
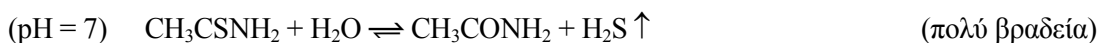
3. Υδρολύση οξαλικού διαιθυλεστέρα για παραγωγή οξαλικού οξέος και καταβύθιση ιόντων ασβεστίου:



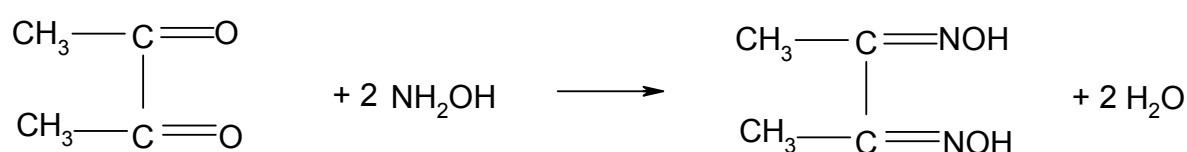
4. Υδρολύση σουλφαμικού οξέος ή θεικού διμεθυλεστέρα για παραγωγή θεικών ιόντων και καταβύθιση ιόντων βαρίου:



5. Υδρολύση θειοακεταμιδίου για παραγωγή υδροθείου και καταβύθιση διαφόρων ιόντων, π.χ. χαλκού, καδμίου. Τα προϊόντα και η ταχύτητα της αντιδράσεως εξαρτώνται από την οξύτητα του διαλύματος:



Αντιδράσεις συνθέσεως. Στις αντιδράσεις αυτές, το αντιδραστήριο καταβύθισης παράγεται στο διάλυμα με κάποια αντίδραση συνθέσεώς του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η σύνθεση διμεθυλογλυοξίμης από διακετύλιο και υδροξυλαμίνη για την καταβύθιση ιόντων νικελίου:



Τονίζεται ότι στις δύο κατηγορίες αντιδράσεων ομογενούς καθιζήσεως που έχουν αναφερθεί, το αντιδραστήριο καταβυθίσεως είναι το ιόν ή η ένωση, που παράγεται από την αντίδραση υδρολύσεως ή συνθέσεως.

Αντιδράσεις μεταβολής οξύτητας. Στις αντιδράσεις αυτές, που χρησιμοποιούνται όταν η διαλυτότητα του ιζήματος εξαρτάται από το pH, ρυθμίζεται η οξύτητα του διαλύματος. Κλασικό παράδειγμα είναι η υδρόλυση της ουρίας, σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση αυτή επιτρέπει την ελεγχόμενη μείωση της συγκεντρώσεως των υδρογονοιδόντων του διαλύματος και τη βραδεία καταβύθιση ενώσεων, οι οποίες είναι διαλυτές σε όξινο διάλυμα και αδιάλυτες σε αλκαλικό διάλυμα, π.χ. CaC_2O_4 .

10.5. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΣΤΗ ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

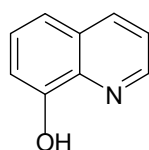
Τα ανόργανα αντιδραστήρια καταβυθίσεως σχηματίζουν δυσδιάλυτα άλατα ή ένυδρα οξείδια με μια πληθώρα στοιχείων. Η τελική μορφή του στερεού που ζυγίζεται είναι το άλας ή το αντίστοιχο οξείδιο. Μερικά από τα βασικά μειονεκτήματα των ανόργανων αντιδραστηρίων καταβυθίσεως είναι ότι δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα και συνήθως απαιτούν υψηλή θερμοκρασία πυρώσεως, για να ληφθεί το στερεό για την τελική ζύγιση.

Τα οργανικά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται στη σταθμική ανάλυση, σχηματίζουν σταθερά ιζήματα με μεγάλο μοριακό βάρος. Οι οργανικές ενώσεις, οι οποίες συνήθως χρησιμοποιούνται, έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν *χηλικές ενώσεις* με τα ιόντα τα οποία καταβυθίζουν. Στις ενώσεις αυτές, το κεντρικό άτομο συνδέεται με τους υποκαταστάτες με δύο ή περισσότερους δεσμούς και στην τελική ένωση εμφανίζονται ένας ή περισσότεροι κυκλικοί δακτύλιοι.

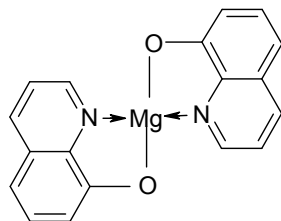
Τα οργανικά αντιδραστήρια καταβυθίσεως είναι περισσότερο εκλεκτικά και ευαίσθητα από τα αντίστοιχα ανόργανα. Η εκλεκτικότητά τους μπορεί να μεταβληθεί με αλλαγή μιας ή περισσότερων δραστικών ομάδων. Η ευαισθησία είναι ανάλογη του μοριακού βάρους του αντιδραστηρίου, επειδή λαμβάνεται ίζημα μεγάλης μάζας. Η υγρασία του ιζήματος, μετά τη διήθηση, απομακρύνεται εύκολα και σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές, που απαιτούνται, όταν χρησιμοποιούνται ανόργανα αντιδραστήρια καταβυθίσεως. Μειονεκτήματα των οργανικών αντιδραστηρίων καταβυθίσεως είναι η ευπάθειά τους στη θερμότητα, το φως και στην παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών ενώσεων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα οργανικού αντιδραστηρίου καταβυθίσεως είναι η 8-υδροξυκινολίνη. Η 8-υδροξυκινολίνη δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως αντιδραστήριο καταβυθίσεως, επειδή σχηματίζει δυσδιάλυτες ενώσεις με περισσότερα από είκοσι κατιόντα, η εκλεκτικότητα όμως μπορεί να βελτιωθεί με ρύθμιση των συνθηκών καταβυθίσεως και με καλυπτικά αντιδραστήρια. Οι ενώσεις αυτές είναι τυπικές χηλικές ενώσεις, όπως φαίνεται στο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα του μαγνησίου.

8-υδροξυκινολίνη



8-υδροξυκινολινικό μαγνήσιο



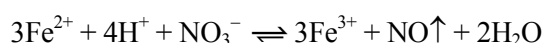
Η διάσταση της 8-υδροξυκινολίνης προς υδρογονοκατιόντα επιβάλλει την προσεκτική ρύθμιση της οξύτητας του διαλύματος κατά το σχηματισμό των 8-υδροξυκινολινικών παραγώγων. Ο έλεγχος του pH επιτρέπει και τη βελτίωση της εκλεκτικότητας του αντιδραστηρίου.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικών προσδιορισμών με οργανικά αντιδραστήρια είναι ο προσδιορισμός ιόντων αργιλίου με 8-υδροξυκινολίνη και ιόντων νικελίου με διμεθυλογλυοξίμη.

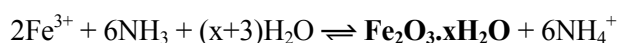
10.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΘΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

10.6.1. Σταθμικός προσδιορισμός σιδήρου

Το δείγμα διαλυτοποιείται, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή



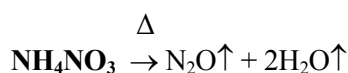
ο οποίος καταβυθίζεται ως άμορφο ένυδρο οξείδιο, από θερμά διαλύματα, με προσθήκη αραιού διαλύματος αμμωνίας:



Το ίζημα διηθείται, εκπλύνεται και πυρώνεται στους 900°C, οπότε μετατρέπεται σε Fe₂O₃ και ζυγίζεται. Η καταβύθιση του ίδιου ιζήματος μπορεί να γίνει και με υδρόλυση ουρίας.

Παρεμποδιστικά δρουν α) τα κατιόντα που σχηματίζουν δυσδιάλυτα ένυδρα οξείδια, π.χ. ιόντα Al³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺, β) ιόντα PO₄³⁻, που σχηματίζουν δυσδιάλυτο FePO₄, γ) ιόντα F⁻, που σχηματίζουν το σταθερό σύμπλοκο [FeF₆]³⁻, από το οποίο δεν μπορεί να καταβυθισθεί οξείδιο του Fe(III), δ) οργανικές υδροξενώσεις, π.χ. κιτρικά και τρυγικά ιόντα, που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το Fe(III) και ε) διοξείδιο του πυριτίου, που τυχόν δεν απομακρύνθηκε κατά τη διαλυτοποίηση, το οποίο συγκαθιζάνει με το οξείδιο του Fe(III).

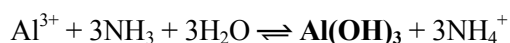
Το άμορφο ένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου είναι ζελατινώδες, έχει μεγάλη επιφάνεια και υφίσταται έντονη μόλυνση με προσρόφηση ιόντων από το διάλυμα. Η καταβύθιση γίνεται από διάλυμα που περιέχει περίσσεια ιόντων αμμωνίου και το ίζημα εκπλύνεται με διάλυμα νιτρικού αμμωνίου, οπότε στην επιφάνεια του ιζήματος προσροφώνται εκλεκτικώς ιόντα αμμωνίου. Η προσρόφηση αμμωνιακών αλάτων δεν προκαλεί σφάλμα στον προσδιορισμό, γιατί αυτά εξαχνώνονται κατά την πύρωση του ιζήματος:



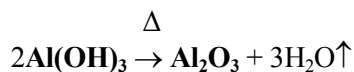
Αν η καταβύθιση γίνει από διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή αν η έκπλυση γίνει με διάλυμα νιτρικού νατρίου, τότε στην επιφάνεια του ιζήματος θα προσροφηθούν ιόντα νατρίου. Τα άλατα του νατρίου είναι δύστηκτα, δεν απομακρύνονται κατά την πύρωση, παραμένουν στην επιφάνεια του στερεού, το οποίο τελικά ζυγίζεται, και, ως εκ τούτου, προκαλούν θετικό σφάλμα στον προσδιορισμό του σιδήρου. Αν η έκπλυση γίνει με διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου, τότε υπάρχει κίνδυνος να σχηματισθεί τριχλωριούχος σίδηρος, ο οποίος είναι πτητικός στη θερμοκρασία πυρώσεως και προκαλείται αρνητικό σφάλμα.

10.6.2. Σταθμικός προσδιορισμός αργιλίου

Ο σταθμικός προσδιορισμός αργιλίου γίνεται με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος NH₃ – NH₄Cl, pH 6,0–7,5, και καταβύθιση του άμορφου ιζήματος Al(OH)₃:

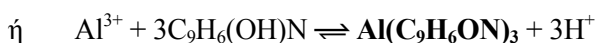
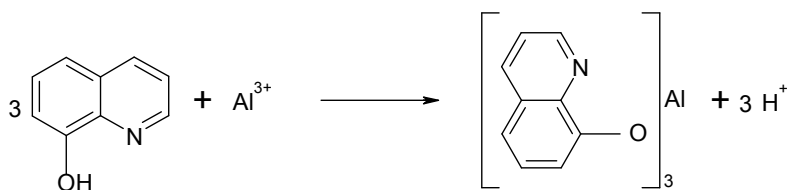


Το ίζημα διηθείται, εκπλύνεται, πυρώνεται στους 1200° C



και ζυγίζεται το οξείδιο του αργιλίου, που προκύπτει. Ο σχηματισμός του ίδιου ιζήματος μπορεί να γίνει και με υδρόλυση ουρίας.

Τα ιόντα αργιλίου καταβυθίζονται ποσοτικά και ως 8-υδροξυκινολινικό αργίλιο, $\text{Al(C}_9\text{H}_6\text{ON)}_3$, μέσα σε ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος - οξικού αμμωνίου, ώστε να δεσμεύονται τα παραγόμενα ιόντα H^+ και η ισορροπία να μετατοπίζεται προς τα δεξιά:



Μετά τη διήθηση, το κίτρινο κρυσταλλικό ίζημα ξηραίνεται στους 120-140° C και ζυγίζεται.

Οι συντελεστές μετατροπής των δύο μεθόδων σταθμικού προσδιορισμού αργιλίου είναι: $\Sigma_1 = \frac{2\text{Al}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5293$ και $\Sigma_2 = \frac{\text{Al}}{\text{Al(C}_9\text{H}_6\text{ON)}_3} = 0,0587$. Από τους συντελεστές μετατροπής Σ_1 και Σ_2 προκύπτει, ότι από 10,0 mg αργιλίου προκύπτουν 18,9 mg οξειδίου του αργιλίου και 170 mg 8-υδροξυκινολινικού αργιλίου. Επομένως, είναι προφανές ότι η ευαισθησία της μεθόδου της 8-υδροξυκινολίνης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της μεθόδου του οξειδίου του αργιλίου και το σχετικό σφάλμα ζυγίσεως είναι πολύ μικρότερο. Η μέθοδος πλεονεκτεί και κατά το ότι το ίζημα του 8-υδροξυκινολινικού αργιλίου είναι κρυσταλλικό και, ως εκ τούτου, δεν προσροφά αισθητά ξένα ιόντα και διηθείται και εκπλύνεται εύκολα. Επιπλέον, το ίζημα δεν απαιτεί πύρωση (απλή ξήρανση στους 120° C επαρκεί).

10.6.3. Σταθμικός προσδιορισμός ασβεστίου

Το ασβέστιο προσδιορίζεται σταθμικά με καταβύθιση συνήθως με τη μορφή οξαλικού ασβεστίου και πύρωση αυτού προς ανθρακικό ασβέστιο.

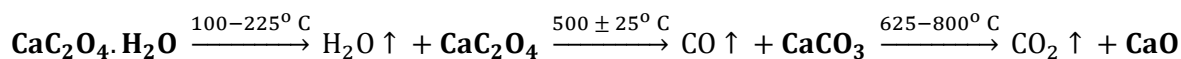
Οι σταθερές ιονισμού του οξαλικού οξέος είναι $K_1 = 3,8 \times 10^{-2}$ και $K_2 = 5,0 \times 10^{-5}$ και, για το λόγο αυτό, η διαλυτότητα του οξαλικού ασβεστίου αυξάνεται αυξανόμενης της οξύτητας του διαλύματος:



Παρά ταύτα, για να ληφθεί μακροκρυσταλλικό και εύκολα διηθούμενο ίζημα, η καταβύθιση αρχίζει σε συνθήκες μεγάλης διαλυτότητας, δηλαδή από όξινα και θερμά διαλύματα και στη συνέχεια, για να γίνει αυτή ποσοτική, αυξάνεται το pH του διαλύματος σε 4 περίπου, με προσθήκη αμμωνίας. Ο έλεγχος του υπερκορεσμού με μεταβολή της διαλυτότητας μπορεί να γίνει και με υδρόλυση ουρίας, για την ελεγχόμενη μείωση της οξύτητας του διαλύματος, με την τεχνική της ομογενούς καθίζησης. Ομογενής καθίζηση οξαλικού ασβεστίου μπορεί να γίνει και με υδρόλυση οξαλικού διαιθυλεστέρα. Το ίζημα εκπλύνεται με αραιό διάλυμα οξαλικού

αμμωνίου για να ελαττωθεί η διαλυτότητά του (επίδραση κοινού ιόντος). Τα ιόντα αμμωνίου απομακρύνονται κατά την πύρωση.

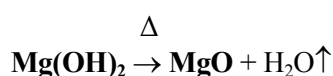
Το οξάλικο ασβέστιο καταβυθίζεται υπό τη μορφή του μονοϋδρίτη $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Οι μεταβολές τις οποίες υφίσταται το οξάλικο ασβέστιο κατά την πύρωση συνοψίζονται ως εξής:



Από τις θερμικές μεταβολές του οξάλικου ασβεστίου φαίνεται, ότι η πύρωση του στερεού προς ανθρακικό ασβέστιο απαιτεί προσεκτικό έλεγχο της θερμοκρασίας στην περιοχή $500 \pm 25^\circ \text{C}$. Αν η θερμοκρασία πυρώσεως υπερβεί αυτή την τιμή, τότε θα σχηματισθεί οξείδιο του ασβεστίου, το οποίο έχει μικρή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, είναι υγροσκοπικό και απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Άρα, η πύρωση του στερεού πρέπει να γίνει σε κλίβανο με αυστηρά ελεγχόμενη θερμοκρασία στην περιοχή $475 - 525^\circ \text{C}$ και όχι με λύχνο, που είναι πολύ απλούστερος, αλλά δεν επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας.

10.6.4. 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. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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



Μη απαραίτητο ύδωρ είναι η υγρασία, που προσροφάται στην επιφάνεια ή εγκλωβίζεται στο εσωτερικό ενός στερεού κατά το σχηματισμό του από υδατικό διάλυμα.

Ο προσδιορισμός ύδατος μπορεί να γίνει με έμμεση ή με άμεση μέθοδο.

Έμμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού ύδατος

Μια προζυγισμένη ποσότητα στερεού δείγματος θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε να εκδιωχθεί το ύδωρ, το οποίο υπολογίζεται από τη μείωση του βάρους. Η θερμοκρασία εκδιώξεως του ύδατος είναι καθορισμένη για κάθε στερεό και επιλέγεται από το αντίστοιχο θερμόγραμμα. 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 περισσότεροι 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 , $\text{Mg(ClO}_4)_2$. Το ύδωρ υπολογίζεται από την αύξηση του βάρους του υοειδούς σωλήνα.

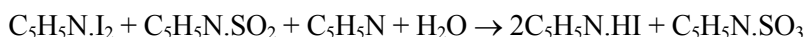
β) Μία ημιεμπειρική μέθοδος για ορυκτά βασίζεται στη μέτρηση του όγκου του ακετυλενίου, το οποίο προκύπτει από την ανάμειξη του δείγματος με ανθρακασβέστιο.

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

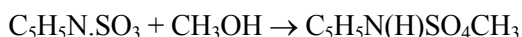
Η μέθοδος Karl Fischer δεν είναι σταθμική, αλλά ογκομετρική μέθοδος οξειδοαναγωγής, και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ύδατος σε οργανικούς διαλύτες ή στερεά. Το αντιδραστήριο Karl Fischer είναι διάλυμα ιωδίου και διοξειδίου του θείου σε μείγμα πυριδίνης και απόλυτης μεθανόλης. Τα υγρά δείγματα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

Η αντίδραση ογκομετρήσεως είναι:

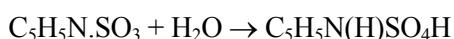


Το αντιδραστήριο Karl Fischer είναι καστανόχρωμο, ενώ το προϊόν της αντιδράσεως ογκομετρήσεως είναι άχρωμο. Το τελικό σημείο της ογκομετρήσεως καθορίζεται από τον καστανό χρωματισμό του διαλύματος με την πρώτη περίσσεια αντιδραστηρίου.

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.

10.7. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

10.1. Γιατί πρέπει να αποφεύγεται ο μεγάλος σχετικός υπερκορεσμός κατά το σχηματισμό ενός ιζήματος και πώς επιτυγχάνεται αυτό;

10.2. Τι προσφέρει η τεχνική της ομογενούς καθιζήσεως και με ποιους τρόπους μπορεί αυτή να γίνει;

10.3. Γιατί προτιμώνται ηλεκτρολύτες με κοινό ιόν για την έκπλυση ενός ιζήματος;

10.4. Γιατί προτιμώνται άλατα του αμμωνίου, αντί νατρίου ή καλίου, για την έκπλυση ενός ιζήματος;

10.5. Πώς επιλέγεται η θερμοκρασία πυρώσεως ενός ιζήματος προς την τελική μορφή του στερεού για ζύγιση;

10.6. 0,1330 g δείγματος, που αποτελείται μόνο από KCl και NaCl, περιέχουν 0,0709 g Cl. Να υπολογισθεί η % περιεκτικότητα του δείγματος σε K και Na.

10.7. Μείγμα KCl - NaBr μετατρέπεται στα αντίστοιχα θειικά άλατα χωρίς να παρατηρηθεί μεταβολή στο βάρος του. Να υπολογισθεί η % περιεκτικότητα του δείγματος σε NaBr.

10.8. Η περιεκτικότητα μείγματος BaSO_4 - PbSO_4 σε Pb είναι ίση με 33,71% της περιεκτικότητάς του σε Ba. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του μείγματος σε BaSO_4 .

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 10^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

11. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται η θεωρία των ογκομετρήσεων καθιζήσεως καθώς επίσης και επιλεγμένες εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία.

Προαπαιτούμενη γνώση

Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 11 είναι απαραίτητες οι βασικές γνώσεις ισορροπίας δυσδιαλύτων ενώσεων όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 10.

11.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ογκομετρήσεις καθιζήσεως είναι η μικρότερη ομάδα των ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσεως και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό αλογονοϊόντων με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου. Σε αντίθεση με την ποιοτική ανάλυση, όπου χρησιμοποιούνται πολλές αντιδράσεις καθιζήσεως, ο αριθμός των αντιδράσεων αυτών που χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση είναι περιορισμένος. Αυτό οφείλεται στο ότι για να χρησιμοποιηθεί μία αντίδραση καθιζήσεως στην ογκομετρική ανάλυση πρέπει να πληροί ορισμένους όρους, τους οποίους όμως λίγες μόνο αντιδράσεις πληρούν. Οι κυριότεροι από αυτούς τους όρους είναι:

1. Η ταχύτητα της αντιδράσεως καθιζήσεως πρέπει να είναι μεγάλη, ιδίως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Επίσης, πρέπει να είναι γρήγορη και η αποκατάσταση της ισορροπίας. Η ταχύτητα καθιζήσεως μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της θερμοκρασίας ή με προσθήκη οργανικού διαλύτη στο υδατικό διάλυμα (π.χ. αιθυλική αλκοόλη). Αν η ταχύτητα καθιζήσεως δεν είναι ικανοποιητική για άμεση ογκομέτρηση, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική της οπισθοογκομετρήσεως.

2. Η αντίδραση πρέπει να είναι ποσοτική και να γίνεται σύμφωνα με μία σαφώς καθορισμένη στοιχειομετρία. Για παράδειγμα, η αντίδραση καθιζήσεως των χλωριούχων με τη μορφή AgCl χρησιμοποιείται και για τον ογκομετρικό προσδιορισμό χλωριούχων, γιατί τα ιόντα Cl^- αντιδρούν με τα ιόντα Ag^+ με σαφώς καθορισμένη αναλογία 1:1. Αντίθετα, οι αντιδράσεις καθιζήσεως πολλών μεταλλοϊόντων (π.χ. Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) με τη μορφή υδροξειδίων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ογκομετρικό προσδιορισμό τους με πρότυπο διάλυμα βάσεως, π.χ. NaOH , γιατί οι αντιδράσεις αυτές δεν γίνονται με σαφώς καθορισμένη αναλογία, επειδή τα υδροξείδια προσροφούν ιόντα υδροξυλίου και ξένα μεταλλοϊόντα και μάλιστα σε ποσότητες κυμαινόμενες, που εξαρτώνται από τις συνθήκες καθιζήσεως και τη σύσταση και συγκέντρωση του διαλύματος. Σε αντίθεση δε με τη σταθμική ανάλυση, όπου η δυσκολία λόγω συγκαθιζήσεως υπερνικάται με διάλυση του ιζήματος και επανακαταβύθιση, η τεχνική της επανακαταβύθισης δεν είναι πρακτικώς εφαρμόσιμη στην ογκομετρική ανάλυση.

3. Πρέπει να υπάρχει κατάλληλος τρόπος για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομετρήσεως. Οι συνθεότερες τεχνικές καθορισμού του τελικού σημείου είναι οι παρακάτω:

- Παύση σχηματισμού ιζήματος
- Σχηματισμός έγχρωμου ιζήματος (μέθοδος Mohr)
- Σχηματισμός ευδιάλυτου έγχρωμου σύμπλοκου ιόντος (μέθοδος Volhard)
- Προσρόφηση δείκτη από το ιζήμα (δείκτες προσροφήσεως, μέθοδος Fajans)

11.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ

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 AgNO₃ 0,1000 M.

Λύση. 1. Αρχικά. Πριν αρχίσει η ογκομέτρηση έχουμε $[Cl^-] = 0,1000 \text{ M}$ 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

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

και επειδή ισχύει η σχέση

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

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 AgNO₃ 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 AgNO₃, έχουμε

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

και $pCl = 4,87$.

4. Μετά το ισοδύναμο σημείο. Υπολογίζεται η περίσσεια των ιόντων Ag^+ στο διάλυμα, που είναι το άθροισμα της περισσειας AgNO₃ που προστέθηκε και των ιόντων Ag^+ που προέρχονται από το AgCl π.χ. μετά την προσθήκη 51,00 mL διαλύματος AgNO₃ έχουμε

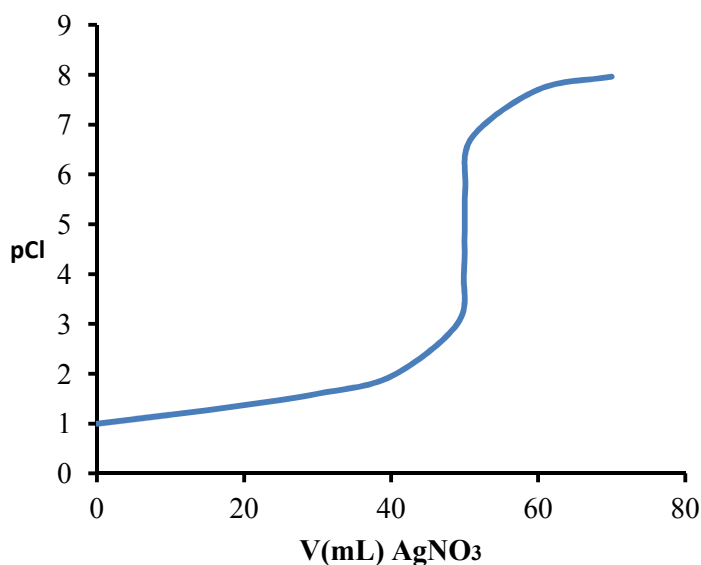
$$[Ag^+] = \frac{\text{mmol } Ag^+ \text{ που έχουν προστεθεί μετά το Ι.Σ.}}{\text{ολικός όγκος διαλύματος σε mL}} + \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Ag^+]} \approx \frac{0,1000 \text{ mmol}}{101,0 \text{ mL}} = 9,9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

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 $\text{pCl} = 6,74$.

Στο Σχήμα 11.1. δίνεται η αντίστοιχη καμπύλη ογκομετρήσεως.



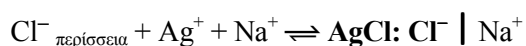
Σχήμα 11.1. Καμπύλη ογκομετρήσεως (pCl ως συνάρτηση όγκου τιτλοδότη) για την ογκομέτρηση 50,00 mL NaCl 0,1000 M με AgNO_3 0,1000 M.

11.3. ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ

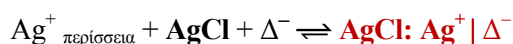
Οι δείκτες προσροφήσεως (adsorption indicators) είναι οργανικές ενώσεις, που είναι ασθενή οξέα ή ασθενείς βάσεις, και έχουν την ικανότητα να προσροφώνται στην επιφάνεια ενός ιζήματος, το οποίο παράγεται κατά τη διάρκεια μιας ογκομετρήσεως καθίζησης. Η προσρόφηση του δείκτη πρέπει να γίνεται στο ισοδύναμο σημείο της ογκομετρήσεως ή πολύ κοντά σε αυτό και να έχει ως αποτέλεσμα το χρωματισμό του ιζήματος και, αν το διάλυμα του δείκτη είναι έγχρωμο, τον ταυτόχρονο αποχρωματισμό του ογκομετρούμενου διαλύματος.

Κλασικό παράδειγμα δείκτη προσροφήσεως είναι η φλουορεσκεΐνη, που χρησιμοποιείται στον ογκομετρικό προσδιορισμό χλωριούχων με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 με τη μέθοδο Fajans. Σε υδατικά διαλύματα, ο δείκτης (ΗΔ) διίσταται μερικώς προς H^+ και φλουορεσκεϊνικά ανιόντα, που χρωματίζουν το διάλυμα πρασινοκίτρινο. Τα φλουορεσκεϊνικά ανιόντα σχηματίζουν με ιόντα Ag^+ δυσδιάλυτο ίζημα (φλουορεσκεϊνικός άργυρος) με έντονο κόκκινο χρώμα. Όταν όμως η φλουορεσκεΐνη χρησιμοποιείται ως δείκτης προσροφήσεως, η συγκέντρωσή της είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση που απαιτείται για την καθίζηση φλουορεσκεϊνικού αργύρου.

Στα πρώτα στάδια της ογκομετρήσεως διαλύματος NaCl με ιόντα Ag^+ (πριν από το ισοδύναμο σημείο), τα σωματίδια του χλωριούχου αργύρου προσροφούν ιόντα Cl^- , που βρίσκονται σε περίσσεια στο διάλυμα, και είναι αρνητικώς φορτισμένα



Τα αρνητικώς φορτισμένα φλουορεσκεϊνικά ιόντα απωθούνται από την επιφάνεια του ιζήματος και παραμένουν στο διάλυμα, το οποίο διατηρεί το πρασινοκίτρινο χρώμα. Αμέσως μετά το ισοδύναμο σημείο, υπάρχει περίσσεια ιόντων Ag^+ , τα οποία προσροφώνται από τα σωματίδια χλωριούχου αργύρου, που φορτίζονται έτσι θετικώς. Τα θετικώς φορτισμένα σωματίδια του AgCl έλκουν και προσροφούν τα ανιόντα του δείκτη, με αποτέλεσμα το ιζήμα να χρωματίζεται κόκκινο



Πρέπει να τονισθεί ότι η αλλαγή του χρώματος είναι αποτέλεσμα προσροφήσεως και όχι καθιζήσεως, γιατί το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων Ag^+ και φλουορεσκεϊνης είναι μικρότερο από τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του αντίστοιχου ιζήματος ($[\text{Ag}^+][\Delta^-] < K_{\text{sp}}(\text{Ag}\Delta)$). Αντί φλουορεσκεϊνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης προσροφήσεως η διχλωροφλουορεσκεϊνη.

Για την επιτυχή χρησιμοποίηση ενός δείκτη προσροφήσεως, το ιζήμα και ο δείκτης πρέπει να έχουν τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Το προσροφούμενο ιόν του δείκτη (π.χ. ανιόν διχλωροφλουορεσκεϊνης, Δ^-) πρέπει να έχει αντίθετο φορτίο από το ιόν που χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση (π.χ. Ag^+).

2. Επειδή η ενδεικτική αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια του ιζήματος και όχι στο διάλυμα, η επιφάνεια του ιζήματος πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη, ώστε να προσροφηθεί ποσότητα δείκτη επαρκής για να προκαλέσει αντιληπτή χρωματική αλλαγή. Γι' αυτό επιδιώκεται η διατήρηση της κολλοειδούς καταστάσεως, σε αντίθεση με το σταθμικό προσδιορισμό χλωριούχων, όπου επιδιώκεται η καταστροφή της κολλοειδούς καταστάσεως. Για το λόγο αυτό η ογκομέτρηση γίνεται γρήγορα, σε χαμηλή θερμοκρασία, προς αποφυγή κροκιδώσεως του ιζήματος και προστίθεται κάποια ουσία, που προστατεύει το κολλοειδές, π.χ. δεξτρίνη. Η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- πρέπει να είναι τουλάχιστον 0,005 M, γιατί σε αντίθετη περίπτωση η ποσότητα του ιζήματος που θα σχηματισθεί και κατά συνέπεια και η επιφάνειά του θα είναι ανεπαρκής για την προσρόφηση του δείκτη, με αποτέλεσμα το τελικό σημείο να είναι ασαφές.

3. Μεγάλη επιφάνεια ιζήματος καθιστά πιο απότομη τη χρωματική αλλαγή, συγχρόνως όμως ευνοεί και τη φωτοχημική διάσπαση του AgCl από το άμεσο ηλιακό φως. Γι' αυτό οι ογκομετρήσεις πρέπει να γίνονται στο διάχυτο ηλιακό φως και όχι στο άμεσο.

4. Πρέπει να υπάρχει ορισμένη τάση προσροφήσεως του δείκτη στην επιφάνεια του ιζήματος, ώστε η προσρόφηση του δείκτη να γίνεται στο ισοδύναμο σημείο ή πολύ κοντά σε αυτό. Αν ο δείκτης προσροφάται ασθενέστερα απ' ό,τι πρέπει, τότε η χρωματική αλλαγή στο τελικό σημείο είναι ασαφής και καθυστερημένη (θετικό σφάλμα), ενώ αν ο δείκτης προσροφάται ισχυρότερα απ' ό,τι πρέπει, τότε η χρωματική αλλαγή είναι πρόωρη (αρνητικό σφάλμα). Για παράδειγμα, η διχλωροφλουορεσκεϊνη είναι κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση οποιουδήποτε αλογονοϊόντος με Ag^+ σε pH 4, γιατί το ανιόν της δεν εκτοπίζει το αλογονοϊόν X^- από το σωματίδιο AgX:X^- . Αντίθετα, η τετραβρωμοφλουορεσκεϊνη (εωσίνη) είναι ακατάλληλη ως δείκτης για την ογκομέτρηση χλωριούχων σε οποιοδήποτε pH, γιατί το ανιόν της προσροφάται πολύ ισχυρά και εκτοπίζει το ιόν Cl^- από το σωματίδιο AgCl:Cl^- , πολύ πριν από το ισοδύναμο σημείο.

5. Επειδή ο δείκτης προσροφήσεως είναι ένα ασθενές οξύ ή μία ασθενής βάση, η σταθερά ιονισμού του και το pH του διαλύματος θα καθορίσουν τη συγκέντρωση του προσροφούμενου ιόντος του δείκτη (για συγκεκριμένη αναλυτική συγκέντρωση του δείκτη). Γι' αυτό απαιτείται έλεγχος του pH κατά την ογκομέτρηση, γιατί με προσεκτική ρύθμισή του η προσρόφηση του δείκτη γίνεται στο ισοδύναμο σημείο. Η δυνατότητα ρυθμίσεως των συνθηκών, ώστε το τελικό σημείο να συμπίπτει με το ισοδύναμο σημείο, και το απότομο της χρωματικής αλλαγής αποτελούν τα κύρια πλεονεκτήματα των δεικτών προσροφήσεως.

6. Όταν υπάρχει μεγάλη περίσσεια ξένων ηλεκτρολυτών στο ογκομετρούμενο διάλυμα, τότε υπάρχει τάση κροκιδώσεως του ιζήματος αλλά και αντικαταστάσεως των προσροφημένων ιόντων του δείκτη από ιόντα των ξένων ηλεκτρολυτών.

Οι ογκομετρήσεις καθιζήσεως με δείκτες προσροφήσεως είναι γρήγορες, ακριβείς και έχουν καλή

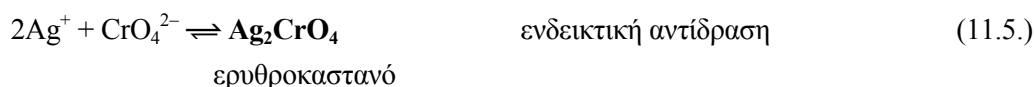
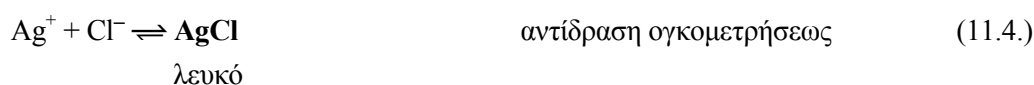
επαναληψιμότητα, αλλά ο αριθμός τους είναι περιορισμένος, επειδή υπάρχουν πολύ λίγες αντιδράσεις καθίζσεως που σχηματίζουν γρήγορα κolloειδή σωματίδια.

11.4. ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ

Ο ογκομετρικός προσδιορισμός ιόντων Cl^- γίνεται, είτε με άμεση ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 (μέθοδοι Mohr και Fajans), είτε έμμεσα με την τεχνική της οπισθοογκομετρήσεως (μέθοδος Volhard).

A. Μέθοδος Mohr

Η μέθοδος Mohr είναι μία από τις παλαιότερες αναλυτικές μεθόδους (1856), αλλά και η λιγότερο ακριβής από τις τρεις αργυρομετρικές μεθόδους προσδιορισμού χλωριούχων. Η μέθοδος βασίζεται στην κλασματική καθίζηση των χλωριούχων σε διάλυμα που περιέχει χρωμικά ιόντα, τα οποία δρουν ως δείκτης. Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:



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

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

Άρα, η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων πρέπει να είναι

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]_{\text{I.Σ.}}^2} = \frac{1,9 \times 10^{-12}}{1,8 \times 10^{-10}} = 0,011 \text{ M}$$

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 σημείο⁶⁸. 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 αγνώστου⁶⁹, είτε με εκτέλεση τυφλού (λευκού) πειράματος, για τον καθορισμό της υπερβάσεως του ισοδύναμου σημείου (blank).

Ο σχηματισμός Ag_2CrO_4 μπορεί να συμβεί και πριν από το ισοδύναμο σημείο, εξαιτίας τοπικής περίσσειας ιόντων Ag^+ , η οποία μπορεί να οφείλεται στην πολύ γρήγορη προσθήκη του διαλύματος AgNO_3 ή σε ανεπαρκή ανάδευση του διαλύματος. Αυτό όμως δεν προκαλεί σφάλμα, γιατί το ίζημα του Ag_2CrO_4 αντιδρά ταχέως με τα ιόντα Cl^- που δεν έχουν ακόμη ογκομετρηθεί, σύμφωνα με την αντίδραση

⁶⁸ Απαιτείται προσθήκη περίσσειας πρότυπου διαλύματος AgNO_3 , ώστε $[\text{Ag}^+]_{\text{T.Σ.}} > [\text{Ag}^+]_{\text{I.Σ.}}$, για να σχηματισθεί το ίζημα Ag_2CrO_4 .

⁶⁹ Αν χρησιμοποιηθεί η ίδια περίπου ποσότητα AgNO_3 κατά την τιτλοδότηση και την ογκομέτρηση, το σφάλμα ογκομετρήσεως πρακτικώς μηδενίζεται.



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{1,9 \times 10^{-12}}{(1,8 \times 10^{-10})^2} = 5,9 \times 10^7$$

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό, ότι ένα έγχρωμο ίζημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό του τελικού σημείου (ενδεικτικό ίζημα) στον αργυρομετρικό προσδιορισμό των χλωριούχων, αν έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

α. Η διαλυτότητα του ενδεικτικού ιζήματος πρέπει να είναι κατάλληλη. Στην περίπτωση του Ag_2CrO_4 , η διαλυτότητα είναι τόσο, ώστε με κατάλληλη συγκέντρωση χρωμικών, το ενδεικτικό ίζημα να σχηματίζεται πολύ κοντά στο ισοδύναμο σημείο. Αν η διαλυτότητα του ενδεικτικού ιζήματος ήταν μικρότερη ή μεγαλύτερη, τότε το ίζημα θα σχηματιζόταν πολύ πριν ή μετά το ισοδύναμο σημείο, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα μεγάλα σφάλματα.

β. Το ενδεικτικό ίζημα πρέπει να σχηματίζεται και να αναδιαλύεται γρήγορα και εύκολα. Ο Ag_2CrO_4 έχει την ιδιότητα αυτή, αλλά ο αριθμός τέτοιων ιζημάτων είναι μικρός. Γι' αυτό είναι πολύ μικρός ο αριθμός ενδεικτικών ιζημάτων, που χρησιμοποιούνται ως εσωτερικοί δείκτες, δηλαδή σχηματίζονται εντός του ογκομετρούμενου διαλύματος.

γ. Το ενδεικτικό ίζημα πρέπει να είναι έντονα χρωματισμένο, ώστε να μην απαιτείται μεγάλη περίσσεια AgNO_3 για να γίνει αντιληπτό.

Παράδειγμα 11-2. Να διερευνηθεί αν τα έντονα χρωματισμένα ιζήματα α) Ag_2A ($K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{A}) = 1,0 \times 10^{-8}$) και β) AgB ($K_{\text{sp}}(\text{AgB}) = 1,0 \times 10^{-8}$) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εσωτερικοί δείκτες (ενδεικτικά ιζήματα) στη μέθοδο Mohr

Λύση. α) Η αντίδραση αναδιαλύσεως του ενδεικτικού ιζήματος, αν αυτό σχηματισθεί πριν από το ισοδύναμο σημείο, είναι



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{A})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{1,0 \times 10^{-8}}{(1,8 \times 10^{-10})^2} = 3,1 \times 10^{11}$$

Η θεωρητικώς απαιτούμενη $[\text{A}^{2-}]$ για το σχηματισμό του ενδεικτικού ιζήματος στο ισοδύναμο σημείο είναι

$$[\text{A}^{2-}]_{\text{Ι.Σ.}} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{A})}{[\text{Ag}^+]_{\text{Ι.Σ.}}^2} = \frac{1,0 \times 10^{-8}}{1,8 \times 10^{-10}} = 56 \text{ M}$$

Από τα αποτελέσματα προκύπτει μεν, ότι το ίζημα Ag_2A αναδιαλύεται, αν σχηματισθεί πριν από το ισοδύναμο σημείο, αλλά η απαιτούμενη $[\text{A}^{2-}]$ για να αρχίσει ο σχηματισμός του ιζήματος στο ισοδύναμο σημείο είναι

πρακτικώς αδύνατο να επιτευχθεί. Άρα, το ίζημα Ag_2A δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικός δείκτης στη μέθοδο Mohr.

β) Η αντίδραση αναδιαλύσεως του ενδεικτικού ιζήματος, αν αυτό σχηματισθεί πριν από το ισοδύναμο σημείο, είναι



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgB})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{1,0 \times 10^{-8}}{1,8 \times 10^{-10}} = 56$$

Από τη μικρή τιμή της K φαίνεται ότι το ίζημα AgB δεν αναδιαλύεται ποσοτικά, αν σχηματισθεί πριν από το ισοδύναμο σημείο, και επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικός δείκτης στη μέθοδο Mohr.

Στη μέθοδο Mohr επιβάλλεται η ρύθμιση του pH μεταξύ 6,5 και 10 (συνήθως με NaHCO_3). Σε $\text{pH} > 10$, υπάρχει κίνδυνος καθιζήσεως υδροξειδίου ή οξειδίου του αργύρου. Σε $\text{pH} < 6,5$, τα ιόντα CrO_4^{2-} μετατρέπονται σε ιόντα HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και σε ποσοστό που αυξάνεται όσο ελαττώνεται το pH του διαλύματος



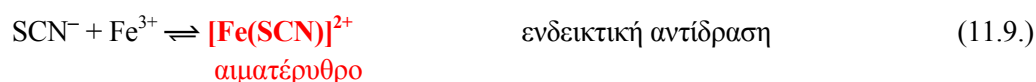
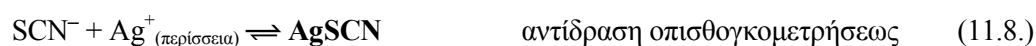
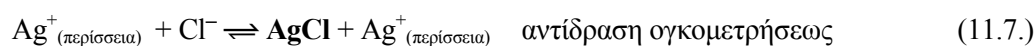
Ο διχρωμικός άργυρος έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα από το χρωμικό άργυρο και γι' αυτό απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων Ag^+ για το σχηματισμό ιζήματος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το σφάλμα ογκομετρήσεως σε όξινα διαλύματα, και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο μικρότερο είναι το pH του διαλύματος.

Στη μέθοδο Mohr δρουν παρεμποδιστικά τα παρακάτω κατιόντα: 1) Έγχρωμα κατιόντα, π.χ. Cu^{2+} , Ni^{2+} , 2) κατιόντα που σχηματίζουν ιζήματα με τα χρωμικά, π.χ. Ba^{2+} , Pb^{2+} , 3) κατιόντα που σε ουδέτερα διαλύματα σχηματίζουν ιζήματα βασικών χλωριούχων αλάτων, π.χ. Bi^{3+} , Sn^{2+} , 4) κατιόντα που σχηματίζουν σταθερά χλωριούχου σύμπλοκα, π.χ. Cd^{2+} , Hg^{2+} , 5) ιόντα που ανάγουν τον Ag^+ προς Ag , π.χ. Fe^{2+} και 6) ανιόντα που σε ουδέτερο περιβάλλον σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα αργύρου, π.χ. θειούχα.

Η μέθοδος Mohr χρησιμοποιείται και για τον προσδιορισμό βρωμιούχων, δεν παρέχει όμως ακριβή αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό ιωδιούχων και θειοκυανικών ιόντων, γιατί τα ιζήματα AgI και AgSCN προσροφούν χρωμικά ιόντα και ως εκ τούτου τα τελικά σημεία είναι ασαφή.

B. Μέθοδος Volhard

Η μέθοδος Volhard χρησιμοποιείται για τον άμεσο ογκομετρικό προσδιορισμό ιόντων Ag^+ με πρότυπο διάλυμα θειοκυανικών ιόντων και για τον έμμεσο προσδιορισμό των αλογονοϊόντων, αλλά και οποιουδήποτε ιόντος, που καταβυθίζεται ποσοτικά με AgNO_3 (με διήθηση του ιζήματος, διάλυσή του σε οξύ και ογκομέτρηση των ιόντων Ag^+ με SCN^-). Οι αντιδράσεις που γίνονται κατά την ογκομέτρηση χλωριούχων είναι:



Κατά την προσθήκη των θειοκυανικών ιόντων μπορούν να γίνουν οι αντιδράσεις (11.8.) και (11.9.), οι συνθήκες όμως ρυθμίζονται έτσι, ώστε η αντίδραση (11.9.), που καθορίζει το τελικό σημείο, να αρχίζει μετά την αποπεράτωση της αντιδράσεως (11.8.), όταν δηλαδή η $[Ag^+]$ έχει ελαττωθεί στην τιμή που έχει στο ισοδύναμο σημείο.

Τα ιόντα Fe^{3+} και SCN^- σχηματίζουν σειρά συμπλόκων με το γενικό τύπο $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ ($n = 1-6$), αλλά στη μέθοδο Nohlhard πρακτικώς υπάρχει μόνο το ιόν $[Fe(SCN)]^{2+}$, επειδή η συγκέντρωση των θειοκυανικών ιόντων είναι πολύ μικρή.

Επειδή είναι $K_{sp(AgCl)} = 1,8 \times 10^{-10} \gg 1 \times 10^{-12} = K_{sp(AgSCN)}$, κατά την οπισθογκομέτρηση της περίσσειας Ag^+ είναι δυνατό να γίνει η αντίδραση



για την οποία ισχύει η σχέση

$$K = \frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{K_{sp(AgCl)}}{K_{sp(AgSCN)}} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-12}} = 180$$

Για να αποφευχθεί η μερική αναδιάλυση του $AgCl$, σύμφωνα με την αντίδραση (11.10.), μπορούν να γίνουν τα παρακάτω: 1) Απομάκρυνση του $AgCl$ με διήθηση. Ο τρόπος αυτός δίνει καλά αποτελέσματα, απαιτείται όμως πολύς χρόνος. 2) Αδρανοποίηση του $AgCl$ με προσθήκη οργανικού υγρού, που δεν αναμειγνύεται με το ύδωρ, π.χ. νιτροβενζολίου, που επικαλύπτει τα σωματίδια του $AgCl$ και έτσι παρεμποδίζει την αντίδρασή τους με τα θειοκυανικά ιόντα. 3) Αύξηση της συγκεντρώσεως των ιόντων Fe^{3+} , ώστε η απαιτούμενη συγκέντρωση των θειοκυανικών ιόντων στο ισοδύναμο σημείο να είναι πολύ μικρή και ανεπαρκής για τη μετατροπή του $AgCl$ σε $AgSCN$.

Όταν η μέθοδος Volhard χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση ανιόντων που σχηματίζουν ιζήματα αργύρου περισσότερο δυσδιάλυτα από το $AgSCN$, όπως π.χ. Br^- και I^- , οι αντίστοιχες αντιδράσεις με την αντίδραση (7-16) πρακτικώς δεν γίνονται και η περίσσεια των ιόντων Ag^+ οπισθογκομετρείται με θειοκυανικά ιόντα, παρουσία του αντίστοιχου ιζήματος.

Ένα έγχρωμο ευδιάλυτο σύμπλοκο ιόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό του τελικού σημείου σε μια ογκομέτρηση καθιζήσεως, αν έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Το χρώμα του συμπλόκου ιόντος πρέπει να είναι έντονο, γιατί διαφορετικά απαιτείται μεγάλη περίσσεια πρότυπου διαλύματος για την εμφάνιση αντιληπτού χρώματος. Η ελάχιστη συγκέντρωση ενός έγχρωμου συμπλόκου ιόντος που είναι απαραίτητη για την εμφάνιση αντιληπτού χρώματος καλείται *όριο ανιχνευσιμότητας*.

2. Η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου, K_f , πρέπει να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε ο σχηματισμός του συμπλόκου να γίνεται στο ισοδύναμο σημείο ή πολύ κοντά σε αυτό. Αυτό επιτυγχάνεται στην περίπτωση του συμπλόκου $[Fe(SCN)]^{2+}$. Αν η K_f του $[Fe(SCN)]^{2+}$ ήταν πολύ μεγαλύτερη ή μικρότερη από την πρότυπη, τότε η εμφάνιση του χρώματος θα γινόταν πολύ πριν ή μετά το ισοδύναμο σημείο, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν μεγάλα σφάλματα.

3. Ο σχηματισμός και η αντιστρεπτή διάσταση του συμπλόκου πρέπει να γίνονται εύκολα.

Στη μέθοδο Volhard η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου πρέπει να είναι 0,1-1 M, γιατί σε λιγότερο όξινα διαλύματα σχηματίζονται από τον ιονισμό των ιόντων $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ τα έγχρωμα ιόντα $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (πορτοκαλόχρωμο) και $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (καστανόχρωμο), τα οποία εμποδίζουν την παρατήρηση του αιματέρυθρου $[Fe(SCN)]^{2+}$.

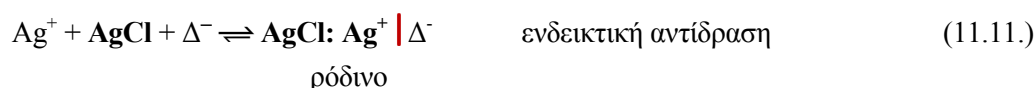
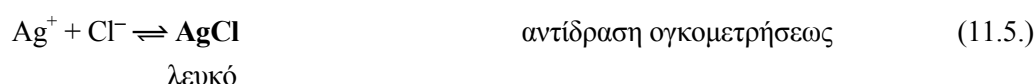
Η μέθοδος Volhard πλεονεκτεί ως προς τις μεθόδους Mohr και Fajans κατά το ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ογκομετρικό προσδιορισμό αλογονοϊόντων σε ισχυρώς όξινα διαλύματα, όπου είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν οι άλλες μέθοδοι, μειονεκτεί όμως ως προς αυτές κατά το ότι απαιτούνται δύο

πρότυπα διαλύματα.

Η μέθοδος Volhard δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν στο ογκομετρούμενο διάλυμα συνυπάρχουν οξειδωτικές ουσίες, γιατί τα θειοκυανικά ιόντα έχουν αναγωγικές ιδιότητες, ούτε όταν συνυπάρχουν κατιόντα που σχηματίζουν αδιάλυτα θειοκυανικά άλατα, π.χ. Hg(II). Στις περιπτώσεις αυτές είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των ουσιών που παρεμποδίζουν, συχνά όμως αρκεί κατάλληλη προκατεργασία του δείγματος, π.χ. με μία αναγωγική ουσία.

Γ. Μέθοδος Fajans

Στη μέθοδο Fajans, τα ιόντα Cl^- ογκομετρούνται με ιόντα Ag^+ και ο καθορισμός του τελικού σημείου γίνεται με δείκτη προσροφήσεως, π.χ. διχλωροφλουορεσκεΐνη (ΗΔ), σύμφωνα με τις αντιδράσεις



11.5. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

11.1. Οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λανθασμένες; Να δικαιολογήσετε την απάντησή.

α) Η ογκομέτρηση ιόντων Cl^- με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 με τις μεθόδους Mohr και Volhard εξαρτάται από την οξύτητα του διαλύματος.

β) Η ογκομέτρηση ιόντων Cl^- με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 με τη μέθοδο Fajans και δείκτη διχλωροφλουορεσκεΐνη πρέπει να γίνεται σε pH 4 - 10.

γ) Το πρότυπο διάλυμα AgNO_3 πρέπει να τιτλοδοτηθεί, αν και είναι πρωτογενές, για να χρησιμοποιηθεί στη μέθοδο Mohr.

δ) Η κολλοειδής κατάσταση του AgCl πρέπει να διατηρείται στον ογκομετρικό προσδιορισμό ιόντων Cl^- με τη μέθοδο Fajans, αλλά να καταστρέφεται στο σταθμικό προσδιορισμό Cl^- με σχηματισμό του ίδιου ιζήματος.

ε) Κατά τον ογκομετρικό προσδιορισμό ιόντων Cl^- με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 , η τοπική περίσσεια τιτλοδότη στο ογκομετρούμενο διάλυμα προκαλεί σφάλμα στη μέθοδο Mohr.

11.2. Στη μέθοδο Volhard προσδιορισμού βρωμιούχων, αν W g είναι το βάρος του δείγματος προς ανάλυση, V_A και M_A ο όγκος σε mL και η μοριακότητα του χρησιμοποιηθέντος διαλύματος AgNO_3 , αντίστοιχα, και V_T και M_T ο όγκος σε mL και η μοριακότητα του χρησιμοποιηθέντος διαλύματος KSCN , αντίστοιχα, να εξαχθεί γενική σχέση, που να δίνει την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε βρώμιο ως συνάρτηση των παραπάνω παραμέτρων.

11.3. Για την εύρεση του όγκου δεξαμενής με ακανόνιστο σχήμα, ένας χημικός έκανε τα εξής: Πρόσθεσε στη δεξαμενή 78,3 g NaCl και τη γέμισε με ύδωρ. Μετά τη διάλυση του NaCl, καταναλώθηκαν 10,45 mL διαλύματος AgNO_3 0,1007 M για την ογκομέτρηση των χλωριούχων σε 100,0 mL διαλύματος. Ποιος είναι ο όγκος της δεξαμενής;

11.4. 0,4522 g μείγματος NaCl και NaBr διαλύονται σε ύδωρ και ογκομετρούνται με 39,37 mL διαλύματος AgNO_3 0,1270 M. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του μείγματος σε NaCl και NaBr.

11.5. Το αρσενικό σε 7,150 g ζιζανιοκτόνου μετατρέπεται σε αρσενικά ιόντα, που καταβυθίζονται ως Ag_3AsO_4 με 25,00 mL διαλύματος AgNO_3 0,05000 M. Η περίσσεια Ag^+ ογκομετρείται με 3,85 mL διαλύματος KSCN 0,05000 M. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε As.

11.6. Πόσα γραμμάρια δείγματος, που περιέχει 60,0% NaCl και 40,0% KCl , πρέπει να παρθούν για τον προσδιορισμό των χλωριούχων με τη μέθοδο Volhard, ώστε, όταν προστεθούν 50,00 mL διαλύματος AgNO_3 0,1000 M, να απαιτηθούν 8,00 mL διαλύματος KSCN 0,1250 M για την ογκομέτρηση της περισσειας του Ag^+ ;

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 11^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

12. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται θεμελιώδεις και βασικές έννοιες των ισορροπιών συμπλόκων ενώσεων οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των Συμπλοκομετρικών Ογκομετρήσεων (Κεφάλαιο 13). Εισάγεται η αρχή της σταθεράς σχηματισμού και συμβατικής σταθεράς σχηματισμού συμπλόκου ιόντος και διερευνάται η επίδραση σχηματισμού συμπλόκων στη διαλυτότητα δυσδιαλύτων ενώσεων.

Προαπαιτούμενη γνώση

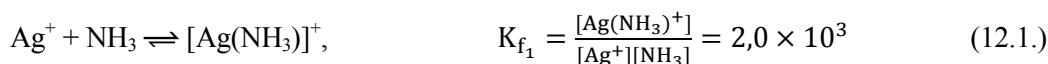
Βασικές γνώσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας κρίνεται ότι θα είναι χρήσιμες για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 12.

12.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

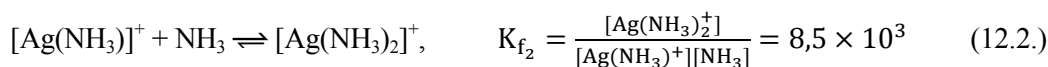
Σύμπλοκα ιόντα ονομάζονται τα ιόντα που αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο ενωμένο με συγκεκριμένο αριθμό ιόντων ή μορίων που καλούνται υποκαταστάτες, π.χ. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ο σχηματισμός συμπλόκων ιόντων χρησιμοποιείται ευρέως στην Ποιοτική Ανάλυση για το διαχωρισμό ομάδων ιόντων και ταυτοποίηση κατιόντων και ανιόντων και στην Ποσοτική Ανάλυση κυρίως για τον ογκομετρικό προσδιορισμό της σκληρότητας του ύδατος (Κεφάλαιο 13).

12.2. ΣΤΑΘΕΡΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

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 σταθερά ασταθείας (K_{inst}). Το γινόμενο των διαδοχικών σταθερών σχηματισμού αποτελεί την ολική σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου ιόντος. Π.χ. για το σχηματισμό του συμπλόκου ιόντος $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, ισχύει



και



Με πρόσθεση των χημικών εξισώσεων (12.1.) και (12.2.) και πολλαπλασιασμό των αντιστοίχων σταθερών σχηματισμού προκύπτει η ολική χημική εξίσωση



και η ολική σταθερά σχηματισμού

$$K_f = K_{f_1} \times K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7 \quad (12.4.)$$

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



και η αντίστοιχη σταθερά ασταθείας

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

Παράδειγμα 12.1. Σε διάλυμα που είναι 0,020 M ως προς $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ και 0,20 M ως προς NH_3 , προστίθεται ίσος όγκος διαλύματος NaI $2,0 \times 10^{-6}$ M. Θα σχηματισθεί ίζημα AgI ,⁷⁰

Λύση. Μετά την ανάμειξη ίσων όγκων δύο διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ουσιών υποδιπλασιάζονται. Άρα $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010$ M, $[\text{NH}_3] = 0,10$ M και $[\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-6}$ M. Επειδή υπάρχει μεγάλη περίσσεια NH_3 , πρακτικά όλος ο άργυρος βρίσκεται με τη μορφή $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Έστω $[\text{Ag}^+] = x$, οπότε σύμφωνα με την ισορροπία (12.3.) ισχύει ότι $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010 - x \approx 0,010$ M και $[\text{NH}_3] = 0,10 + 3x \approx 0,10$ M. Αντικαθιστώντας τις τιμές στην εξίσωση (12.4.) προκύπτει

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0,010}{x(0,10)^2} = 1,7 \times 10^7$$

και $x = [\text{Ag}^+] = 5,9 \times 10^{-8}$ M.

Από το γινόμενο των συγκεντρώσεων προκύπτει

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (5,9 \times 10^{-8})(1,0 \times 10^{-6}) = 5,9 \times 10^{-14} > 8,5 \times 10^{-17} (K_{\text{sp, AgI}})$$

άρα σχηματίζεται ίζημα AgI επειδή το γινόμενο συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερο του γινομένου διαλυτότητας.

12.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σε ένα διάλυμα συμπλόκου ιόντος ML_n συνυπάρχουν τα ελεύθερα μεταλλοϊόντα M και τα σύμπλοκα ιόντα ML , $\text{ML}_2, \dots, \text{ML}_n$ ⁷¹. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων μπορούν να εκφραστούν ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του υποκαταστάτη L στην κατάσταση ισορροπίας, $[\text{L}]$, και των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων ιόντων.

Έστω ότι αναμειγνύεται διάλυμα μεταλλοϊόντος M αρχικής (ολικής) συγκεντρώσεως 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

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n] \quad (12.5.)$$

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ είναι τα κλάσματα της ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή M, ML, $\text{ML}_2, \dots, \text{ML}_n$

$$\beta_0 = \frac{[\text{M}]}{C_M} \quad (12.6.)$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{C_M} \quad (12.7.)$$

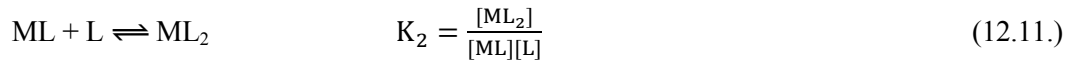
⁷⁰ Θ. Π. Χατζηγιάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα, σελ. 197. Στο ίδιο σύγγραμμα υπάρχουν πολλά λυμένα παραδείγματα.

⁷¹ Τα φορτία παραλείπονται για απλούστευση.

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} \quad (12.8.)$$

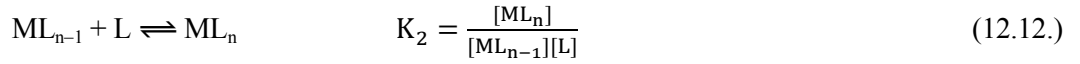
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{C_M} \quad (12.9.)$$

για τα οποία ισχύει $\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 1$, και ισχύουν οι σχέσεις⁷²



•
•
•

•
•
•



Από τις εξισώσεις (12.5.), (12.10.), (12.11.) και (12.12.) προκύπτει

$$C_M = [M] + K_1[M][L] + K_1K_2[M][L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[M][L]^n \quad (12.13.)$$

και επιλύοντας ως προς $[M]$ προκύπτει

$$M = \frac{C_M}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (12.14.)$$

Με αντικατάσταση της τιμής $[M]$ από την εξίσωση (12.14.) στην (12.6.) προκύπτει

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (12.15.)$$

και με ανάλογο τρόπο προκύπτουν

$$\beta_1 = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (12.16.)$$

$$\beta_2 = \frac{K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (12.17.)$$

• • •
• • •
• • •

$$\beta_n = \frac{K_1K_2\dots K_n[L]^n}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (12.18.)$$

⁷² Οι σταθερές σχηματισμού αναγράφονται ως K_1, K_2, \dots, K_n για απλούστευση.

Με τη βοήθεια των εξισώσεων (12.15.), (12.16.), (12.17.) και (12.18.) μπορούν να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των M , ML , ML_2 , ..., ML_n σε διάλυμα ολικής συγκεντρώσεως C_M που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του υποκαταστάτη L .⁷³

Παράδειγμα 12.2. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ag^+ , $[Ag(NH_3)]^+$ και $[Ag(NH_3)_2]^+$ σε διάλυμα που προκύπτει με ανάμειξη 20,0 mL NH_3 0,800 M και 20,0 mL $AgNO_3$ 0,0060 M.

Λύση. Μετά την ανάμειξη ίσων όγκων δύο διαλυμάτων (Παράδειγμα 12.1.) έχουμε $C_{NH_3} = 0,400$ M και $C_{Ag^+} = 0,0030$ M. Επειδή υπάρχει μεγάλη περίσσεια NH_3 , πρακτικά όλος ο άργυρος βρίσκεται με τη μορφή $[Ag(NH_3)_2]^+$, οπότε σύμφωνα με την ισορροπία (12.3.) η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας είναι $0,400 - (2 \times 0,0030) = 0,394$ M. Άρα

$$\beta_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{[Ag^+]}{0,0030} = \frac{1}{1 + (2,0 \times 10^3)(0,394) + (2,0 \times 10^3)(8,5 \times 10^3)(0,394)^2} = 3,79 \times 10^{-4}$$

οπότε $[Ag^+] = 1,14 \times 10^{-9}$ M.

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{0,0030} = \frac{(2,0 \times 10^3)(0,394)}{1 + (2,0 \times 10^3)(0,394) + (2,0 \times 10^3)(8,5 \times 10^3)(0,394)^2} = 2,99 \times 10^{-4}$$

οπότε $[Ag(NH_3)^+] = 8,96 \times 10^{-7}$ M

και

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{0,0030} = \frac{(2,0 \times 10^3)(8,5 \times 10^3)(0,394)^2}{1 + (2,0 \times 10^3)(0,394) + (2,0 \times 10^3)(8,5 \times 10^3)(0,394)^2} = 0,9997$$

οπότε $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,0030$ M.

12.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

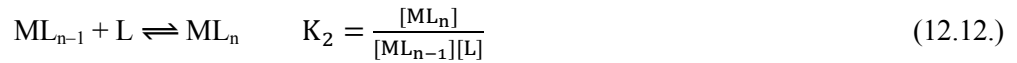
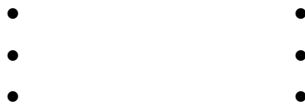
Η διαλυτότητα δυσδιαλύτου ενόσεως αυξάνεται με το σχηματισμό συμπλόκων ιόντων. Έστω το δυσδιάλυτο άλας MX



και το συμπλεκτικό αντιδραστήριο L που σχηματίζει σύμπλοκα με το M



⁷³ Οι εξισώσεις (12.13.) και (12.15.) χρησιμοποιούνται εκτενώς για την έκφραση της συμβατικής σταθεράς σχηματισμού μεταλλοϊόντος με EDTA στις Συμπλοκομετρικές Ογκομετρήσεις (Κεφάλαιο 13).



Από τις εξισώσεις (12.13.) και (12.15.) προκύπτει ότι $[M] = \beta_0 C_M$, και συνεπώς $K_{sp} = \beta_0 C_M [X]$. Αν S είναι η μοριακή διαλυτότητα του MX , τότε $S = [X] = C_M$, και $K_{sp} = \beta_0 S^2$ από την οποία προκύπτει ότι

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\beta_0}}$$

Άρα ο σχηματισμός συμπλόκων ιόντων αυξάνει τη διαλυτότητα μιας δυσδιάλυτης ενώσεως.

12.5. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

12.1. Να αποδοθούν με ορισμούς, τύπους ή παραδείγματα οι παρακάτω έννοιες: σταθερά ασταθείας συμπλόκου, σταθερά σχηματισμού συμπλόκου, ολική σταθερά σχηματισμού συμπλόκου.

12.2. Να εξηγήσετε γιατί η διαλυτότητα δυσδιαλύτου ενώσεως αυξάνεται με το σχηματισμό συμπλόκων ιόντων.

12.3. Διάλυμα περιέχει 0,0005 mol Cl^- και 10 mol NH_3 στο λίτρο. Αν σε ένα λίτρο διαλύματος προστεθεί 0,0010 mol στερεού $AgNO_3$, θα καταβυθισθεί $AgCl$;

12.4. Να υπολογισθεί η μοριακή διαλυτότητα του $AgBr$ σε διάλυμα NH_3 όταν η τελική συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας είναι 0,100 M.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 12^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.

13. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται η θεωρία των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων καθώς επίσης και επιλεγμένες εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία.

Προαπαιτούμενη γνώση

Για την καλύτερη κατανόηση των εννοιών του Κεφαλαίου 13 είναι απαραίτητες οι βασικές γνώσεις ισορροπίας συμπλόκων ενώσεων όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 12.

13.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σχηματισμός ενός σύμπλοκου ιόντος αποτελεί μια αντίδραση αντικαταστάσεως κατά Lewis, μεταξύ ενός μεταλλοϊόντος M (οξύ) και ενός υποκαταστάτη L (βάσεως). Όπως και στους άλλους τύπους των ογκομετρήσεων (Κεφάλαιο 4), μια αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου πρέπει να πληροί ορισμένους όρους, για να χρησιμοποιηθεί στην ογκομετρική ανάλυση. Οι κυριότεροι από τους όρους αυτούς είναι οι ακόλουθοι:

1. Η ταχύτητα της αντιδράσεως συμπλοκοποίησης πρέπει να είναι μεγάλη. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων, οι οποίες είναι ταχείες, ορισμένες αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων είναι βραδείες. Π.χ. το σύμπλοκο Cr(III) με EDTA, αν και είναι πολύ σταθερό, σχηματίζεται βραδύτατα, ακόμη και με θέρμανση. Γι' αυτό, μεταλλοϊόντα, όπως το Cr(III), προσδιορίζονται με οπισθοογκομέτρηση.

2. Η αντίδραση πρέπει να γίνεται σύμφωνα με μία σαφώς καθορισμένη στοιχειομετρία. Για το λόγο αυτό, οι μονοσχιδείς υποκαταστάτες, όπως π.χ. NH₃, είναι κατά κανόνα ακατάλληλοι για συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις για τους παρακάτω λόγους:

α. Οι μονοσχιδείς υποκαταστάτες αντιδρούν με το μεταλλοϊόν σε περισσότερα από ένα στάδια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μείγματος πολλών συμπλοκων ιόντων και τη συνύπαρξή τους σε αισθητές ποσότητες.

β. Ακόμη και αν προστεθούν στοιχειομετρικές ποσότητες υποκαταστάτη, ώστε φαινομενικά ο λόγος L:M να έχει τιμές 1, 2, 3, κλπ., επειδή συνυπάρχουν πολλά σύμπλοκα ιόντα, δεν παρατηρείται στα αντίστοιχα σημεία απότομη αύξηση της συγκεντρώσεως ενός συμπλοκου ιόντος, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό του τελικού σημείου. Έστω π.χ. οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης των ιόντων H⁺ και Zn²⁺ με αμμωνία για σχηματισμό αμμινών:



Αν και οι αντιδράσεις (13.1.) και (13.2.) έχουν την ίδια περίπου ολική σταθερά σχηματισμού, είναι δυνατή μόνο η ογκομέτρηση του H⁺ με NH₃, γιατί η μεταβολή του pZn κατά την προσθήκη της αμμωνίας είναι πολύ περισσότερο βαθμιαία απ' ό,τι η αντίστοιχη μεταβολή του pH, επειδή ενδιάμεσα σχηματίζονται αμμίνες με μικρές σταθερές σχηματισμού και μάλιστα της ίδιας τάξεως μεγέθους. Γι' αυτό, ο καθορισμός του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση του Zn²⁺ με NH₃ δεν είναι δυνατός.

γ. Οι σταθερές σχηματισμού των συμπλοκων ιόντων με μονοσχιδείς υποκαταστάτες είναι συνήθως μικρές και της ίδιας τάξεως μεγέθους, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλη περίσσεια συμπλεκτικού αντιδραστηρίου για να ληφθεί διάλυμα που περιέχει μόνο ένα σύμπλοκο ιόν, π.χ. [Ni(NH₃)₆]²⁺.

Αντίθετα, τα *χηλικά αντιδραστήρια*, δηλαδή τα αντιδραστήρια που σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με μεταλλοϊόντα, όπως π.χ. το EDTA, του οποίου το ανιόν είναι εξασχιδής υποκαταστάτης, σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα ιόντα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα, σε αναλογία 1:1. Η απλή αυτή αναλογία και ο σχηματισμός μόνο ενός συμπλόκου επιτρέπει την ογκομέτρηση πληθώρας μεταλλοϊόντων. Οι ογκομετρήσεις στις οποίες σχηματίζονται χηλικές ενώσεις ονομάζονται και *χηλικομετρικές ογκομετρήσεις* και αποτελούν μερική περίπτωση των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων⁷⁴.

3. Η αντίδραση πρέπει να είναι ποσοτική. Ο βαθμός αποπερατώσεως των αντιδράσεων σχηματισμού σύμπλοκων ιόντων εξαρτάται από τη σταθερότητά τους. Οι σταθερές σχηματισμού των χηλικών ενώσεων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις σταθερές σχηματισμού των αντίστοιχων συμπλόκων με μονοσχιδείς υποκαταστάτες. Η σταθερότητα αυτή των χηλικών ενώσεων οφείλεται στο σχηματισμό πολύ σταθερών δακτυλίων, συνήθως πενταμελών ή εξαμελών. Ο πενταμελής δακτύλιος είναι μια ιδιαίτερα σταθερή στερεοχημική διάταξη, γιατί οι γωνίες των δεσμών επιτρέπουν στα πέντε άτομα άνθρακα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά σχηματισμού, τόσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή του pM στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου, επομένως και τόσο ακριβέστερη είναι η ογκομέτρηση.

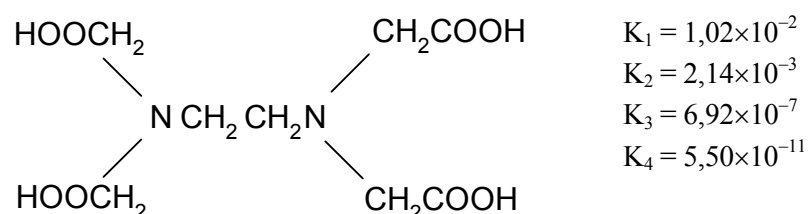
4. Πρέπει να υπάρχει τρόπος καθορισμού του τελικού σημείου.

Τα βασικά σημεία μιας συμπλοκομετρικής ογκομετρήσεως είναι η επιλογή της κατάλληλης πρότυπης ουσίας, η οποία μπορεί να σχηματίσει χηλικές ενώσεις, η επιλογή και ρύθμιση των κατάλληλων πειραματικών συνθηκών (pH, βοηθητικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια κλπ.) και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για τον καθορισμό του τελικού σημείου.

13.2. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ EDTA

13.2.1. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA)

Από τα αμινοπολυκαρβονικά οξέα, που χρησιμοποιούνται στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις, ενδιαφέρει κυρίως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ, ((HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂, EDTA ή H₄Y), και το δινάτριο άλας του, Na₂H₂Y·2H₂O⁷⁵.



Με το σύμβολο EDTA υποδηλώνονται όχι μόνο τα αδιάστατα μόρια του οξέος, H₄Y, αλλά και τα ανιόντα που προκύπτουν από τον ιονισμό του (H₃Y⁻, H₂Y²⁻, HY³⁻ και Y⁴⁻).

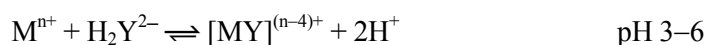
Το τετρασθενές ανιόν του EDTA, Y⁴⁻, δρα ως εξασχιδής υποκαταστάτης. Η σύνδεση του Y⁴⁻ με το μεταλλοϊόν γίνεται από τα δύο άτομα αζώτου και τα τέσσερα καρβοξυλικά οξυγόνα, τα οποία διαθέτουν από ένα αδέσμευτο ζεύγος ηλεκτρονίων το καθένα, και τα οποία συνεισφέρουν για το σχηματισμό δοτικών ομοιοπολικών δεσμών.

Η κατανομή των σωματιδίων του EDTA εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε ασθενώς όξινα διαλύματα (pH 3–6) υπάρχουν κυρίως ιόντα H₂Y²⁻, στην περιοχή pH 7–10 υπερτερούν τα ιόντα HY³⁻ και σε

⁷⁴ Η μεγάλη ανάπτυξη αυτών των ογκομετρήσεων έχει ως αποτέλεσμα σήμερα ο όρος συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις να χρησιμοποιείται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα για τις ογκομετρήσεις μεταλλοϊόντων με χηλικά αντιδραστήρια.

⁷⁵ Εκτός από το EDTA, σε ορισμένες εφαρμογές χρησιμοποιούνται και άλλα αμινοπολυκαρβονικά οξέα όπως π.χ. το trans 1,2-διαμινοκυκλοεξανοτετραοξικό οξύ (DCTA) και το αιθυλενογλυκολο-δισ(2-αμινοαιθυλαιθερο)τετραοξικό οξύ (EGTA).

διαλύματα με pH μεγαλύτερο του 10 υπερिσχύουν 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, π.χ.



Το κλάσμα α_4 του EDTA υπό τη μορφή του τετρασθενούς ανιόντος, Y^{4-} , έχει ιδιαίτερη σημασία στους υπολογισμούς χημικών ισορροπιών και καμπυλών ογκομετρήσεως, που περιλαμβάνουν τα σύμπλοκα M-EDTA:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (13.3.)$$

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

$$[Y'] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (13.4.)$$

Η σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα χρησιμοποίηση του EDTA στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις οφείλεται σε ειδικά πλεονεκτήματα αυτού έναντι των άλλων αμινοπολυκαρβονικών οξέων, (τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις), τα κυριότερα από τα οποία είναι τα παρακάτω:

1. Το τετρασθενές ανιόν του EDTA, Y^{4-} , σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα ιόντα με τα περισσότερα από τα μεταλλοϊόντα και σε αναλογία 1:1. Πολλά από τα σύμπλοκα αυτά είναι τόσο σταθερά, ώστε δεν παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των απλών κατιόντων.

2. Επειδή οι τιμές των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων M-EDTA κυμαίνονται μεταξύ ευρυτάτων ορίων (**Πίνακας 13.1.**) για τα διάφορα μεταλλοϊόντα, είναι δυνατό να επιτευχθεί κάποια εκλεκτικότητα με έλεγχο του pH, στο οποίο εκτελείται η ογκομέτρηση. Τα μεταλλοϊόντα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες, ανάλογα με τις τιμές των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων τους με EDTA. Τα μεταλλοϊόντα της πρώτης ομάδας ($\log K_{MY} > 19$) μπορούν να ογκομετρηθούν σε όξινα διαλύματα (pH 1-4), της δεύτερης ομάδας ($9 < \log K_{MY} < 19$) σε ασθενώς όξινα έως ουδέτερα διαλύματα (pH 4-7) και της τρίτης ομάδας ($7 < \log K_{MY} < 9$) σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 8-11). Έτσι, η ογκομέτρηση των μεταλλοϊόντων της πρώτης ομάδας σε χαμηλό pH δεν επηρεάζεται από την παρουσία των μεταλλοϊόντων της δεύτερης και τρίτης ομάδας, π.χ. ο Fe^{3+} ογκομετρείται σε pH 2, χωρίς να παρεμποδίζεται από την παρουσία Fe^{2+} ή Ca^{2+} . Σε pH 4-7, συνογκομετρούνται τα μεταλλοϊόντα της πρώτης και δεύτερης ομάδας, αλλά η ογκομέτρηση δεν επηρεάζεται από την παρουσία μεταλλοϊόντων της τρίτης ομάδας. Σε pH 8-11 συνογκομετρούνται τα μεταλλοϊόντα όλων των ομάδων.

Πίνακας 13.1. Σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων M - EDTA

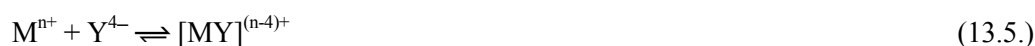
Μεταλλοϊόν	logK _{MY}	Μεταλλοϊόν	logK _{MY}
Co ³⁺	36	Cd ²⁺	16,46
Fe ³⁺	25,1	Co ²⁺	16,31
Th ⁴⁺	23,2	Al ³⁺	16,13
Cr ³⁺	23	Fe ²⁺	14,33
Bi ³⁺	22,8	Mn ²⁺	13,79
Sn ²⁺	22,1	Ca ²⁺	10,70
Hg ²⁺	21,80	Mg ²⁺	8,69
Cu ²⁺	18,80	Si ²⁺	8,63
Ni ²⁺	18,62	Ba ²⁺	7,76
Pb ²⁺	18,04	Ag ⁺	7,3
Zn ²⁺	16,50	Li ⁺	2,8

3. Το δινάτριον άλας του EDTA, Na₂H₂Y·2H₂O (μοριακό βάρος 372,24), είναι πρότυπη ουσία, διατίθεται στο εμπόριο σε ικανοποιητικό βαθμό καθαρότητας και χαμηλή τιμή και παρέχει ευδιάκριτα τελικά σημεία ογκομετρήσεως, επειδή παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή ΔpM στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Το άλας χρησιμοποιείται για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων EDTA, γιατί το H₄Y είναι δυσδιάλυτο στο ύδωρ. Το άλας ξηραίνεται σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, πριν από τη ζύγιση του και τιτλοδοτείται με πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, όπως είναι το CaCO₃ ή ο Zn.

4. Όλα τα σύμπλοκα άλατα του EDTA με μεταλλοϊόντα είναι ευδιάλυτα.

13.2.2. Σχηματισμός συμπλόκων M-EDTA

Η γενική αντίδραση για το σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ του μεταλλοϊόντος Mⁿ⁺ και του EDTA δίνεται από την εξίσωση



Η σταθερά σχηματισμού⁷⁶ του συμπλόκου [MY]⁽ⁿ⁻⁴⁾⁺ δίνεται από τη σχέση

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (13.6.)$$

Η συγκέντρωση [Y⁴⁻] της σχέσεως (8-13) είναι ίση με την ολική συγκέντρωση [Y'] του EDTA, που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί με μεταλλοϊόν, μόνο σε διαλύματα με pH = 14, όπου α₄ = 1. Οι περισσότερες όμως συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις γίνονται σε ασθενώς όξινα, ουδέτερα ή ασθενώς αλκαλικά διαλύματα, όπου α₄ < 1. Για να διευκολυνθούν οι υπολογισμοί, στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται η σχέση

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \alpha_4 [Y']} \quad (13.7.)$$

$$\text{ή} \quad K_{MY} \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y']} = K_{MY}' \quad (13.8.)$$

όπου K_{MY}' είναι μια νέα σταθερά σχηματισμού, που καλείται *συμβατική σταθερά σχηματισμού* και η τιμή της

⁷⁶ Στις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης συνήθως χρησιμοποιούνται οι σταθερές σχηματισμού, σε αντίθεση με τις ισορροπίες οξέων - βάσεων και τις ισορροπίες αντιδράσεων καθιζήσεως, όπου χρησιμοποιούνται σταθερές διαστάσεως.

εξαρτάται από το pH στο οποίο εκτελείται η ογκομέτρηση.

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, δεσμευόντάς τα προς ευδιάλυτα σύμπλοκα μικρότερης σταθερότητας από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με EDTA. Π.χ. με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ αποφεύγεται η καθίζηση των κατιόντων που σχηματίζουν αμμόνες, όπως π.χ. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Η συμπλοκοποίηση όμως των μεταλλοϊόντων με κάποιο από τα συστατικά των ρυθμιστικών διαλυμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συμβατικής σταθεράς σχηματισμού K_{MY} . Στις περιπτώσεις αυτές ορίζεται μια νέα συμβατική σταθερά σχηματισμού, $K_{M'Y}$, που περιλαμβάνει τον όρο β_0 , ο οποίος δίνεται από τη σχέση

$$\beta_0 = \frac{[M^{n+}]}{[M']} = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (13.9.)$$

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

$$[M'] = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (13.10.)$$

οπότε η εξίσωση (13.8.) γίνεται

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{\beta_0[M']\alpha_4[Y]} \quad (13.11.)$$

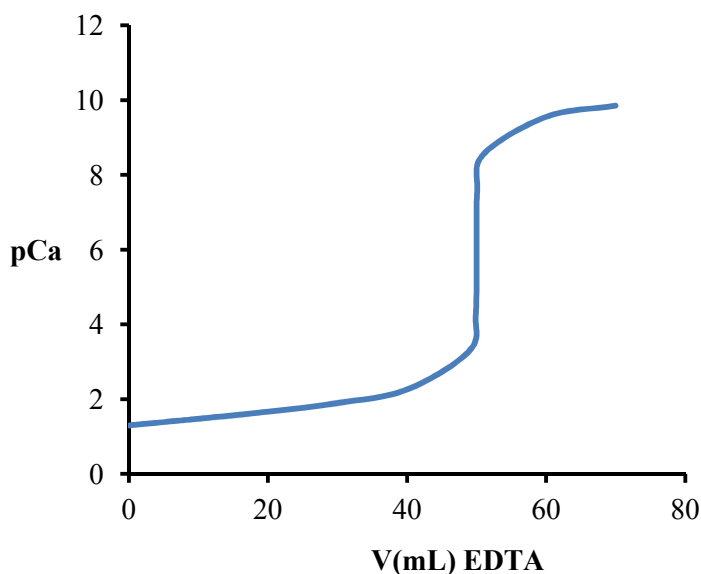
$$K_{MY}\alpha_4\beta_0 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M'][Y]} = K_{M'Y} \quad (13.12.)$$

Η συμβατική σταθερά σχηματισμού, $K_{M'Y}$, δίνει τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων, που πράγματι μας ενδιαφέρουν κατά τη διάρκεια μιας συμπλοκομετρικής ογκομετρήσεως, δηλαδή της συγκεντρώσεως του προϊόντος της ογκομετρήσεως, $[MY^{(n-4)+}]$, και των ολικών συγκεντρώσεων $[M']$ και $[Y']$. Η συμβατική αυτή σταθερά σχηματισμού δεν είναι μια πραγματική σταθερά, αλλά εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση του βοηθητικού συμπλεκτικού μέσου. Συμβιβαστικά, επιλέγεται τέτοια συγκέντρωση βοηθητικού συμπλεκτικού μέσου, ώστε να είναι μεν αρκετά μεγάλη για την παρεμπόδιση της καθίζσεως του M^{n+} , όχι όμως και υπέρμετρα μεγάλη, για να μην προκαλέσει μεγαλύτερη από την απαιτούμενη μείωση της $K_{M'Y}$.

13.2.3. Καμπύλες ογκομετρήσεως με EDTA

Οι καμπύλες ογκομετρήσεως των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων με EDTA, για συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, υπολογίζονται με βάση τη συμβατική σταθερά σχηματισμού, $K_{M'Y}$, και την αρχική συγκέντρωση του ογκομετρούμενου μεταλλοϊόντος, C, και είναι γραφικές παραστάσεις του pM ως συνάρτηση του όγκου του EDTA ή του EDTA που έχει προστεθεί εκφρασμένου ως % ποσοστό του στοιχειομετρικώς απαιτούμενου. Με τις συνθήκες πειραματικές συνθήκες, στις οποίες οι συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων είναι μικρές σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του ρυθμιστικού διαλύματος και των βοηθητικών συμπλεκτικών μέσων, τα κλάσματα α_4 και β_0 παραμένουν πρακτικώς σταθερά κατά τη διάρκεια της ογκομετρήσεως, γι' αυτό θεωρείται ότι παραμένει σταθερή και η $K_{M'Y}$.

Στο **Σχήμα 13.1.** παρουσιάζεται η καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος Ca^{2+} 0,0500 M με διάλυμα EDTA 0,0500 M σε pH 10,0 ($\log K_{CaY} = 10,70$, $\alpha_4 = 0,35$).



Σχήμα 13.1. Καμπύλη ογκομετρήσεως για την ογκομέτρηση 50,00 mL Ca^{2+} ($\text{pH} = 10,0$) με EDTA 0,0500 M.

13.2.4. Παράγοντες που επιδρούν στη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως

Το γενικό σχήμα της καμπύλης ογκομετρήσεως μιας συμπλοκομετρικής ογκομετρήσεως εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι κυριότεροι παράγοντες είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και ο βαθμός αποπερατώσεως της αντιδράσεως ογκομετρήσεως. Ο βαθμός αποπερατώσεως μιας συμπλοκομετρικής ογκομετρήσεως περιγράφεται από τις συμβατικές σταθερές σχηματισμού, οι οποίες εξαρτώνται από τις τιμές των α_4 και β_6 . Επομένως, το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος και η συγκέντρωση του βοηθητικού συμπλεκτικού αντιδραστήριου επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως. Ο βαθμός αποπερατώσεως μιας συμπλοκομετρικής ογκομετρήσεως περιγράφεται από τις συμβατικές σταθερές σχηματισμού, οι οποίες εξαρτώνται από τις τιμές των α_4 και β_6 . Επομένως, το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος και η συγκέντρωση του βοηθητικού συμπλεκτικού αντιδραστήριου επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης ογκομετρήσεως.

13.3. ΜΕΤΑΛΛΟΧΡΩΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Το τελικό σημείο στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις μπορεί να καθορισθεί με διάφορους τρόπους. Στην κλασική ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται κυρίως οι μεταλλοχρωμικοί δείκτες, αλλά ο καθορισμός του τελικού σημείου μπορεί να γίνει και με ενόργανες τεχνικές αναλύσεως.

Οι μεταλλοχρωμικοί ή μεταλλικοί δείκτες είναι οργανικές ενώσεις, που σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα ΜΔ με τα μεταλλοϊόντα, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη, Δ. Τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται σε μια χαρακτηριστική περιοχή τιμών pH. Επειδή οι μεταλλικοί δείκτες είναι και πρωτολυτικοί δείκτες, όταν εξετάζονται οι ισορροπίες τους με μεταλλοϊόντα πρέπει συγχρόνως να εξετάζονται και οι ισορροπίες τους με τα ιόντα H^+ .

Για να χρησιμοποιηθεί μια ένωση ως μεταλλικός δείκτης, πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Η αντίδραση σχηματισμού του έγχρωμου συμπλόκου ΜΔ πρέπει να είναι πολύ ευαίσθητη, ώστε ακόμη και λίγο πριν από το ισοδύναμο σημείο, όταν το σύνολο σχεδόν των μεταλλοϊόντων έχει αντιδράσει με το EDTA και η συγκέντρωση $[\text{M}^{n+}]$ είναι πολύ μικρή, το διάλυμα να είναι έντονα χρωματισμένο.
2. Το χρώμα του συμπλόκου, ΜΔ, πρέπει να είναι διαφορετικό από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη, Δ, ώστε να είναι εύκολη η παρατήρηση της χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο.
3. Ο δείκτης πρέπει να παρουσιάζει εξειδίκευση, δηλαδή να αντιδρά μόνο με το ογκομετρούμενο

μεταλλοϊόν M^{n+} , ή τουλάχιστον εκλεκτικότητα, δηλαδή να αντιδρά με μικρό αριθμό μεταλλοϊόντων.

4. Το σύμπλοκο $M\Delta$ πρέπει να σχηματίζεται γρήγορα και αντιστρεπτά.

5. Η συμβατική σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου $M\Delta$ πρέπει να είναι μεγάλη ($K_{M\Delta} > 10^4$), γιατί αν το σύμπλοκο δίσταται σε μεγάλο βαθμό, δεν παρατηρείται απότομη χρωματική αλλαγή στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου.

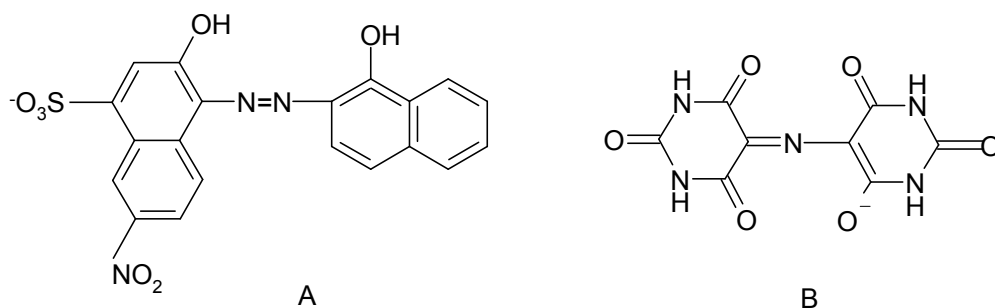
6. Η συμβατική σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου MY , K_{MY} , πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από την $K_{M\Delta}$ ($K_{MY} \gg K_{M\Delta}$), ώστε στο τελικό σημείο να γίνεται ποσοτικά η αντίδραση⁷⁷



7. Η αντίδραση (13.13.) πρέπει να είναι γρήγορη, ώστε να αποφεύγεται μεγάλη υπέρβαση του ισοδύναμου σημείου. Για το λόγο αυτό το σύμπλοκο $M\Delta$ πρέπει να είναι ευδιάλυτο στο διαλύτη, που χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση.

8. Όλοι οι παραπάνω όροι πρέπει να πληρούνται στην περιοχή pH, στην οποία γίνεται η ογκομέτρηση.

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα μεταλλικών δεικτών είναι το μέλαν εριόχρωμα T (A) και το μουρεξείδιο (B):



Στον Πίνακα 13.2. συνοψίζονται οι ιδιότητες των πλέον συνηθισμένων μεταλλικών δεικτών.

⁷⁷ Τα φορτία παραλείπονται για λόγους απλότητας.

Πίνακας 13.2. Ιδιότητες των πλέον συνηθισμένων μεταλλικών δεικτών

Δείκτης	pK _a	Χρώμα	
		ελεύθερου δείκτη	συμπλόκου
Μέλαν εριόχρωμα T (H ₂ Δ ⁻)	pK _{a2} = 6,3 pK _{a3} = 11,5	H ₂ Δ ⁻ : ερυθρό HΔ ²⁻ : κυανό Δ ³⁻ : πορτοκαλί	οινέρυθρο
Καλμαγίτης (H ₂ Δ ⁻)	pK _{a2} = 8,1 pK _{a3} = 12,4	H ₂ Δ ⁻ : ερυθρό HΔ ²⁻ : κυανό Δ ³⁻ : πορτοκαλί	οινέρυθρο
Μουρεξείδιο (H ₄ Δ ⁻)	pK _{a2} = 9,2 pK _{a3} = 10,9	H ₄ Δ ⁻ : ερυθροϊώδες H ₃ Δ ²⁻ : ιώδες H ₂ Δ ³⁻ : κυανό	κίτρινο ⁷⁸ ερυθρό ⁷⁹

Ο μηχανισμός δράσεως όλων των μεταλλικών δεικτών είναι παρόμοιος και μπορεί να γίνει κατανοητός με ένα παράδειγμα, π.χ. για τον δείκτη μέλαν εριόχρωμα T (Eriochrome Black T, EBT). Ο δείκτης αυτός είναι ένα τριπρωτικό οξύ, που μπορεί να παρασταθεί ως H₃Δ. Η πρώτη σταθερά ιονισμού του δείκτη, που αναφέρεται στον ιονισμό της σουλφονικής ομάδας του, είναι πολύ μεγάλη και δε λαμβάνεται υπόψη κατά τη μελέτη των ισορροπιών του δείκτη. Στην περιοχή pH 7 – 11, ο δείκτης έχει χρώμα κυανό και σχηματίζει ερυθρά σύμπλοκα με ιόντα πολλών μετάλλων, όπως π.χ. αλκαλικών γαιών, Cu, Pb, Cd, Hg, Fe, Co, Ni. Τα σύμπλοκα αυτά είναι ορατά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Η αντίδραση που γίνεται μεταξύ των ιόντων Mg²⁺ και του EBT σε pH 10 είναι



Η χρωματική αλλαγή του δείκτη εξαρτάται και από το pH του διαλύματος, στο οποίο γίνεται η ογκομέτρηση του Mg²⁺ με EDTA. Η συμβατική σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου [MgΔ⁻] δίνεται από τη σχέση

$$K_{\text{Mg}\Delta'} = \frac{[\text{Mg}\Delta^{-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\Delta']} = K_{\text{Mg}\Delta} \alpha_3 \quad (13.15.)$$

όπου [Δ'] είναι η ολική συγκέντρωση του δείκτη, που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί με τα ιόντα Mg²⁺, δηλαδή

$$[\Delta'] = [\text{H}_3\Delta] + [\text{H}_2\Delta^{-}] + [\text{H}\Delta^{2-}] + [\Delta^{3-}] \quad (13.16.)$$

Επίσης, ισχύει ότι

$$[\Delta^{3-}] = \alpha_3 [\Delta'] \quad (13.17.)$$

όπου

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (13.18.)$$

ή, επειδή η σταθερά ιονισμού K₁ είναι πολύ μεγαλύτερη από τις σταθερές ιονισμού K₂ και K₃, έχουμε

⁷⁸ Με Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺

⁷⁹ Με Ca²⁺

$$a_3 \approx \frac{K_2 K_3}{[H^+]^2 + K_2 [H^+] + K_3} \quad (13.19.)$$

Από την εξίσωση (13.15) προκύπτει ότι

$$\log K_{Mg\Delta'} = pMg + \log \frac{[Mg\Delta^-]}{[\Delta']} = \log K_{Mg\Delta'} + \log a_3 \quad (13.20.)$$

Για να μην προκύψει σφάλμα ογομετρήσεως, το pMg στο ισοδύναμο σημείο, $pMg_{i\Sigma}$, πρέπει να βρίσκεται εντός της περιοχής τιμών pMg στην οποία το σύμπλοκο $[Mg\Delta]^-$ καταστρέφεται, εξαιτίας της ενδεικτικής αντιδράσεως



(HY^{3-} : το κύριο ανιόν του EDTA σε pH 10)

Συνήθως οι χρωματικές αλλαγές είναι ορατές για τιμές του λόγου $[Mg\Delta^-]/[\Delta']$ που βρίσκονται μεταξύ 10/1 και 1/10, δηλαδή μεταξύ των τιμών pMg που δίνονται από τις σχέσεις

$$pMg = \log K_{Mg\Delta'} - \log \frac{10}{1} = \log K_{Mg\Delta'} - 1 \quad (13.22.)$$

και

$$pMg = \log K_{Mg\Delta'} - \log \frac{1}{10} = \log K_{Mg\Delta'} + 1 \quad (13.23.)$$

Η περιοχή τιμών pMg στην οποία πραγματοποιείται η χρωματική αλλαγή (εξίσωση 13.21.), που καθορίζεται από τις εξισώσεις (13.22.) και (13.23.), υπολογίζεται από τις τιμές της σταθεράς σχηματισμού $K_{Mg\Delta}$ ($8,9 \times 10^6$) και των σταθερών ιοντισμού K_2 και K_3 του δείκτη.

13.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ EDTA

Το EDTA χρησιμοποιείται σε *άμεσες ογκομετρήσεις* μετά από ρύθμιση του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος και ογκομέτρηση του μεταλλοϊόντος με πρότυπο διάλυμα EDTA. Συνήθως, όταν το απαιτούμενο pH είναι 9 – 11, χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα $NH_3 - NH_4Cl$, το οποίο, αφενός ρυθμίζει το pH και αφετέρου παρέχει την απαιτούμενη αμμωνία για το σχηματισμό ευδιάλυτων αμμινών. Με άμεση ογκομέτρηση προσδιορίζονται μόνο τα ιόντα που αντιδρούν ταχύτατα με το EDTA.

Κλασικό παράδειγμα άμεσης ογκομετρήσεως είναι ο προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας του ύδατος με ογκομέτρηση με EDTA σε pH 10, παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T. Αν η ογκομέτρηση γίνει σε pH > 12, τα ιόντα μαγνησίου καταβυθίζονται ως $Mg(OH)_2$ και είναι δυνατή η ογκομέτρηση των ιόντων ασβεστίου, οπότε το μαγνήσιο υπολογίζεται από τη διαφορά.

Το EDTA επίσης χρησιμοποιείται σε *οπισθοογκομετρήσεις*. Η άμεση ογκομέτρηση ενός μεταλλοϊόντος δεν είναι δυνατή, όταν:

- α. το μεταλλοϊόν καθιζάνει στο pH, που απαιτείται για την ογκομέτρηση,
- β. δεν υπάρχει κατάλληλος δείκτης,
- γ. η αντίδραση του μεταλλοϊόντος με το EDTA είναι βραδεία.

Στις περιπτώσεις αυτές εφαρμόζεται η τεχνική της *οπισθοογκομετρήσεως*. Στο διάλυμα του προσδιοριζόμενου ιόντος M προστίθεται γνωστή περίσσεια πρότυπου διαλύματος EDTA και η πλεονάζουσα ποσότητα EDTA

ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα μεταλλοϊόντος M (συνήθως Zn^{2+} ή Mg^{2+}) και η ποσότητα του M υπολογίζεται από τη διαφορά των ποσοτήτων EDTA και M. Το τελικό σημείο καθορίζεται συνήθως με τη βοήθεια μεταλλικού δείκτη, που αντιδρά με το μεταλλοϊόν M.

13.5. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

13.1. 0,4950 g φαρμακευτικού σκευάσματος, που περιέχει CaO, Na_2CO_3 και $NaHCO_3$, διαλύονται σε 50,00 mL διαλύματος HCl 0,2200 M, το διάλυμα ζέεται για την απομάκρυνση του CO_2 και η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με 25,00 mL διαλύματος NaOH 0,0800 M, παρουσία δείκτη ηλιανθίνης. Άλλα 0,9900 g του ίδιου δείγματος διαλύονται σε περίσσεια HCl, το pH ρυθμίζεται σε 10,0 με ρυθμιστικό διάλυμα $NH_3 - NH_4Cl$ και το διάλυμα ογκομετρείται με 30,00 mL διαλύματος EDTA 0,1000 M, παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε CaO, Na_2CO_3 και $NaHCO_3$.

13.2. 0,2695 g δείγματος ασβεστολίθου διαλύονται σε HCl και αραιώνονται με ύδωρ μέχρις 100,0 mL (διάλυμα A). 25,00 mL διαλύματος A ογκομετρούνται σε pH 13 με 31,25 mL διαλύματος EDTA, που έχει τίτλο 1,601 mg $CaCO_3/mL$, παρουσία δείκτη καλκόν. Άλλα 25,00 mL διαλύματος A ογκομετρούνται σε pH 10,0 με 34,48 mL του ίδιου πρότυπου διαλύματος EDTA, παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T. Ποια είναι η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε ασβέστιο και μαγνήσιο;

13.3. 1,4724 g δείγματος, που αποτελείται από $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, NaCl και KCl, διαλύονται σε ύδωρ και αραιώνονται μέχρι 200,0 mL (διάλυμα A). 25,00 mL διαλύματος A ογκομετρούνται με 20,00 mL διαλύματος EDTA 0,01250 M. Σε άλλα 25,00 mL διαλύματος A προστίθενται 20,00 mL διαλύματος $AgNO_3$ 0,1250 M και η πλεονάζουσα ποσότητα των ιόντων Ag^+ οπισθοογκομετρείται με 5,00 mL διαλύματος KSCN 0,1000 M. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε καθένα από τα τρία συστατικά του.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 13^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Θ. Π. Χατζηιωάννου (1992). *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*. Αθήνα.
- Θ. Π. Χατζηιωάννου, Α. Κ. Καλοκαιρινός, Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά (1998). *Ποσοτική Ανάλυση*. Αθήνα.
- Δ. Θεμελής (2004). *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης (1997). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης (1999). *Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβακάκη, Μ. Χατζημαρινάκη (2009). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση* (Μετάφραση D. C. Harris). *Quantitative Chemical Analysis*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου (2010). *Θεμελιώδεις Αρχές της Αναλυτικής Χημείας* (Επιστημονική και Γλωσσική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th edition). Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- T.P. Hadjiioannou, G.D. Christian, M.A. Koupparis, P.E. Macheras (1993). *Quantitative Calculations in Pharmaceutical Practice and Research*. VCH, New York.
- G. D. Christian (1994). *Analytical Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks Cole, New York.
- D. C. Harris (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- R. A. Day, A. L. Underwood (1991). *Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ⁸⁰

Πίνακας Α.1. Σταθερές ιοντισμού ασθενών οξέων

Οξύ	Εξίσωση	K _a	
Ανθρακικό	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,2 \times 10^{-7}$	K _{a1}
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \times 10^{-11}$	K _{a2}
Αρσενικό	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$6,0 \times 10^{-3}$	K _{a1}
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	1×10^{-7}	K _{a2}
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	3×10^{-12}	K _{a3}
Αρσενικόδες	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	6×10^{-10}	
Ασκορβικό	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-$	$6,8 \times 10^{-5}$	K _{a1}
	$\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$	$2,7 \times 10^{-12}$	K _{a2}
Βενζοϊκό	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,6 \times 10^{-5}$	
Βορικό	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$6,0 \times 10^{-10}$	
Διχλωροξικό	$\text{CHCl}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CHCl}_2\text{COO}^-$	$5,5 \times 10^{-2}$	
Θεικό	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	$1,0 \times 10^2$	K _{a1}
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-2}$	K _{a2}
Θειοθειικό	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}_2\text{O}_3^-$	$2,0 \times 10^{-2}$	K _{a1}
	$\text{HS}_2\text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,2 \times 10^{-3}$	K _{a2}
Θειοκυανικό	$\text{HSCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SCN}^-$	$1,4 \times 10^{-1}$	
Θειώδες	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \times 10^{-2}$	K _{a1}
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$5,6 \times 10^{-8}$	K _{a2}
Ιόν αμμωνίου	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5,6 \times 10^{-10}$	
Ιόν αργιλίου	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	$1,12 \times 10^{-5}$	
Ιόν σιδήρου(III)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	$8,9 \times 10^{-4}$	
Ιόν ψευδαργύρου	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$	$2,5 \times 10^{-10}$	
Μονοχλωροξικό	$\text{ClCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClCH}_2\text{COO}^-$	$1,4 \times 10^{-3}$	
Μυρμηκικό	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$2,1 \times 10^{-4}$	
Νιτρώδες	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \times 10^{-4}$	

⁸⁰ Οι σταθερές ισορροπίας που παρέχονται στους πίνακες είναι για θερμοκρασία 25 °C.

Οξύ	Εξίσωση	K_a	
Οξαλικό	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$3,8 \times 10^{-2}$	
	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$5,0 \times 10^{-5}$	K_{a2}
Οξικό	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	
Πυριτικό (μετα-)	$H_2SiO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^-$	$3,2 \times 10^{-10}$	K_{a1}
	$HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-}$	$6,3 \times 10^{-12}$	K_{a2}
Σουλφαμικό	$H_2NSO_3H \rightleftharpoons H^+ + H_2NSO_3^-$	$1,1 \times 10^{-1}$	
Τριγλωροξικό	$CCl_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CCl_3COO^-$	$1,3 \times 10^{-1}$	
Τρυγικό	$H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O_6^-$	$1,1 \times 10^{-3}$	K_{a1}
	$HC_4H_4O_6^- \rightleftharpoons H^+ + C_4H_4O_6^{2-}$	$6,9 \times 10^{-5}$	K_{a2}
Υδροθειο	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$1,0 \times 10^{-7}$	K_{a1}
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,0 \times 10^{-14}$	K_{a2}
Υδροκυανικό	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4×10^{-10}	
Υδροφθορικό	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$6,9 \times 10^{-4}$	
Υπεριωδικό	$H_5IO_6 \rightleftharpoons H^+ + H_4IO_6^-$	$2,3 \times 10^{-2}$	K_{a1}
	$H_4IO_6^- \rightleftharpoons H^+ + H_3IO_6^{2-}$	$4,4 \times 10^{-9}$	K_{a2}
Υπεροξειδίο υδρογόνου	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$	$2,4 \times 10^{-12}$	
Υποχλωριώδες	$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$	$3,2 \times 10^{-8}$	
Φαινόλη	$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$	1×10^{-10}	
Φθαλικό	$H_2C_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_8H_4O_4^-$	$1,1 \times 10^{-3}$	K_{a1}
	$HC_8H_4O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_8H_4O_4^{2-}$	$3,9 \times 10^{-6}$	K_{a2}
Φωσφορικό	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \times 10^{-3}$	K_{a1}
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8}$	K_{a2}
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	1×10^{-12}	K_{a3}
Φωσφορώδες	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$1,6 \times 10^{-2}$	K_{a1}
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	7×10^{-7}	K_{a2}
Χρωμικό	$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$	$\approx 1 \times 10^{-1}$	K_{a1}
	$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$	$3,2 \times 10^{-7}$	K_{a2}

Πίνακας Α.2. Σταθερές ιοντισμού ασθενών βάσεων

Βάση	Εξίσωση	K_b
Αιθυλαμίνη	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$5,6 \times 10^{-4}$
Αμμωνία	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ανιλίνη	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$3,8 \times 10^{-10}$
Διμεθυλαμίνη	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$5,1 \times 10^{-4}$
Μεθυλαμίνη	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$4,4 \times 10^{-4}$
Πυριδίνη	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,4 \times 10^{-9}$
Τριμεθυλαμίνη	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	$5,3 \times 10^{-5}$
Υδραζίνη	$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	$9,8 \times 10^{-7}$

Πίνακας Α.3. Σταθερές γινομένου διαλυτότητας

Ουσία	Εξίσωση	K_{sp}	pK_{sp}
Ανθρακικός άργυρος	$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$	$8,2 \times 10^{-12}$	11,09
Ανθρακικό ασβέστιο	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$6,9 \times 10^{-9}$	8,16
Ανθρακικό βάριο	$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,6 \times 10^{-9}$	8,80
Ανθρακικό κάδμιο	$CdCO_3 \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	$5,2 \times 10^{-12}$	11,28
Ανθρακικό κοβάλτιο(II)	$CoCO_3 \rightleftharpoons Co^{2+} + CO_3^{2-}$	8×10^{-13}	12,1
Ανθρακικό μαγγάνιο	$MnCO_3 \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	9×10^{-11}	10,0
Ανθρακικό μαγνήσιο	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	4×10^{-5}	4,4
Ανθρακικός μόλυβδος	$PbCO_3 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,5 \times 10^{-13}$	12,82
Ανθρακικό νικέλιο	$NiCO_3 \rightleftharpoons Ni^{2+} + CO_3^{2-}$	7×10^{-9}	8,2
Ανθρακικός σίδηρος(II)	$FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	$2,1 \times 10^{-11}$	10,68
Ανθρακικός υδράργυρος(I)	$Hg_2CO_3 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + CO_3^{2-}$	9×10^{-17}	16,0
Ανθρακικός χαλκός	$CuCO_3 \rightleftharpoons Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	$2,5 \times 10^{-10}$	9,60
Ανθρακικός ψευδάργυρος	$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	2×10^{-11}	10,7
Αρσενικός άργυρος	$Ag_3AsO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + AsO_4^{3-}$	1×10^{-22}	22,0
Βρωμικός άργυρος	$AgBrO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + BrO_3^-$	6×10^{-5}	4,2

Ουσία	Εξίσωση	K_{sp}	pK_{sp}
Βρωμιούχος άργυρος	$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	5×10^{-13}	12,3
Βρωμιούχος μόλυβδος	$PbBr_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$	$4,6 \times 10^{-6}$	5,34
Βρωμιούχος υδράργυρος(I)	$Hg_2Br_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Br^-$	$1,3 \times 10^{-22}$	21,89
Βρωμιούχος χαλκός(I)	$CuBr \rightleftharpoons Cu^+ + Br^-$	6×10^{-9}	8,2
Θεικός άργυρος	$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-5}$	4,80
Θεικό ασβέστιο	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$2,4 \times 10^{-5}$	4,62
Θεικό βάριο	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Θεικός μόλυβδος	$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	$1,3 \times 10^{-8}$	7,89
Θεικό στρόντιο	$SrSO_4 \rightleftharpoons Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	$2,8 \times 10^{-7}$	6,55
Θεικός υδράργυρος(I)	$Hg_2SO_4 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + SO_4^{2-}$	1×10^{-6}	6,0
Θειοκυανικός άργυρος	$AgSCN \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^-$	1×10^{-12}	12,0
Θειούχος άργυρος	$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-}$	1×10^{-50}	50,0
Θειούχο βισμούθιο	$Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$	10^{-100}	100
Θειούχο κάδμιο	$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	6×10^{-27}	26,2
Θειούχος κασσίτερος(II)	$SnS \rightleftharpoons Sn^{2+} + S^{2-}$	1×10^{-26}	26,0
Θειούχο κοβάλτιο(II)	$CoS \rightleftharpoons Co^{2+} + S^{2-}$ (α)	5×10^{-22}	21,3
	(β)	6×10^{-29}	28,2
Θειούχο μαγγάνιο	$MnS \rightleftharpoons Mn^{2+} + S^{2-}$	8×10^{-14}	13,1
Θειούχος μόλυβδος	$PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$	8×10^{-28}	27,1
Θειούχο νικέλιο	$NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$ (α)	1×10^{-22}	22,0
	(β)	3×10^{-28}	27,5
	(γ)	7×10^{-30}	29,2
Θειούχος σίδηρος(II)	$FeS \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-}$	5×10^{-18}	17,3
Θειούχος σίδηρος(III)	$Fe_2S_3 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3S^{2-}$	1×10^{-88}	88,0
Θειούχος υδράργυρος(II)	$HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$	1×10^{-50}	50,0
Θειούχος χαλκός(I)	$Cu_2S \rightleftharpoons 2Cu^+ + S^{2-}$	$1,2 \times 10^{-49}$	48,92
Θειούχος χαλκός(II)	$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	4×10^{-36}	35,4
Θειούχος ψευδάργυρος	$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	$1,6 \times 10^{-23}$	22,80
Θειώδης άργυρος	$Ag_2SO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_3^{2-}$	$1,9 \times 10^{-11}$	10,72

Ουσία	Εξίσωση	K_{sp}	pK_{sp}
Θειώδες ασβέστιο	$\text{CaSO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
Θειώδες βάριο	$\text{BaSO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00
Θειώδες στρόντιο	$\text{SrSO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	$3,9 \times 10^{-8}$	7,41
Θειώδης υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	9×10^{-28}	27,0
Ιωδικός άργυρος	$\text{AgIO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	3×10^{-8}	7,5
Ιωδικό βάριο	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	1×10^{-8}	8,0
Ιωδικός μόλυβδος	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2,6 \times 10^{-13}$	12,59
Ιωδικός υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1,9 \times 10^{-14}$	13,72
Ιωδικός υδράργυρος(II)	$\text{Hg}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	3×10^{-13}	12,5
Ιωδιούχος άργυρος	$\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8,5 \times 10^{-17}$	16,07
Ιωδιούχο θάλλιο	$\text{TlI} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	$2,5 \times 10^{-8}$	7,60
Ιωδιούχος μόλυβδος	$\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$8,3 \times 10^{-9}$	8,08
Ιωδιούχος υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	4×10^{-29}	28,4
Ιωδιούχος υδράργυρος(II)	$\text{HgI}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$	4×10^{-18}	17,4
Κυανιούχος άργυρος	$\text{AgCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$1,6 \times 10^{-14}$	13,80
Κυανιούχος υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CN}^-$	5×10^{-40}	39,3
Νιτρώδης άργυρος	$\text{AgNO}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$	$1,2 \times 10^{-4}$	3,92
Οξαλικός άργυρος	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1×10^{-11}	11,0
Οξαλικό ασβέστιο	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,3 \times 10^{-9}$	8,89
Οξαλικό βάριο	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,5 \times 10^{-8}$	7,82
Οξαλικό κάδμιο	$\text{CdC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,5 \times 10^{-8}$	7,82
Οξαλικό μαγγάνιο(II)	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,1 \times 10^{-15}$	14,96
Οξαλικό μαγγάνιο(III)	$\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7×10^{-20}	19,2
Οξαλικό μαγνήσιο	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$8,6 \times 10^{-5}$	4,07
Οξαλικός σίδηρος(II)	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2×10^{-7}	6,7
Οξαλικό στρόντιο	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,6 \times 10^{-8}$	7,25
Οξαλικός ψευδάργυρος	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82

Ουσία	Εξίσωση	K _{sp}	pK _{sp}
Υδροξείδιο του αργιλίου	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	5×10^{-33}	32,3
Υδροξείδιο του αργύρου	$1/2 \text{Ag}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	2×10^{-8}	7,7
Υδροξείδιο του καδμίου	$\text{Cd(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$2,0 \times 10^{-14}$	13,70
Υδροξείδιο του κασσιτέρου(II)	$\text{Sn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	3×10^{-27}	26,5
Υδροξείδιο του κασσιτέρου(IV)	$\text{Sn(OH)}_4 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4 \text{OH}^-$	1×10^{-56}	56,0
Υδροξείδιο του κοβαλτίου(II)	$\text{Co(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{-16}$	15,60
Υδροξείδιο του κοβαλτίου(III)	$\text{Co(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{-43}$	42,60
Υδροξείδιο του μαγγανίου	$\text{Mn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2×10^{-13}	12,7
Υδροξείδιο του μαγνησίου	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$8,9 \times 10^{-12}$	11,05
Υδροξείδιο του μολύβδου	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$4,2 \times 10^{-15}$	14,38
Υδροξείδιο του νικελίου	$\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-16}$	15,80
Υδροξείδιο του σιδήρου(II)	$\text{Fe(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-15}$	14,74
Υδροξείδιο του σιδήρου(III)	$\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	6×10^{-38}	37,2
Υδροξείδιο του υδραργύρου(II)	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	3×10^{-26}	25,5
Υδροξείδιο του χαλκού(II)	$\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-19}$	18,80
Υδροξείδιο του χρωμίου(III)	$\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	7×10^{-31}	30,2
Υδροξείδιο του ψευδαργύρου	$\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	5×10^{-17}	16,3
Φθοριούχο ασβέστιο	$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1,7 \times 10^{-10}$	9,77
Φθοριούχο βάριο	$\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$2,4 \times 10^{-5}$	4,62
Φθοριούχο μαγνήσιο	$\text{MgF}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$	$6,5 \times 10^{-9}$	8,19
Φθοριούχος μόλυβδος	$\text{PbF}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	$2,7 \times 10^{-8}$	7,57
Φθοριούχο στρόντιο	$\text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	$7,9 \times 10^{-10}$	9,10
Φωσφορικός άργυρος	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1,8 \times 10^{-18}$	17,74
Φωσφορικό ασβέστιο	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	1×10^{-25}	25,0
Φωσφορικό βάριο	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	6×10^{-39}	38,2
Φωσφορικό ζιρκόνιο	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 \rightleftharpoons 3\text{Zr}^{4+} + 4 \text{PO}_4^{3-}$	1×10^{-132}	132
Φωσφορικό μαγνήσιο	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	$2,6 \times 10^{-13}$	12,59
Εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-13}	12,7
Φωσφορικός σίδηρος(III)	$\text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1,3 \times 10^{-22}$	21,89
Φωσφορικό στρόντιο	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Sr}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	1×10^{-31}	31,0

Ουσία	Εξίσωση	K_{sp}	pK_{sp}
Χλωριούχο θάλλιο(I)	$\text{TlCl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	$3,5 \times 10^{-4}$	3,46
Χλωριούχος άργυρος	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1,8 \times 10^{-10}$	9,74
Χλωριούχος μόλυβδος	$\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1,6 \times 10^{-5}$	4,80
Χλωριούχος υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1,1 \times 10^{-18}$	17,96
Χλωριούχος χαλκός(I)	$\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$3,2 \times 10^{-7}$	6,49
Χρωμικός άργυρος	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,9 \times 10^{-12}$	11,72
Χρωμικό ασβέστιο	$\text{CaCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Χρωμικό βάριο	$\text{BaCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-10}$	9,92
Χρωμικός μόλυβδος	$\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	2×10^{-14}	13,7
Χρωμικό στρόντιο	$\text{SrCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3,6 \times 10^{-5}$	4,44
Χρωμικός υδράργυρος(I)	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	2×10^{-9}	8,7
Χρωμικός χαλκός(II)	$\text{CuCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3,6 \times 10^{-6}$	5,44

Πίνακας Α.4. Σταθερές σχηματισμού σύμπλοκων ιόντων

Υποκαταστάτης	Εξίσωση	K_f	$\log K_f$
Αμμωνία	$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+$	$2,0 \times 10^3$	3,30
	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1,7 \times 10^7$	7,23
	$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$5,3 \times 10^6$	6,72
	$Co^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1 \times 10^5$	5,04
	$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,7 \times 10^4$	4,89
	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4,5 \times 10^{33}$	33,65
	$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	1×10^8	8,0
	$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,7 \times 10^8$	8,23
	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1×10^{12}	12,0
	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	5×10^8	8,7(30°)
Ιόν αιθυλενοδια- μινοτετραοξικού οξέος (Y^{4-}) ⁸¹	$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [CaY]^{2-}$	5×10^{10}	10,7
	$Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [MgY]^{2-}$	5×10^8	8,7
	$Pb^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [PbY]^{2-}$	1×10^{18}	18,0
	$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [FeY]^-$	1×10^{25}	25,0
	$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [HgY]^{2-}$	8×10^{21}	21,9
	$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [CuY]^{2-}$	6×10^{18}	18,8
	$Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [ZnY]^{2-}$	$3,2 \times 10^{16}$	16,51
Ιόν βρωμίου	$Hg^{2+} + 4Br^- \rightleftharpoons [HgBr_4]^{2-}$	1×10^{21}	21,0
Ιόν θειοθειικό	$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	1×10^{13}	13,0
Ιόν θειοκυανικό	$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$	$1,1 \times 10^3$	3,04
	$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-}$	1×10^4	4,0
	$Hg^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{2-}$	1×10^{22}	22,0
Ιόν θειούχο	$Hg^{2+} + 2S^{2-} \rightleftharpoons [HgS_2]^{2-}$	5×10^{54}	54,7
Ιόν θειώδες	$Ag^+ + 2SO_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(SO_3)_2]^{3-}$	$3,3 \times 10^8$	8,52

⁸¹ Στους 20° C.

Υποκαταστάτης	Εξίσωση	K_f	$\log K_f$
Ιόν ιωδίου	$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [CdI_4]^{2-}$	$1,4 \times 10^6$	6,15
	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$	$1,9 \times 10^{30}$	30,28
Ιόν κυανίου	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	1×10^{20}	20,0
	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,2 \times 10^{17}$	17,08
	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$	1×10^{22}	22,0
	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}	42,0
	$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{35}	35,0
	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Hg(CN)_4]^{2-}$	3×10^{41}	41,5
	$Cu^+ + 3CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_3]^{2-}$	2×10^{27}	27,3
	$Cu^+ + 4CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{3-}$	2×10^{29}	29,3
	$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{19}	19,0
Ιόν οξαλικό	$Al^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Al(C_2O_4)_3]^{3-}$	2×10^{16}	16,3
	$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$1,7 \times 10^{20}$	20,23
Ιόν υδροξυλίου	$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$	8×10^{33}	33,9
	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	4×10^{14}	14,6
Ιόν φθορίου	$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	5×10^{20}	20,7
	$Fe^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}$	1×10^{16}	16,0
Ιόν χλωρίου	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$	$1,4 \times 10^5$	5,15
	$Cd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CdCl_4]^{2-}$	$1,1 \times 10^3$	3,04
	$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	$2,4 \times 10^1$	1,38
	$Fe^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons [FeCl]^{2+}$	3×10^1	1,5
	$Fe^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons [FeCl_2]^+$	4,5	0,65
	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	1×10^{15}	15,0

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΚΑΝΟΝΙΚΑ (E^0) ΚΑΙ ΤΥΠΙΚΑ (E^0) ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ (στους 25 °C)

Πίνακας Β.1. Δυναμικά ηλεκτροδίων σε όξινα διαλύματα

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E^0 , volts	E^0 , 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 ₄ 1 M
		+1,61	HNO ₃ 1 M
		+1,44	H ₂ SO ₄ 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 ₄ 1 M
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229		
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1,195		
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087 ⁸²		

⁸² Το δυναμικό είναι υποθετικό, γιατί αντιστοιχεί σε διάλυμα 1,00 M Br₂ με διαλυτότητα στους 25°C ίση με 0,21 M και πρέπει να χρησιμοποιούνται σε ακόρεστα διαλύματα Br₂.

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E ^o , volts	E ^o , volts	Συνθήκες για τα τυπικά δυναμικά
Br ₂ (l) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,065		
2ICl + 2e ⁻ ⇌ I ₂ + 4Cl ⁻	+1,06		
HNO ₂ + H ⁺ + e ⁻ ⇌ NO + H ₂ O	+1,00		
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ NO + 2H ₂ O	+0,96		
NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HNO ₂ + H ₂ O	+0,94		
NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ ⇌ NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,87		
2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	+0,920		
Cu ²⁺ + Γ + e ⁻ ⇌ CuI	+0,86		
Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,7994		
Hg + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	+0,789		
Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,771		
		+0,732	HClO ₄ 1 M
		+0,700	HCl 1 M
		+0,674	H ₂ SO ₄ 1 M
		+0,46	H ₃ PO ₄ 2 M
O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	+0,682		
I ₂ (aq) + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,6197 ⁸³		
MnO ₄ ⁻ + e ⁻ ⇌ MnO ₄ ²⁻	+0,564		
H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₃ AsO ₃ + H ₂ O	+0,559		
		+0,577	HCl 1 M, HClO ₄ 1 M
[I ₃] ⁻ + 2e ⁻ ⇌ 3I ⁻	+0,536		
I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,5355		
Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	+0,521		
2H ₂ SO ₃ + 2H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S + 3H ₂ O	+0,45		
Ag ₂ CrO ₄ + 2e ⁻ ⇌ 2Ag + CrO ₄ ²⁻	+0,446		
2H ₂ SO ₃ + 2H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	+0,40		
[Fe(CN) ₆] ³⁻ + e ⁻ ⇌ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,356	+0,71	HCl 1 M
Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,337		
Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg + 2Cl ⁻	+0,2680		
		+0,3337	KCl 0,1 M
		+0,2801	KCl 1 M
		+0,2412	KCl κορ.
AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	+0,2224		
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,17		
Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	+0,153		

⁸³ Το δυναμικό είναι υποθετικό, γιατί αντιστοιχεί σε διάλυμα 1,00 M I₂ με διαλυτότητα στους 25°C ίση με 0,000133 M και πρέπει να χρησιμοποιούνται σε ακόρεστα διαλύματα I₂.

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E°, volts	E°, volts	Συνθήκες για τα τυπικά δυναμικά
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+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		
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90		
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92		
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04		

Πίνακας Β.2. Δυναμικά ηλεκτροδίων σε αλκαλικά διαλύματα

Εξίσωση ημιαντιδράσεως	E°, volts	E°, volts	Συνθήκες για τα τυπικά δυναμικά
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89		
$\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+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		
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03		
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03		
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2		
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22		
$\text{ZnS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,44		
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,55		
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Πίνακας Γ.1. Πρωτολυτικοί δείκτες⁸⁴

Δείκτης, ΗΔ	pK _{ΗΔ}	Περιοχή αλλαγής χρώματος (pH)	Χρώμα	
			Όξινο	Βασικό
Κυανό βρωμοφαινόλης	4,2	3,0 – 4,6	κίτρινο	κυανοϊώδες
Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (ηλιανθίνη)	3,5	3,2 - 4,4	ερυθρό	κιτρινοπορτοκαλί
Πράσινο βρωμοκρεσόλης	4,9	3,9 - 5,4	κίτρινο	κυανό
Ερυθρό του μεθυλίου	5,0	4,2 - 6,2	ερυθρό	κίτρινο
Πορφυρό βρωμοκρεσόλης	6,4	5,2 - 6,8	κίτρινο	πορφυρό
Κυανό βρωμοθυμόλης	7,3	6,0 - 7,6	κίτρινο	κυανό
Ερυθρό φαινόλης	8,0	6,8 - 8,2	κίτρινο	ερυθρό
Ερυθρό κρεσόλης	8,4	7,2 - 8,8	κίτρινο	ερυθρό
Φαινολοφθαλεΐνη	9,5	8,0 - 9,8	άχρωμο	ερυθρό
Θυμολοφθαλεΐνη	9,5	9,3 - 10,5	άχρωμο	κυανό

Πίνακας Γ.2. Δείκτες οξειδοαναγωγής

Δείκτης	E°, V	Χρώμα	
		Οξειδωμένη μορφή	Ανηγμένη μορφή
Τρις (1,10 - φαιανθρολίνη) Fe(II) (φερροΐνη)	1,11	κυανό	ερυθρό
Διφαινυλαμινοσουλφονικό οξύ	0,85	ερυθροϊώδες	άχρωμο
Διφαινυλαμίνη	0,76	ιώδες	άχρωμο
Κυανό του μεθυλενίου	0,53	κυανό	άχρωμο
Τετρασουλφονικό ινδικό	0,36	κυανό	άχρωμο
Φαινοσαφρανίνη	0,28	ερυθρό	άχρωμο

⁸⁴ Αναφέρονται οι πλέον συνηθισμένοι πρωτολυτικοί δείκτες.