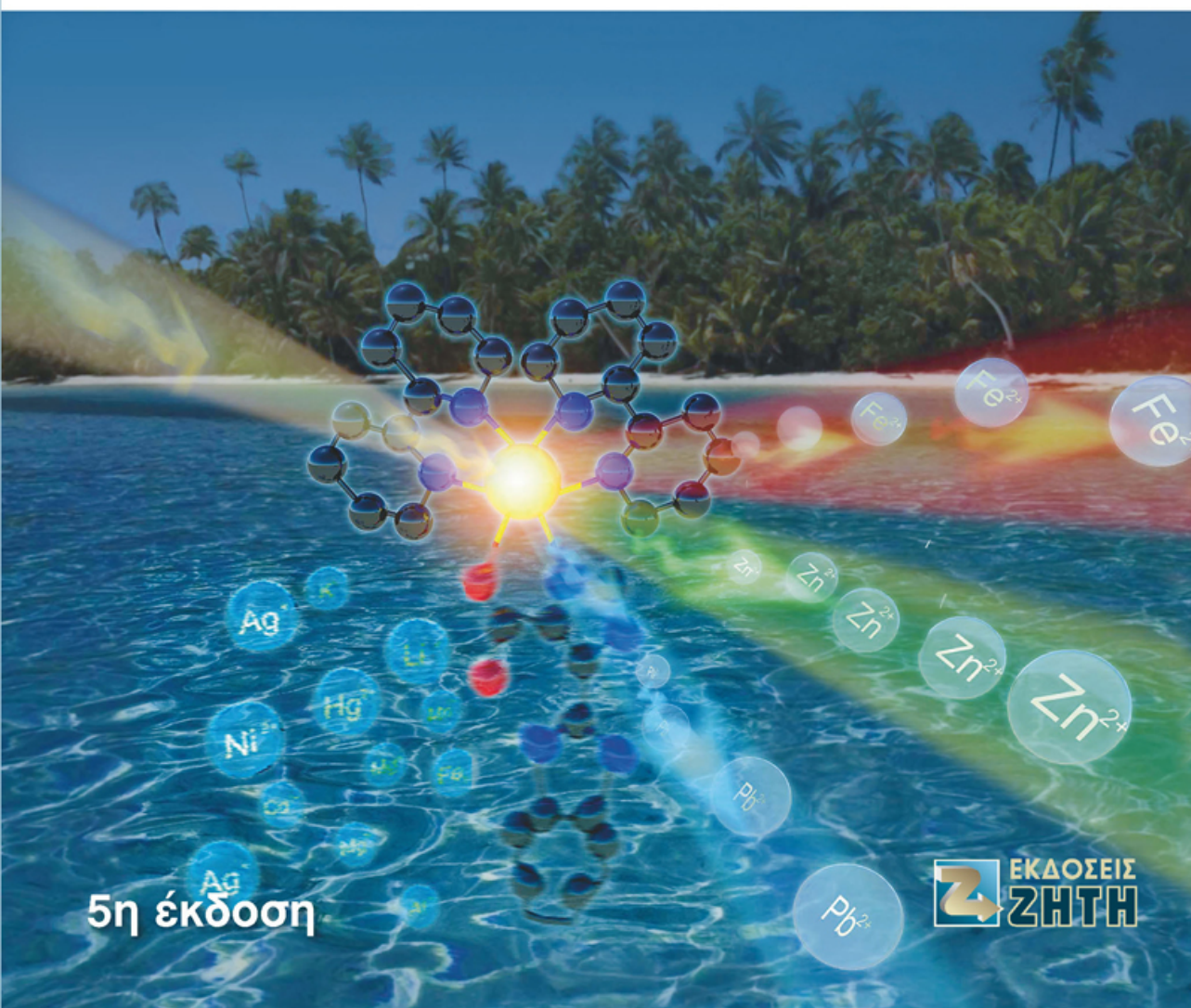


Δημήτριος Γ. Θεμελής

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



5η έκδοση



Κάθε γνήσιο αντίτυπο πρέπει να φέρει την ιδιόχειρη υπογραφή
του συγγραφέα Δημητρίου Γ. Θεμελί

ISBN 978-960-456-503-0

© Copyright: Δ. Γ. Θεμελίου, 5η έκδοση, Σεπτέμβριος 2018, Θεσσαλονίκη.

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία

Εκτύπωση

Βιβλιοδεσία

Π. ΖΗΤΗ & ΣΙΑ Ι.Κ.Ε.

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς

Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Αρμενοπούλου 27, 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ.: 2310.203.720, Fax: 2310.211.305 • e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ:

Χαριλάου Τρικούπη 22, 106 79 Αθήνα

Τηλ.-Fax: 210.3816.650 • e-mail: athina@ziti.gr

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Αναλυτική Χημεία, η επιστήμη της μέτρησης, ενδιαφέρεται για το χημικό χαρακτήρα της ύλης, σε ποιοτικό και ποσοτικό επίπεδο.

Το βιβλίο αυτό αποτελεί ένα σύγχρονο εγχειρίδιο και στόχος του είναι να δώσει στους φοιτητές τη δυνατότητα να αποκτήσουν ένα ισχυρό και στέρεο υπόβαθρο εκείνων των βασικών αρχών της χημείας που πρωτίστως ενδιαφέρουν την Αναλυτική Χημεία. Κατανοώντας τις αρχές αυτές, πιστεύω ότι οι φοιτητές θα μπορούν να τις εφαρμόσουν όχι μόνο σε όλους τους κλάδους της χημείας, αλλά και σε συγγενείς μ' αυτήν επιστημονικούς κλάδους, όπως: η Ιατρική, η Βιολογία, η Βιοχημεία, η Γεωλογία κτλ.

Ο τελικός σκοπός του βιβλίου είναι διπλός: αφενός να δώσει στους φοιτητές ένα κυριολεκτικά σύγχρονο βιβλίο, που να διαβάζεται εύκολα, ευχάριστα και να είναι ευκόλως κατανοητό και αφετέρου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθόλη τη διάρκεια των σπουδών τους. Θα θεωρηθεί ότι θα είναι πετυχημένο το βιβλίο, αν θα μπορέσει να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης των φοιτητών για τη λύση νέων προβλημάτων της Αναλυτικής Χημείας. Επιπροσθέτως, ελπίζω ότι, με τη βοήθεια των γνώσεων που θα αποκτηθούν από τη μελέτη του βιβλίου αυτού, οι φοιτητές να μπορέσουν να αναπτύξουν τις απαραίτητες δεξιότητες, ώστε να επιλύουν προβλήματα Αναλυτικής Χημείας μ' ένα ποσοτικό τρόπο.

Η παρουσιαζόμενη ύλη των «*Βασικών Αρχών Αναλυτικής Χημείας*» εντάσσεται σε δώδεκα κεφάλαια.

Αρχικώς αναπτύσσονται οι εισαγωγικές έννοιες που είναι απαραίτητες σε οποιαδήποτε αναλυτική μέθοδο, όπως: περιεχόμενο Αναλυτικής Χημείας, μέθοδοι χημικής ανάλυσης και εφαρμογές της Αναλυτικής Χημείας, δεδομένου ότι η Αναλυτική Χημεία είναι ένας εφαρμοσμένος κλάδος της χημείας (κεφάλαιο 1).

Στη συνέχεια δίνονται οι δύο κατηγορίες των χημικών αντιδράσεων: οι οξεοβασικές και ιδιαιτέρως οι οξειδοαναγωγικές, αναφέροντας ταυτοχρόνως τα κυριότερα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, καθώς επίσης και τις μεθόδους ισοστάθμισης των χημικών εξισώσεων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (κεφάλαιο 2).

Κατόπιν παρέχονται οι έννοιες των διαλυμάτων και της διαλυτότητας των ουσιών. Εμβόλιμα παραθέτονται οι έννοιες των κλασικών φυσικών μεγεθών: σχετική ατομική μάζα, σχετική μοριακή μάζα, ποσότητα ουσίας και μολαρική μάζα,

συμφώνως με τις τελευταίες προτάσεις της επιτροπής αναλυτικής ορολογίας της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), η σωστή έννοια των οποίων θα βοηθήσει στην κατανόηση του όρου: *συγκέντρωση διαλύματος*. Τέλος δίνονται: ο ορισμός της συγκέντρωσης ενός διαλύματος και οι κυριότεροι τρόποι έκφρασής της, η έννοια της ενεργότητας ή αποτελεσματικής συγκέντρωσης και περιγράφονται η ισοστάθμιση φορτίου ή νόμος της ηλεκτρικής ουδετερότητας και η ισοστάθμιση μάζας (κεφάλαιο 3).

Στη συνέχεια εξετάζονται, με αναλυτικό και εμπειριστατωμένο τρόπο, θέματα της ταχύτητας μιας αντίδρασης και της χημικής ισορροπίας διάφορων συστημάτων, καθώς επίσης και η ισορροπία κατανομής ουσιών μεταξύ διαλυτών που δεν αναμειγνύονται (κεφάλαιο 4).

Κατόπιν, στα κεφάλαια 5-8, εξετάζονται διεξοδικότερα οι ομογενείς και οι ετερογενείς ισορροπίες των ιοντικών διαλυμάτων, δηλαδή οι ισορροπίες των ασθενών οξέων και βάσεων, του H_2O και των ιόντων του, των ιζημάτων, των σύμπλοκων ιόντων και τέλος των οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

Θεωρείται ότι οι δύο πλέον καλύτεροι τρόποι τέλει μάθησης είναι: η παράθεση ερωτήσεων, λυμένων και άλυτων προβλημάτων στο τέλος κάθε κεφαλαίου και η εργαστηριακή εμπειρία που αποχτιέται στο εργαστήριο πάνω σε θέματα που πραγματεύεται ένα βιβλίο. Έτσι στο τέλος των κεφαλαίων 1-8 παραθέτονται αφενός ένας μεγάλος αριθμός ερωτήσεων και αφετέρου ένας μεγάλος αριθμός προσεκτικώς επιλεγμένων λυμένων και άλυτων προβλημάτων. Οι απαντήσεις των ερωτήσεων, η μελέτη των λυμένων και η επίλυση των άλυτων προβλημάτων αποτελούν ένα από τα κυριότερα παιδαγωγικά εργαλεία κατανόησης των εννοιών που διδάχτηκαν οι φοιτητές.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι κανόνες ασφάλειας ενός εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, ο χαρακτηρισμός και ο ασφαλής χειρισμός των επικίνδυνων τοξικών χημικών ουσιών και η διάθεση των χημικών αποβλήτων (κεφάλαιο 9).

Κατόπιν, παρέχονται οι έννοιες που αφορούν το βασικό εξοπλισμό ενός εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, όπως είναι τα εργαστηριακά σκεύη και οι εργαστηριακές συσκευές (κεφάλαιο 10).

Στη συνέχεια εξετάζονται θέματα που αφορούν την καθαρότητα των χημικών αντιδραστηρίων, τη λειτουργικότητα ενός εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και των βασικών πειραματικών τεχνικών που εφαρμόζονται σ' ένα τέτοιο εργαστήριο (κεφάλαιο 11).

Απώτερος σκοπός της γνώσης που αποκτήθηκε είναι η εφαρμογή της στην επίλυση πραγματικών αναλυτικών προβλημάτων. Για το σκοπό αυτό γίνεται προσπάθεια να διδάχτούν οι φοιτητές εκείνες τις εργαστηριακές δεξιότητες, οι οποίες θα

τους εφοδιάσουν με αυτοπεποίθηση και ικανότητες, ώστε να λαμβάνουν αναλυτικά πειραματικά δεδομένα υψηλής πιστότητας.

Έτσι στο κεφάλαιο 12 παραθέτονται 14 προσεκτικώς επιλεγμένες εργαστηριακές ασκήσεις που αφορούν τη θεματολογία των θεωρητικών κεφαλαίων 1-8, ώστε να γίνουν πιο κατανοητές οι έννοιες των κεφαλαίων αυτών. Κάθε μια από τις ασκήσεις αυτές περιλαμβάνει την αρχή και τις χημικές αντιδράσεις που συμμετέχουν σ' αυτήν, τα σκεύη και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, τη λεπτομερή πορεία εργασίας που ακολουθείται και τελικώς την επεξεργασία των ληφθέντων πειραματικών δεδομένων.

Επιπλέον, στο ίδιο κεφάλαιο, παρέχονται οι έννοιες και μεθοδολογίες της Ανόργανης Στοιχειακής Ποιοτικής Χημικής Ανάλυσης με την Υγροχημική Τεχνική, περιγράφοντας λεπτομερώς, ως τυπικό παράδειγμα συστηματικής Υγροχημικής Ανόργανης Στοιχειακής Ποιοτικής Χημικής Ανάλυσης των κατιόντων, μόνο την Πρώτη Αναλυτική Ομάδα αυτών, ενώ δίνονται μόνο μερικές επιλεγμένες αντιδράσεις ανίχνευσης ορισμένων κατιόντων των υπόλοιπων Αναλυτικών Ομάδων.

Στο τέλος του βιβλίου δίνονται εκτεταμένη ελληνική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία, μαζί με λίστα των κυριότερων χρησιμοποιούμενων επιστημονικών περιοδικών της Αναλυτικής Χημείας, πίνακες των σχετικών ατομικών μαζών των χημικών στοιχείων, των αποτελεσματικών διαμέτρων διάφορων εφυδατωμένων ιόντων και διάφορων σταθερών (διάστασης ασθενών οξέων και βάσεων, γινομένου διαλυτότητας, αστάθειας σύμπλοκων ιόντων, πρότυπων και τυπικών δυναμικών) που είναι απαραίτητες για την επίλυση των διάφορων προβλημάτων και απαντήσεις άλυτων προβλημάτων.

Επιπροσθέτως, προκειμένου να βοηθηθούν οι φοιτητές στη βαθιά κατανόηση των εννοιών που διδάχτηκαν, δίνονται απαντήσεις επιλεγμένων ερωτήσεων, λύσεις επιλεγμένων άλυτων προβλημάτων και απαντήσεις άλυτων προβλημάτων. Τέλος παραθέτονται ευρετήρια συμβόλων και ξενόγλωσσων όρων, επιπροσθέτως του ευρετηρίου των ελληνικών όρων.

Υιοθετήθηκαν σε όλο το βιβλίο οι πρόσφατες προτάσεις της IUPAC, όσον αφορά την ονομασία των διάφορων φυσικών μεγεθών της Αναλυτικής Χημείας, και χρησιμοποιήθηκε το διεθνές σύστημα μονάδων (SI) για τα διάφορα αναλυτικά φυσικά μεγέθη, εκτός από τη μονάδα όγκου «λίτρο, L», η οποία, αν και δεν είναι μονάδα όγκου στο σύστημα SI, έγινε αποδεκτή από την IUPAC και το 1L ορίστηκε ως ίσο με 1dm^3 . Ομοίως, ως υποπολλαπλάσια μονάδα όγκου για τα υγρά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε ο όρος χιλιοστόλιτρο, mL, αντί του κυβικού εκατοστόμετρου, cm^3 , το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως μονάδα όγκου των αερίων σωμάτων ενός χημικού συστήματος.

Ένα βιβλίο αυτής της έκτασης και της πολυσυνθετότητας είναι το αποτέλεσμα της συνεργασίας πολλών επιστημόνων. Θα ήθελα από τη θέση αυτή, να ευχαριστήσω αφενός όλους τους συναδέλφους μου στο Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ και αφετέρου τους αγαπημένους μου φοιτητές, που, με τις εύστοχες υποδείξεις τους σε πολλά από τα θιγόμενα θέματα του βιβλίου, συνέβαλαν στο τελείωμα αυτού του βιβλίου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου Φιλουμένα Θεμελή, Μαθηματικό, όχι μόνο για την υπομονή της, την αμέριστη συμπαράστασή της, αλλά και για τη μαθηματική επιμέλεια ολόκληρου του κειμένου.

Για άλλη μια φορά, ευχαριστώ θερμά τις Εκδόσεις Π. Ζήτη & Σία Ο.Ε., και ιδιαίτερα την Άννα Παναγοπούλου, για την προσεκτική εργασία, την προσοχή στη λεπτομέρεια και την αριότητα της έκδοσης. Την κυρία Αθηνά Αντωνιάδη, ευχαριστώ ιδιαίτερα για την άρτια και προσεκτική γλωσσική επιμέλεια ολόκληρου του κειμένου.

Τέλος, επειδή το βιβλίο αυτό ενδέχεται να περιέχει ατέλειες ή και τυπογραφικές αβλεψίες, θα ήμουν ευγνώμων για κάθε καλόπιστη κριτική, σχόλιο, υπόδειξη και επισημάνσεις που θα βελτίωναν την ποιότητα της έκδοσης.

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Γ. ΘΕΜΕΛΗΣ

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

vii

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αναλυτική Χημεία - Χημική Ανάλυση	1
1.2. Περιεχόμενο Αναλυτικής Χημείας	2
1.3. Τεχνικές χημικής ανάλυσης	3
1.4. Εφαρμογές Αναλυτικής Χημείας	3
1.5. Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας	5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

2.1. Χημικές αντιδράσεις	7
2.1.1. Αριθμός φορτίου	8
2.2. Χημικές εξισώσεις	8
2.2.1. Στοιχειομετρία	10
2.3. Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων	11
2.3.1. Οξεοβασικές αντιδράσεις	11
2.3.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	11
Οξείδωση και αναγωγή	11
Οξειδωτική κατάσταση ή αριθμός οξείδωσης	13
Συμβατικοί κανόνες εύρεσης του αριθμού οξείδωσης	13
Αριθμός οξείδωσης και σθένος ατόμου	16
Φυσική έννοια ή αρχή του αριθμού οξείδωσης	16
Χρήση αριθμού οξείδωσης	18
2.3.3. Αυτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	20
2.4. Οξειδοαναγωγικά συστήματα	21
2.4.1. Απλά οξειδοαναγωγικά συστήματα	22
2.4.2. Συνδυασμός οξειδοαναγωγικών και οξεοβασικών συστημάτων	23

2.5. Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα	24
2.5.1. Κυριότερα οξειδωτικά μέσα	25
KMnO_4	25
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26
HNO_3	26
$\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$	27
Βασιλικό ύδωρ	27
$\text{KBrO}_3, \text{KIO}_3$	28
KClO_3	28
H_2O_2	28
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	28
NaBiO_3	29
2.5.2. Κυριότερα αναγωγικά μέσα	29
H_2O_2	29
$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3$	30
H_2S	30
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	30
HI, I^-	31
SnCl_2	31
Μέταλλα, H_2	31
2.6. Ισοστάθμιση χημικών εξισώσεων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	32
2.6.1. Μέθοδος αριθμού οξείδωσης	32
2.6.2. Μέθοδος ημιαντιδράσεων	36
2.6.3. Αλγεβρική μέθοδος	41
Ερωτήσεις	42
Άλυτα προβλήματα	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΟΥΣΙΩΝ.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

3.1. Διαλύματα. Διαλυτότητα ουσιών	49
3.2. Συγκέντρωση διαλυμάτων	50
3.2.1. Ορισμοί κλασικών φυσικών μεγεθών	51
Σχετική ατομική μάζα	51

Σχετική μοριακή μάζα	51
Ποσότητα ουσίας	52
Μολαρική μάζα	52
3.2.2. Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων	53
Συγκέντρωση ποσότητας ουσίας	53
Μολαλικότητα	56
Συγκέντρωση μάζας	56
Κλάσμα ποσότητας	57
Κλάσμα μάζας	57
Κλάσμα όγκου	59
3.3. Ενεργότητα ή αποτελεσματική συγκέντρωση	60
3.3.1. Θεωρία Debye-Hückel	60
3.3.2. Ενεργότητα, συντελεστής ενεργότητας και ιοντική ισχύς	61
3.3.3. Οριακός και επεκτεταμένος νόμος Debye - Hückel	63
3.3.4. Συμπεράσματα της θεωρίας Debye-Hückel	66
3.4. Ισοστάθμιση φορτίου ή νόμος ηλεκτρικής ουδετερότητας	67
3.5. Ισοστάθμιση μάζας	68
Ερωτήσεις	71
Λυμένα προβλήματα	72
Άλυτα προβλήματα	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1. Ταχύτητα αντίδρασης. Βασικές αρχές	87
4.1.1. Έκταση αντίδρασης	88
4.1.2. Ταχύτητα μετατροπής	89
4.1.3. Ταχύτητα αντίδρασης	89
4.1.4. Ταχύτητες κατανάλωσης και σχηματισμού	91
4.1.5. Νόμος δράσης των μαζών ή νόμος ταχύτητας	91
4.1.6. Μοριακότητα στοιχειώδους αντίδρασης	93
4.1.7. Θεωρία συγκρούσεων. Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου ή μεταβατικής κατάστασης	94
Θεωρία συγκρούσεων	94
Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου ή μεταβατικής κατάστασης	98

4.1.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης	99
Συγκέντρωση ποσότητας αντιδρώντων σωμάτων	99
Θερμοκρασία	100
Καταλύτες	101
Ιοντική ισχύς	104
Φύση αντιδρώντων σωμάτων	105
Επιφάνεια επαφής	105
Φύση διαλύτη	105
Ακτινοβολίες	105
Πίεση	106
4.2. Χημική ισορροπία	106
4.2.1. Νόμος χημικής ισορροπίας	109
Ομογενές ιδανικό χημικό σύστημα στην υγρή φάση	109
Ομογενές ιδανικό χημικό σύστημα στην αέρια φάση	111
Ετερογενές ιδανικό χημικό σύστημα	113
Πηλίκιο αντίδρασης	114
Πρότυπη σταθερά ισορροπίας	115
Φυσική σημασία της σταθεράς ισορροπίας. Απόδοση και ταχύτητα αντίδρασης	117
4.2.2. Κατεύθυνση αυθόρμητης διεξαγωγής χημικής αντίδρασης και χημική ισορροπία	118
4.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας	121
Θερμοκρασία	123
Πίεση	125
Συγκέντρωση ποσότητας	126
4.2.4. Ισορροπία κατανομής μεταξύ διαλυτών που δεν αναμειγνύονται	130
Σταθερά κατανομής	130
Λόγος κατανομής	132
Παράγοντας διαχωρισμού	133
Αποτελεσματικότητα εκχύλισης	133
Ποσοτική εκχύλιση	135
Εφαρμογές νόμου κατανομής στη χημική ανάλυση	136
Ερωτήσεις	139
Λυμένα προβλήματα	143
Άλυτα προβλήματα	158

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

5.1.	Ηλεκτρολύτες και μη ηλεκτρολύτες	167
5.2.	Βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη	168
5.3.	Θεωρίες οξέων και βάσεων	169
5.3.1.	Θεωρία Arrhenius	169
5.3.2.	Θεωρία Brönsted - Lowry	170
	Αμφιπρωτικές ενώσεις ή αμφολύτες	173
	Αμφιπρωτικοί διαλύτες	174
	Ισχύς οξέων και βάσεων	174
	Εξίσωση ισχύος ισχυρών οξέων και βάσεων	175
	Διαφοροποίηση ισχύος ισχυρών οξέων και βάσεων	176
	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της θεωρίας Brönsted - Lowry	177
5.3.3.	Θεωρία Lewis	178
5.4.	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	179
5.4.1.	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων	180
5.4.2.	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών βάσεων	181
5.4.3.	Συσχέτιση σταθερών οξύτητας και βασικότητας ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	182
5.4.4.	Εξάρτηση σταθερών οξύτητας και βασικότητας ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων από την ιοντική ισχύ	183
5.4.5.	Νόμος αραιώσης Ostwald	184
	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων	184
	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών βάσεων	185
	Συμπεράσματα νόμου αραιώσης Ostwald	187
5.4.6.	Ισχύς οξέων και βάσεων	188
5.4.7.	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων παρουσία ισχυρών οξέων ή αλάτων που έχουν κοινό ιόν με τα ασθενή οξέα	188
5.4.8.	Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών βάσεων παρουσία ισχυρών βάσεων ή αλάτων που έχουν κοινό ιόν με τις ασθενείς βάσεις	191
5.5.	Διάσταση ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	194
5.5.1.	Βαθμοί διάστασης ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	196
5.5.2.	Ισχύς ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	196
5.5.3.	Υπολογισμός οξύτητας ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	196

5.5.4. Κατανομή διάφορων μορφών ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	197
5.6. Διάσταση H_2O. Κλίμακα pH	200
5.6.1. Αυτοδιάσταση ή αυτοπρωτόλυση H_2O	200
Οξύτητα και αλκαλικότητα	201
5.6.2. pH, pOH και κλίμακα pH	202
pH	202
pOH	203
Κλίμακα pH	203
5.7. Υδροόλυση	204
5.7.1. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις	205
5.7.2. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις	205
Άλατα ασθενών μονοπρωτικών οξέων και ισχυρών μονοπρωτικών βάσεων	206
Άλατα ασθενών πολυπρωτικών οξέων με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	210
Μονόξινα άλατα ασθενών διπρωτικών οξέων με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	212
Δισόξινα άλατα ασθενών τριπρωτικών οξέων με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	215
Μονόξινα άλατα ασθενών τριπρωτικών οξέων με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	215
5.7.3. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις	216
5.7.4. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις	219
Άλατα ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	219
Άλατα ασθενών διπρωτικών οξέων και ασθενών μονοπρωτικών βάσεων	222
5.8. Ρυθμιστικά διαλύματα	228
5.8.1. Υπολογισμός pH ρυθμιστικών διαλυμάτων	229
Διαλύματα ασθενών μονοπρωτικών οξέων και αλάτων τους με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	229
Διαλύματα ασθενών μονοπρωτικών βάσεων και αλάτων τους με ισχυρά μονοπρωτικά οξέα	231

5.8.2. Μηχανισμός ρυθμιστικής δράσης ρυθμιστικών διαλυμάτων	233
Διαλύματα ασθενών μονοπρωτικών οξέων και αλάτων τους	
με ισχυρές μονοπρωτικές βάσεις	233
Διαλύματα ασθενών μονοπρωτικών βάσεων και αλάτων τους	
με ισχυρά μονοπρωτικά οξέα	235
5.8.3. Ρυθμιστική περιοχή και χωρητικότητα ρυθμιστικών διαλυμάτων	235
5.8.4. Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων	237
Ερωτήσεις	238
Λυμένα προβλήματα	248
Άλυτα προβλήματα	273

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

6.1. Εισαγωγή	283
6.2. Διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών. Αρχή γινομένου	
διαλυτότητας	284
6.2.1. Διαλυτότητα και ενδογενής διαλυτότητα δυσδιάλυτων	
ηλεκτρολυτών	286
6.2.2. Γινόμενα διαλυτότητας και ιόντων	287
Γινόμενο διαλυτότητας	287
Γινόμενο ιόντων	288
6.2.3. Πρότυπα γινόμενα διαλυτότητας και ιόντων	289
Πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας	289
Πρότυπο γινόμενο ιόντων	290
6.2.4. Ιοντική ισχύς και σταθερά γινομένου διαλυτότητας	291
6.3. Σχέση διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας	292
6.3.1. Δυσδιάλυτοι ασθενείς ηλεκτρολύτες	292
6.3.2. Δυσδιάλυτοι ισχυροί ηλεκτρολύτες	293
6.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα δυσδιάλυτου	
ισχυρού ηλεκτρολύτη	295
Πίεση	295
Μέγεθος σωματιδίων	295
Φύση διαλύτη	295

Μη κοινό ιόν	296
Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων	299
Κοινό ιόν	299
Θερμοκρασία	302
pH	303
Υδρόλυση	307
6.5. Κλασματική καταβύθιση	311
6.5.1. Εφαρμογές κλασματικής καταβύθισης	313
Καταβύθιση θειούχων αλάτων	313
Καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων	315
Καταβύθιση ανθρακικών αλάτων	318
6.6. Εφαρμογές αρχής γινομένου διαλυτότητας. Σχηματισμός και διάλυση ιζημάτων	322
6.6.1. Σχηματισμός ιζήματος	322
6.6.2. Διάλυση ιζήματος	323
Σχηματισμός ασθενούς ηλεκτρολύτη	324
Σχηματισμός διαλυτού σύμπλοκου ιόντος	324
Οξειδοαναγωγικές δράσεις	324
Σχηματισμός δυσδιαλυτότερης ένωσης	325
Ερωτήσεις	326
Λυμένα προβλήματα	331
Άλυτα προβλήματα	335

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

7.1. Δομή σύμπλοκων ιόντων	363
7.2. Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων	365
7.3. Φύση δεσμού σύμπλοκων ιόντων	367
7.3.1. Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου ή ηλεκτροστατική θεωρία	368
7.3.2. Θεωρία μοριακών τροχιακών	368
7.4. Διάσταση σύμπλοκων ιόντων	369
7.5. Τέλεια και ατελή σύμπλοκα ιόντα	371
7.6. Ευκίνητα και αδρανή σύμπλοκα ιόντα	372
7.7. Είδη σύμπλοκων ιόντων	372

Αλογονοσύμπλοκα	372
Αμμίνες ή μεταλλοαμμωνιακά σύμπλοκα	373
Αυτοσύμπλοκα	373
Θειοκυανιοσύμπλοκα και κυανιοσύμπλοκα	373
Θειοσύμπλοκα	374
Ομοιοατομικά σύμπλοκα	374
Υδατοσύμπλοκα	374
Υδροξοσύμπλοκα	374
Χηλικά ιόντα ή χηλικές ενώσεις	374
7.8. Κλάσματα συγκέντρωσης ποσότητας διάφορων μορφών σύμπλοκων ιόντων	375
7.9. Επίδραση συμπλοκοποίησης στη διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών	377
7.10. Εφαρμογές σύμπλοκων ιόντων στη χημική ανάλυση	379
7.10.1. Ειδικές δοκιμασίες ανίχνευσης ιόντων	379
7.10.2. Άρση παρεμποδίσεων	380
7.10.3. Διαχωρισμός με εκχύλιση	381
Ερωτήσεις	382
Λυμένα προβλήματα	386
Άλυτα προβλήματα	398

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

8.1. Εισαγωγή	403
8.2. Ηλεκτροχημικές κυψέλες	404
8.2.1. Γαλβανικές κυψέλες	405
Γέφυρα άλατος	408
Μηχανισμός μεταφοράς φορτίου σε γαλβανική κυψέλη	411
Διαγραμμιατική απεικόνιση γαλβανικής κυψέλης	411
8.3. Δυναμικά ηλεκτροδίων	412
8.3.1. Ηλεκτρόδια αναφοράς	414
8.3.2. Μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου	416
Πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου	417
8.3.3. Πρόσημο δυναμικού ηλεκτροδίου	419
8.3.4. Σειρά πρότυπων δυναμικών ηλεκτροδίων	420

8.4. Αναλογία οξειδοαναγωγικών και πρωτολυτικών αντιδράσεων	424
8.5. Εξίσωση Nernst	425
8.6. Υπολογισμός δυναμικού γαλβανικής κυψέλης	428
8.7. Παράγοντες που επιδρούν στο δυναμικό ηλεκτροδίου	431
Ιοντική ισχύς	431
pH	431
Συγκέντρωση ποσότητας	431
Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων	432
8.8. Υπολογισμός σταθερών χημικής ισορροπίας	434
8.9. Ενδεικτικά ηλεκτρόδια	435
8.9.1. Μεταλλικά ενδεικτικά ηλεκτρόδια	435
Ηλεκτρόδια πρώτου είδους	435
Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους	436
Ηλεκτρόδια τρίτου είδους	437
Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής	439
Ηλεκτρόδια συγκέντρωσης	439
8.10. Εφαρμογές εξίσωσης Nernst	441
Ερωτήσεις	441
Λυμένα προβλήματα	446
Άλυτα προβλήματα	461

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

9.1. Εισαγωγή	465
9.2. Κανόνες ασφάλειας εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	466
9.3. Χαρακτηρισμός και ασφαλής χειρισμός επικίνδυνων τοξικών χημικών ουσιών	470
C ₆ H ₆	470
CN ⁻	470
CCl ₄	471
H ₂ S	471
HF	471
HClO ₄	472
9.4. Διάθεση χημικών αποβλήτων	475

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΒΑΣΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

10.1.	Εργαστηριακά σκεύη	477
10.1.1.	Σκεύη γενικής χρήσης	478
	Υδροβολείς	479
	Φιάλες αντιδραστηρίων	480
	Δοκιμαστικοί σωλήνες	480
	Σωλήνες φυγοκέντρωσης	481
	Κωνικές φιάλες	481
	Ράβδοι ανάδευσης	482
	Ράβδοι βρασμού	482
	Κάψες	482
	Διαχωριστικά χωνιά	483
	Χωνευτήρια πύρωσης	484
	Χωνευτήρια διήθησης	484
	Χωνιά	485
	Χωνιά Buchner	485
	Χωνιά διήθησης με φίλτρα μιας χρήσης	486
	Γυαλιά ρολογιού	486
	Σπάτουλες	487
	Φιαλίδια και σκαφίδια ζύγισης	487
10.1.2.	Σκεύη μέτρησης όγκου	488
	Μη ακριβή σκεύη	489
	Ακριβή σκεύη	491
10.1.3.	Καθαρισμός, στράγγισμα και ξήρανση γυάλινων σκευών	500
	Οδηγίες καθαρισμού γυάλινων συσκευών	500
10.2.	Εργαστηριακές συσκευές	503
10.2.1.	Συσκευές θέρμανσης	503
	Λύχνοι	503
	Πυρακτήρια	504
	Φούρνοι μικροκυμάτων	504
	Φούρνοι	504
	Θερμαντικές πλάκες	505
	Ατμόλουτρα	505
	Αερόλουτρα	505

Υδρολόουτρα	505
Λυχνίες κοινές και υπερούθρου	506
Θερμαντήρες εμβάπτισης	506
Θερμαντικοί μανδύες	506
10.2.2. Συσκευές ξήρανσης	507
Ξηραντήρες	507
Θάλαμοι ξήρανσης	509
10.2.3. Συσκευές ανάδευσης	510
Μαγνητικοί αναδευτήρες	510
Μηχανικοί χτυπητήρες	510
Αναδευτήρες ελασματοειδούς διαμόρφωσης	510
10.2.4. Συσκευές διήθησης	510
Φυγόκεντροι	510
10.2.5. Συσκευές ζύγισης	511
Αναλυτικοί ζυγοί	511
Βοηθητικοί ζυγοί	511

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

11.1. Χημικά αντιδραστήρια	515
Υπερκαθαρά αντιδραστήρια	516
Αναλυτικώς καθαρά αντιδραστήρια	517
Χημικώς καθαρά αντιδραστήρια	517
Φαρμακευτικώς καθαρά αντιδραστήρια	517
Εμπορικώς ή τεχνικώς καθαρά αντιδραστήρια	517
11.2. Πρότυπα διαλύματα	518
11.3. Λειτουργικότητα εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	519
11.3.1. Τάξη και καθαριότητα εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	520
11.3.2. Κανόνες χειρισμού χημικών αντιδραστηρίων και διαλυμάτων	521
11.3.3. Οδηγίες εκτέλεσης χημικών εργαστηριακών ασκήσεων	523
11.3.4. Ημερολόγιο εργασίας	524
11.4. Βασικές πειραματικές τεχνικές	528
11.4.1. Ξήρανση χημικών ουσιών	528

11.4.2. Ζύγιση χημικών ουσιών	529
Πορεία ζύγισης	529
Κανόνες ορθής ζύγισης και χρήσης του αναλυτικού ζυγού	531
Σφάλματα ζύγισης	532
11.4.3. Θέρμανση διαλυμάτων	534
11.4.4. Εξάτμιση διαλυμάτων	535
11.4.5. Διάλυση χημικών ουσιών	536
11.4.6. Καταβύθιση χημικών ουσιών	537
11.4.7. Διήθηση ιζημάτων	538
Πορεία διήθησης	540
11.4.8. Καθαρισμός χημικών ουσιών	544
Ανακρυστάλλωση	544
Εξάχνωση	545
Τεχνική ζώνης καθαρισμού	545

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

12.1. Εισαγωγή	547
12.2. Χρήση αναλυτικού ζυγού	548
Αρχή άσκησης	548
Αντιδραστήρια	548
Πορεία εργασίας	548
12.3. Χρήση και έλεγχος σιφωνίου και προχοϊδας	549
Αρχή άσκησης	549
Σκεύη	550
Αντιδραστήρια	550
Πορεία εργασίας	550
12.4. Παρασκευή διαλυμάτων	551
12.4.1. Παρασκευή διαλύματος $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	552
Σκεύη	552
Αντιδραστήρια	552
Πορεία ζύγισης	552
12.4.2. Παρασκευή διαλύματος $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$	553
Αρχή άσκησης	553
Σκεύη	553

Αντιδραστήρια	553
Πορεία εργασίας	554
Υπολογισμοί	554
12.5. Εύρεση στοιχειομετρίας της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης $\text{Fe}^{3+} - \text{NH}_3\text{OH}^+$	554
Αρχή άσκησης	554
Σκεύη	555
Αντιδραστήρια	555
Πορεία εργασίας	555
Υπολογισμοί	555
12.6. Κινητική αντίδραση μεταξύ I_2 και CH_3COCH_3	556
Αρχή άσκησης	556
Σκεύη	557
Αντιδραστήρια	557
Πορεία εργασίας	558
Υπολογισμοί	559
12.7. Κατανομή Br_2 μεταξύ $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ και προσδιορισμός της ολικής σταθεράς σχηματισμού του ιόντος $[\text{Br}_3]^-$	560
Αρχή άσκησης	560
Σκεύη	561
Αντιδραστήρια	562
Πορεία εργασίας	562
12.8. Χρήση διθειζόνης ως εκλεκτικού αντιδραστηρίου εκχύλισης	564
Αρχή άσκησης	564
Σκεύη	564
Αντιδραστήρια	564
Πορεία εργασίας	565
12.9. pH, ρυθμιστική ικανότητα και χωρητικότητα του ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$	565
Αρχή άσκησης	566
Σκεύη	566
Αντιδραστήρια	567
Πορεία εργασίας	567
12.10. Προσδιορισμός διαλυτότητας, σταθεράς γινομένου διαλυτότητας και πρότυπου γινομένου διαλυτότητας του $\text{Ca}(\text{OH})_2$	568

Αρχή άσκησης	568
Σκεύη	569
Αντιδραστήρια	569
Πορεία εργασίας	569
12.11. Επίδραση HCl στη διαλυτότητα κορεσμένου διαλύματος KCl	570
Αρχή άσκησης	570
Σκεύη	570
Αντιδραστήρια	570
Πορεία εργασίας	571
12.12. Κλασματική καταβύθιση PbCO₃ και PbI₂	572
Αρχή άσκησης	572
Σκεύη	572
Αντιδραστήρια	572
Πορεία εργασίας	572
12.13. Ισορροπίες σύμπλοκων ιόντων	574
Αρχή άσκησης	574
Σκεύη	574
Αντιδραστήρια	575
Πορεία εργασίας	575
12.14. Ισχύς οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων	576
Αρχή άσκησης	576
Σκεύη	576
Αντιδραστήρια	576
Πορεία εργασίας	577
Υπολογισμοί	577
12.15. Ποιοτική Χημική Ανάλυση	577
12.5.1. Γενικοί ορισμοί υδροχημικής ποιοτικής χημικής ανάλυσης	578
12.5.2. Ορισμός ιζήματος. Σχηματισμός και είδη ιζημάτων	579
Κρυσταλλικό	579
Μικροκρυσταλλικό	579
Κοκώδες ή τυρώδες	579
Ζελατινώδες	579
Κολλοειδής διασπορά	579
12.5.3. Ταξινόμηση ανόργανων κατιόντων σε αναλυτικές ομάδες	580
12.5.4. Πρώτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	581
Αντιδραστήρια μελέτης των κατιόντων	581

Αντιδράσεις κατιόντος αργύρου	581
Αντιδράσεις κατιόντος μολύβδου	583
Αντιδράσεις κατιόντος μονοσθενούς υδραργύρου	585
Διαχωρισμός και αντίχνευση των κατιόντων	586
12.5.5. Δεύτερη αναλυτική ομάδα κατιόντων	589
Αντιδραστήρια μελέτης των κατιόντων	589
Αντιδράσεις αντίχνευσης των κατιόντων	590
12.5.6. Τρίτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	591
Αντιδραστήρια μελέτης των κατιόντων	591
Αντιδράσεις αντίχνευσης των κατιόντων	592
12.5.7. Τέταρτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	593
Αντιδραστήρια μελέτης των κατιόντων	593
Αντιδράσεις αντίχνευσης των κατιόντων	594
12.5.8. Πέμπτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	595
Αντιδραστήρια μελέτης των κατιόντων	595
Αντιδράσεις αντίχνευσης των κατιόντων	595

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ελληνική βιβλιογραφία	597
2. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	597
3. Κυριότερα επιστημονικά περιοδικά όπου δημοσιεύονται θέματα Αναλυτικής Χημείας	600

ΠΙΝΑΚΕΣ

Π.1. Σχετικές ατομικές μάζες των χημικών στοιχείων, βασισμένες στη σχετική ατομική μάζα του ^{12}C , $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00$	603
Π.2. Πρότυπες σταθερές οξύτητας ασθενών οξέων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	606
Π.3. Πρότυπες σταθερές βασικότητας ασθενών βάσεων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	609
Π.4. Πρότυπες σταθερές γινομένου διαλυτότητας σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	610

Π.5. Πρότυπες ολικές σταθερές αστάθειας σύμπλοκων ιόντων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	615
Π.6. Πρότυπα και τυπικά δυναμικά ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία 298,15 K και πίεση 10^5 Pa, με ταυτόχρονη αλφαριθμητική και ηλεκτροχημική σειρά	618
Π.7. Παράμετροι μεγέθους εφυδατωμένων ιόντων σε θερμοκρασία 298,15 K	625

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ

Κεφάλαιο 2	628
Κεφάλαιο 3	630
Κεφάλαιο 4	636
Κεφάλαιο 5	642
Κεφάλαιο 6	657
Κεφάλαιο 7	667
Κεφάλαιο 8	676

ΛΥΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο 2	683
Κεφάλαιο 3	688
Κεφάλαιο 4	697
Κεφάλαιο 5	703
Κεφάλαιο 6	715
Κεφάλαιο 7	725
Κεφάλαιο 8	739

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο 2	747
Κεφάλαιο 3	748
Κεφάλαιο 4	750
Κεφάλαιο 5	751
Κεφάλαιο 6	753
Κεφάλαιο 7	754
Κεφάλαιο 8	755

EYPETHPIA

Ευρετήριο συμβόλων	759
Ευρετήριο ελληνικών όρων	765
Ευρετήριο ξενόγλωσσων όρων	795

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αναλυτική Χημεία – Χημική Ανάλυση

Η *Αναλυτική Χημεία*, η επιστήμη της μέτρησης, αποτελείται από ένα σύνολο ιδεών και μεθόδων, οι οποίες είναι χρήσιμες σε όλα τα πεδία των θετικών επιστημών και της Ιατρικής. Ενδιαφέρεται δε για τον χημικό χαρακτήρα της ύλης, σε ποιοτικό και ποσοτικό επίπεδο.

Σύμφωνα με τις προτάσεις της IUPAC, τη διεθνή βιβλιογραφία και των σύγχρονων συγγραμμάτων της Αναλυτικής Χημείας, ορίζεται ο ρόλος της Αναλυτικής Χημείας και η μελλοντική της κατεύθυνση, καθώς επίσης και η διάκρισή της από τη *Χημική Ανάλυση*, ως εξής: «*Αναλυτική Χημεία είναι ο επιστημονικός κλάδος που αναπτύσσει και εφαρμόζει μεθόδους, όργανα και στρατηγικές, με σκοπό την άντληση πληροφοριών σχετικά με την σύσταση και τη φύση της ύλης στον χώρο και τον χρόνο. Εκτός από την ανάπτυξη νέων μεθόδων μέτρησης χημικών φαινομένων, βελτιώνει ή συγκρίνει κατοχυρωμένες αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού αναλυτών και επεκτείνει υπάρχουσες μεθόδους σε νέου τύπου δείγματα*».

Αντιθέτως, η «*Χημική Ανάλυση αναφέρεται στη διεξαγωγή μιας ανάλυσης ρουτίνας σε ένα δείγμα ρουτίνας, εφαρμόζοντας μια ήδη υπάρχουσα αναλυτική μέθοδο*».

Απόρροια των ορισμών αυτών είναι το γεγονός ότι, προκειμένου ο Αναλυτικός Χημικός να προβεί στη μέτρηση χημικών φαινομένων, απαιτούνται εκ μέρους του όχι μόνο καλή γνώση της σχετικής χημείας, αλλά ταυτοχρόνως και απαραίτητες ικανότητες μέτρησης. Επιπλέον, ο Αναλυτικός Χημικός, για να ελέγχει την ποιότητα των αναλύσεων ρουτίνας, πρέπει να φροντίζει για την τήρηση της *Ορθής Εργαστηριακής Πρακτικής (Good Laboratory Practice, GLP)*, προκειμένου να επαληθεύσει την αξιοπιστία των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων, χρησιμοποιώντας χημειομετρικές μεθόδους, πιστοποιημένα πρότυπα υλικά αναφοράς και άλλες μεθόδους.

Από την άλλη πλευρά, οι ερευνητές που διεξάγουν μια χημική ανάλυση ρουτίνας, σε ένα δείγμα ρουτίνας, εφαρμόζοντας μια ήδη υπάρχουσα αναλυτική διαδικασία, λαμβάνοντας απαντήσεις που αφορούν την εν λόγω ανάλυση, δεν είναι απαραίτητα Αναλυτικοί Χημικοί. Είναι παράλογο να δηλώνεται ότι κάποιος που γνωρίζει τον χειρισμό π.χ. ενός φωτομέτρου ή ενός χρωματογράφου ή ενός σιφονίου είναι Αναλυτικός Χημικός.

Απεναντίας, η καθημερινή χημική ανάλυση δειγμάτων ρουτίνας δεν είναι καθήκον των Αναλυτικών Χημικών. Αυτή μπορεί να γίνει είτε από τεχνικούς είτε από οποιονδήποτε κατάλληλα εκπαιδευμένο πρόσωπο που εκτελεί τις αναλύσεις και χειρίζεται τα απαραίτητα όργανα με αξιόπιστο τρόπο είτε από επιστήμονες που χρειάζονται τις αναλυτικές πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση, για τα δικά τους εξειδικευμένα ερευνητικά αντικείμενα.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, ο αναλυτής είναι ο χρήστης των αναλυτικών μεθόδων και οργάνων που αναπτύχθηκαν από τον Αναλυτικό Χημικό, με σκοπό την λήψη αξιόπιστων και πραγματικών αποτελεσμάτων, υπό την προϋπόθεση ότι δόθηκαν και ακολουθήθηκαν σωστά οι κατάλληλες οδηγίες.

1.2. Περιεχόμενο Αναλυτικής Χημείας

Όταν ένα τελείως άγνωστο δείγμα δίνεται για χημική ανάλυση σ' έναν αναλυτικό χημικό, συνήθως η πρώτη του σκέψη είναι να ανιχνεύσει ή να ταυτοποιήσει τα υπάρχοντα συστατικά του δείγματος. Επίσης, πολλές φορές, ζητείται να βρεθεί ποιες προσμίξεις συνοδεύουν ένα γνωστό δείγμα ή να επιβεβαιωθεί η απουσία μιας συγκεκριμένης προσμειξης σ' αυτό. Η λύση τέτοιων προβλημάτων αποτελεί το αντικείμενο της *ποιοτικής χημικής ανάλυσης*.

Έχοντας ανιχνεύσει ή ταυτοποιήσει τα συστατικά του δείγματος, ο αναλυτής, στη συνέχεια, συχνά καλείται να προσδιορίσει την ποσοτική αναλογία κάθε συστατικού ή συγκεκριμένων συστατικών στο δείγμα. Ο προσδιορισμός των επιμέρους συστατικών του δείγματος αποτελεί τον πρωταρχικό αντικειμενικό σκοπό της *ποσοτικής χημικής ανάλυσης*.

Είναι φανερό ότι η ποιοτική χημική ανάλυση πρέπει να προηγείται της ποσοτικής. Πρέπει κανείς να προσφεύγει στην ποιοτική χημική ανάλυση, ακόμη και όταν είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός συγκεκριμένου συστατικού γνωστού δείγματος, γιατί δεν είναι δυνατό να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος προσδιορισμού του συστατικού, όταν είναι άγνωστη η ταυτότητα των στοιχείων ή των ιόντων που συνυπάρχουν στο δείγμα.

Η ποιοτική και η ποσοτική χημική ανάλυση διαιρούνται σε *ανόργανη* και *οργανική ποιοτική ή ποσοτική χημική ανάλυση*, όταν οι ενώσεις που εξετάζονται είναι ανόργανες ή οργανικές αντιστοίχως.

1.3. Τεχνικές χημικής ανάλυσης

Η ποιοτική χημική ανάλυση είναι *στοιχειακή ή μοριακή*. Με την *ποιοτική στοιχειακή χημική ανάλυση* ανιχνεύονται τα στοιχεία ή τα ιόντα από τα οποία αποτελείται ένα δείγμα, αλλά δεν είναι πάντοτε δυνατή η εύρεση των ουσιών που αρχικώς υπάρχουν σ' αυτό. Π.χ. κατά τη χημική ανάλυση δείγματος που αποτελείται από $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 και NaClO_3 γίνεται η ανίχνευση των ιόντων Co^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , Cl^- , ClO_3^- και NO_3^- , αλλά δεν συμπεραίνεται ότι η αρχική ένωση του μολύβδου είναι: PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ ή $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ομοίως, για το στοιχείο χλώριο, ενώ ανιχνεύεται με τη μορφή των ιόντων Cl^- και ClO_3^- , δεν είναι δυνατό να συμπεράνει κανείς με ποιο ή με ποια από τα τρία κατιόντα είναι ενωμένα τα παραπάνω ιόντα στο αρχικό δείγμα. Η άμεση ταυτοποίηση των ουσιών που υπάρχουν αρχικώς στο δείγμα γίνεται με την *ποιοτική μοριακή χημική ανάλυση*.

Οι κυριότερες τεχνικές της ποιοτικής στοιχειακής χημικής ανάλυσης είναι: η *υγροχημική*, οι *σταγονοδοκίμασις*, η *πυροχημική*, η *φασματομετρία εκπομπής*, η *φλογοφωτομετρία*, ο *φθορισμός με ακτίνες X*, η *χρωματογραφία*, η *πολαρογραφία* και η *νεutronική ενεργοποίηση*.

Οι κυριότερες τεχνικές της ποιοτικής μοριακής χημικής ανάλυσης είναι: η *φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού*, η *φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης*, η *φασματομετρία μάζας*, η *περίθλαση των ακτίνων X*, οι *σταγονοδοκίμασις* και η *χρωματογραφία*.

Η ποσοτική χημική ανάλυση είναι επίσης *στοιχειακή ή μοριακή*. Με την *ποσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση* προσδιορίζεται η αναλογία των διάφορων στοιχείων στο δείγμα και με την *ποσοτική μοριακή χημική ανάλυση*, επιπροσθέτως προσδιορίζονται, ποιες δραστικές ομάδες υπάρχουν σ' ένα μείγμα, ποιες δραστικές ομάδες υπάρχουν στο μόριο και ποια είναι η διάταξη αυτών στο χώρο. Αυτό σημαίνει ότι με την τεχνική αυτή εξάγονται επιπλέον πληροφορίες, ώστε να είναι τελικά δυνατός ο πλήρης χαρακτηρισμός του δείγματος.

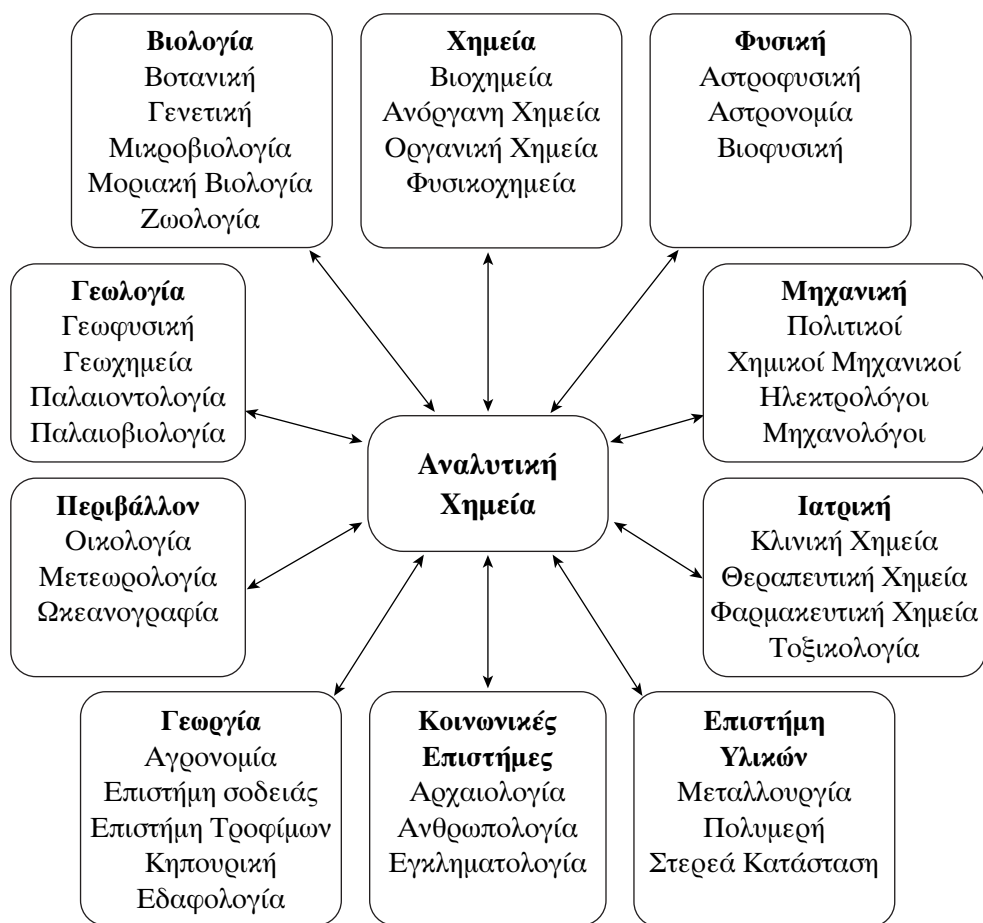
1.4. Εφαρμογές Αναλυτικής Χημείας

Η Αναλυτική Χημεία κατέχει κεντρική θέση (*central position*) στο πεδίο της Χημείας, παρουσιάζοντας τεράστια επιστημονική και πρακτική σημασία. Αποτελεί

έναν από τους πλέον ενδιαφέροντες κλάδους της Εφαρμοσμένης Χημείας για τη μελέτη των ενώσεων και των μεταβολών που παρουσιάζουν αυτές.

Συγχρόνως όμως, αποτελεί αυτόνομο επιστημονικό κλάδο της Χημείας, θεωρούμενη ως ενδιαμέση επιστήμη, καθόσον στηρίζεται τόσο στις αρχές της Χημείας, όσο και της Φυσικής, της Βιολογίας, των Μαθηματικών και της Επιστήμης των Πληροφοριών.

Όλοι οι κλάδοι της Χημείας χρησιμοποιούν ιδέες και τεχνικές της Αναλυτικής Χημείας για την επίλυση των επιστημονικών τους θεμάτων. Ο σημαντικός ρόλος



Σχήμα 1.1. Σχέση Αναλυτικής Χημείας με άλλους τομείς της Χημείας και άλλων επιστημών.

της Αναλυτικής Χημείας σε τομείς όχι μόνο της Χημείας, αλλά και σε εκείνους των επιστημών που συνδέονται με τη Χημεία, απεικονίζεται στο σχήμα 1.1, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η κεντρική θέση της.

Πολλοί χημικοί, βιοχημικοί, θεραπευτικοί χημικοί, χρησιμοποιούν στα εργαστήριά τους μεθόδους της Αναλυτικής Χημείας για την επίλυση επιστημονικών θεμάτων που σχετίζονται με την έρευνά τους.

Η σημασία της Αναλυτικής Χημείας και κατ' επέκταση της χημικής ανάλυσης είναι τεράστια στην εθνική οικονομία κάθε χώρας. Έτσι οι περισσότερες εταιρείες βιομηχανικών προϊόντων βασίζονται στην ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση, ώστε να μπορούν να ελέγχουν, αν οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες πληρούν ορισμένες προδιαγραφές.

Επίσης μπορούν να ελέγχουν την ποιότητα τελικών προϊόντων, που μπορεί να είναι φάρμακα, τρόφιμα, αγροτικά προϊόντα, λιπάσματα, χρήσιμα ορυκτά, συνθετικά προϊόντα κτλ.

Τέλος, το αποτέλεσμα μιας χημικής ανάλυσης οδηγεί σε αποφάσεις ιατρικού, τεχνολογικού ή και νομικού περιεχομένου, με σκοπό να στηρίξει ή να ορίσει μια δημόσια πολιτική της πολιτείας, π.χ. μέτρα κατά της φωτοχημικής ρύπανσης ή απόσυρσης τροφίμων, φαρμάκων κ.τλ., που δεν πληρούν τις ορθές προδιαγραφές παρασκευής και διάθεσής τους στην κατανάλωση.

1.5. Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας

Για την άρτια εκτέλεση μιας χημικής ανάλυσης είναι απαραίτητη η γνώση και η κατανόηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των ουσιών με τις οποίες εκτελούνται οι διάφορες δοκιμασίες, καθώς επίσης και η απόκτηση εργαστηριακής επιδεξιότητας.

Εξίσου όμως σημαντική και απαραίτητη είναι η γνώση των *Βασικών Αρχών της Αναλυτικής Χημείας*, οι οποίες περιγράφουν και εξηγούν τη συμπεριφορά των διάφορων ουσιών. Πιστεύεται ότι η βαθειά γνώση των βασικών αυτών αρχών αποτελεί το μοναδικό δρόμο απόκτησης του αληθινού πνεύματος της Αναλυτικής Χημείας. Κατά συνέπεια, ολόκληρη η ύλη του βιβλίου είναι αφιερωμένη στην ανάπτυξη και εκτεταμένη συζήτηση των βασικών εκείνων αρχών που βρίσκουν εφαρμογή στη χημική ανάλυση. Οι βασικές αρχές που περιγράφονται διακρίνονται σε *θεωρητικές* και *πρακτικές*.

Οι θεωρητικές βασικές αρχές αναφέρονται στις εξής έννοιες: *χημικές αντιδράσεις και χημικές εξισώσεις· διαλύματα, διαλυτότητα ουσιών και συγκέντρωση*

διαλυμάτων· ταχύτητα αντίδρασης και χημική ισορροπία· ισορροπίες ασθενών οξέων και βάσεων· ετερογενής χημική ισορροπία και γινόμενο διαλυτότητας· ισορροπίες σύμπλοκων ιόντων· ισορροπίες οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

Οι πρακτικές βασικές αρχές αναφέρονται στις εξής έννοιες: ασφάλεια εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας· βασικός εξοπλισμός εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας· χημικά αντιδραστήρια· λειτουργικότητα εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας· βασικές πειραματικές τεχνικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

2.1. Χημικές αντιδράσεις

Ως χημική αντίδραση ορίζεται η διαδικασία εκείνη κατά την οποία συμβαίνει μια χημική μεταβολή, δηλαδή μια ομάδα χημικών ουσιών, τα αντιδρώντα, μετατρέπονται σε μια νέα ομάδα χημικών ουσιών, τα προϊόντα, των οποίων οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες είναι διαφορετικές των αντιδρώντων. Εκείνο που συμβαίνει σε μια χημική αντίδραση είναι η αναδιάταξη των ατόμων που υπάρχουν στα αντιδρώντα και η δημιουργία νέων χημικών συνδυασμών στα προϊόντα που σχηματίζονται κατά την αντίδραση.

Πολλές φορές, κάποιο αντιδρών σώμα καταναλώνεται πλήρως, ενώ μερικές ποσότητες ουσίας (*amounts of substance*) ή απλά ποσότητες άλλων αντιδρώντων σωμάτων μένουν ανέπαφες μετά το πέρας μιας χημικής αντίδρασης.

Το αντιδρών σώμα που καταναλώνεται πλήρως ονομάζεται *οριακό αντιδραστήριο* (*limiting reagent*), επειδή οι μέγιστες ποσότητες των σχηματιζόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το πόση ποσότητα του αντιδρώντος σώματος διαθέτεται αρχικώς προς χημική αντίδραση. Όταν το οριακό αντιδραστήριο καταναλωθεί πλήρως, τότε δεν μπορούν να σχηματιστούν επιπλέον ποσότητες των προϊόντων σωμάτων.

Τα αντιδρώντα σώματα που βρίσκονται σε ποσότητες μεγαλύτερες απ' αυτές που είναι απαραίτητες προς χημική αντίδραση με το οριακό αντιδραστήριο ονομάζονται *αντιδραστήρια περίσσειας* (*excess reagents*).

Όταν όλα τα αντιδρώντα σώματα καταναλώνονται πλήρως και ταυτόχρονα, τότε τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται σε *στοιχειομετρικές αναλογίες* που υποδηλώνονται από την ισοσταθμισμένη χημική αντίδραση. Ο όρος *στοιχειομετρία* (*stoichiometry*) αναφέρεται αμέσως παρακάτω (σελίδα 10), ενώ η έννοια του φυσικού μεγέθους *ποσότητα ουσίας* αναφέρεται λεπτομερέστερα στο τρίτο κεφάλαιο (σελίδα 52).

Οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνουν *μόρια* ή *ιόντα*. Οι καθαρές *μοριακές αντιδράσεις* είναι περισσότερο γνωστές στην Οργανική Χημεία και είναι συνήθως αργές, ενώ οι *ιοντικές αντιδράσεις* συναντώνται κυρίως στην Ανόργανη Χημεία και είναι συνήθως ακαριαίες.

Στην ποιοτική χημική ανάλυση χρησιμοποιούνται κυρίως χημικές αντιδράσεις για την ανίχνευση διάφορων σωμάτων (κατιόντων, ανιόντων ή μορίων) σ' ένα άγνωστο δείγμα.

Στην ποσοτική χημική ανάλυση, μεταξύ των τεχνικών που χρησιμοποιούνται, είναι οι λεγόμενες *κλασικές τεχνικές χημικής ανάλυσης*. Χαρακτηριστικό στοιχείο των περισσότερων κλασικών τεχνικών χημικής ανάλυσης αποτελεί το γεγονός ότι βασίζονται σε καθορισμένες χημικές αντιδράσεις, παρά σε φυσικές ιδιότητες των προσδιοριζόμενων ουσιών.

Η γνώση και ο μηχανισμός των χημικών αντιδράσεων σ' όλες τις κατηγορίες της χημικής ανάλυσης είναι στοιχεία τελείως απαραίτητα για την κατανόηση των μοντέρνων χημικών και ενόργανων τεχνικών και μεθόδων χημικής ανάλυσης, διαχωρισμού και προσδιορισμού των διάφορων συστατικών ενός δείγματος. Επομένως κρίνεται απαραίτητο στη θέση αυτή να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων.

2.1.1. Αριθμός φορτίου

Στις ιοντικές αντιδράσεις, ο εκθέτης ενός ιόντος X ονομάζεται *αριθμός φορτίου* (*charge number*), z_x , και ισούται με το *πηλίκο του ηλεκτρικού φορτίου του ιόντος* Q_x , σε C (*Coulomb*), *διά του στοιχειώδους φορτίου* (*elementary charge*), e , επίσης σε C , που είναι το φορτίο του πρωτονίου:

$$z_x = \frac{Q_x}{e} \quad (2-1)$$

Ο αριθμός φορτίου είναι καθαρός ακέραιος αριθμός και είναι θετικός για τα κατιόντα και αρνητικός για τα ανιόντα. Για παράδειγμα, οι αριθμοί φορτίου των ιόντων Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- και SO_4^{2-} είναι $+1$, $+2$, -1 και -2 αντιστοίχως.

2.2. Χημικές εξισώσεις

Οι χημικές αντιδράσεις παριστάνονται με *χημικές εξισώσεις*, *μοριακές* ή *ιοντικές*.

Μια χημική εξίσωση χρησιμοποιεί χημικά σύμβολα, για να εκφράσει τις χημικές μεταβολές που γίνονται κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Όταν γράφονται οι χημικές εξισώσεις, οι ισχυροί ηλεκτρολύτες συνήθως γράφονται με

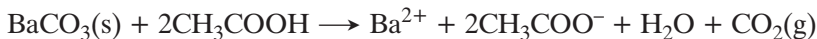
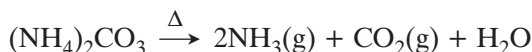
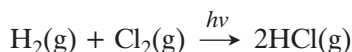
τη μορφή ιόντων, επειδή οι ισχυροί ηλεκτρολύτες διύστανται πλήρως, ενώ οι στερεές και οι αέριες ενώσεις, καθώς επίσης και οι ασθενείς ηλεκτρολύτες, γράφονται με τη μορφή μορίων.

Χρησιμοποιείται απλό βέλος (\rightarrow ή \leftarrow) για μια αντίδραση που γίνεται ποσοτικά προς τη φορά που δείχνει το βέλος, δύο αντιφερόμενα βέλη (\rightleftharpoons) για μια αμφίδρομη αντίδραση, δύο αντιφερόμενα ημιβέλη (\rightleftharpoons) για μια αντίδραση στην κατάσταση χημικής ισορροπίας και το σύμβολο της ισότητας ($=$) για στοιχειομετρικές αντιδράσεις.

Ο καθαρός διαλύτης, ο σχηματισμός ιζήματος και η έκλυση αερίου από ένα διάλυμα υποδηλώνονται με τα σύμβολα (l), (s) και (g) αντιστοίχως και αναγράφονται παραπλεύρως των τύπων του διαλύτη, του ιζήματος και του αερίου αντιστοίχως.

Ο καταλύτης, η θερμοκρασία ή η επίδραση θερμότητας, η οποία παριστάνεται με το γράμμα Δ , και η επίδραση ακτινοβολίας, που συμβολίζεται με $h\nu$, όπου h είναι η σταθερά του *Planck* και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας, συνήθως αναγράφονται πάνω ή κάτω από το βέλος.

Για την κατανόηση όλων των παραπάνω εννοιών, δίνονται τα παρακάτω παραδείγματα:



Όπως φαίνεται από τις παραπάνω ιοντικές αντιδράσεις στις αντίστοιχες ιοντικές χημικές εξισώσεις, αναγράφονται μόνο εκείνα τα σώματα τα οποία αποτελούν τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα σώματα της αντίδρασης, ενώ τα υπόλοιπα σώματα (μόρια ή ιόντα) παραλείπονται, γιατί δεν συμμετέχουν στην αντίδραση. Π.χ. στην τελευταία ιοντική χημική εξίσωση, όταν κατεργάζεται υδατικό διάλυμα αλάτος του μολύβδου – π.χ. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 – με υδατικό διάλυμα θειούχου ένωσης – π.χ. H_2S ή $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ή διαλυτά θειούχα αλάτα – σχηματίζεται πάντοτε μαύρο ίζημα PbS . Αυτό σημαίνει ότι στην αντίδραση παίρνουν μέρος μόνο τα ιόντα Pb^{2+} και S^{2-} .

Όπως αναφέρεται αμέσως παρακάτω, όταν απαιτούνται στοιχειομετρικοί υπολογισμοί, η χρησιμοποίηση των μοριακών χημικών εξισώσεων είναι προτιμότερη απ' αυτήν των ιοντικών.

Τέλος, για να είναι ορθή μια χημική εξίσωση, πρέπει να είναι σύμφωνη με: 1) τα πειραματικά δεδομένα, 2) την ισοστάθμιση μάζας και 3) την ισοστάθμιση φορτίου ή το νόμο της ηλεκτρικής ουδετερότητας.

2.2.1. Στοιχειομετρία

Μια χημική εξίσωση εκφράζει, όχι μόνο τις χημικές μεταβολές που γίνονται σε μια χημική αντίδραση, αλλά και τις ποσότητες των αντιδρώντων και προϊόντων σωμάτων, όπως επίσης και τις κατ' όγκο αναλογίες των αερίων σωμάτων της χημικής αντίδρασης, ώστε, με βάση τη χημική εξίσωση, να μπορούν να γίνουν διάφοροι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί.

Ο όρος *στοιχειομετρία* αναφέρεται στην ποσοτική σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων τους σε μια ορισμένη ισοσταθμισμένη χημική αντίδραση. Π.χ. για τη στοιχειομετρική εξίσωση της γενικής αντίδρασης



παρέχεται η πληροφορία ότι a moles του A αντιδρούν με b moles του B και παράγονται c moles του C και d moles του D.

Οι συντελεστές των αντιδρώντων και προϊόντων σωμάτων ονομάζονται *στοιχειομετρικοί αριθμοί* (*stoichiometric numbers*), ν , και είναι καθαροί αριθμοί. Κατά σύμβαση, είναι θετικοί για τα προϊόντα και αρνητικοί για τα αντιδρώντα σώματα. Για την παραπάνω αντίδραση, οι στοιχειομετρικοί αριθμοί των σωμάτων A, B, C, D είναι $\nu(A) = -a$, $\nu(B) = -b$, $\nu(C) = +c$ και $\nu(D) = +d$ αντιστοίχως.

Αν από την εξίσωση της αντίδρασης (2-2) αφαιρεθούν τα αντιδρώντα σώματα και από τα δύο μέλη της, προκύπτει η εξίσωση της αντίδρασης,

$$0 = cC + dD - aA - bB$$

η οποία παριστάνεται μαθηματικώς με τη γενική εξίσωση,

$$0 = \sum_i \nu_i X_i \quad (2-3)$$

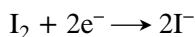
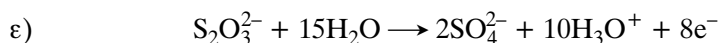
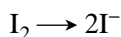
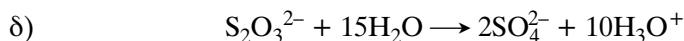
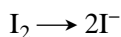
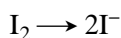
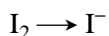
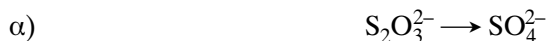
όπου ν_i και X_i είναι οι στοιχειομετρικοί αριθμοί και οι χημικοί τύποι των αντιδρώντων και προϊόντων σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση αντιστοίχως.

Παράδειγμα 2

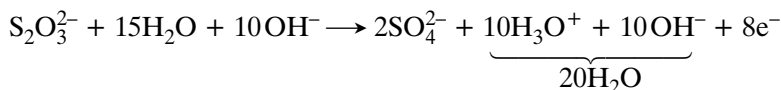
Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μετατροπής του I_2 στο ιόν I^- από το ιόν $S_2O_3^{2-}$ σε αλκαλικό περιβάλλον.

Λύση

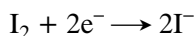
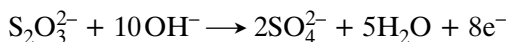
Ακολουθείται η ίδια διαδικασία, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, εκτός του σταδίου (ε), το οποίο διαφοροποιείται, γιατί η αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον:

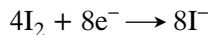


Γίνεται προσθήκη $10 OH^-$ σε κάθε σκέλος της εξίσωσης της πρώτης ημιαντίδρασης για την εξουδετέρωση του αριθμού του ιόντος H_3O^+ που προστέθηκε προηγουμένως και στη συνέχεια γίνεται απλοποίηση των μορίων του H_2O ,



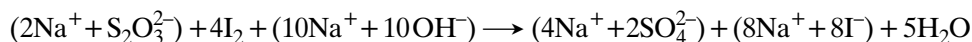
οπότε:



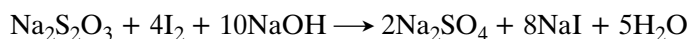


θ) Από τον έλεγχο της τελικής εξίσωσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης προκύπτει ότι είναι ορθή, επειδή υπάρχει ισοστάθμιση ατόμων και οι αριθμοί φορτίου είναι -12 για κάθε σκέλος της εξίσωσης.

Αν οι ουσίες που αντιδρούν είναι το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και το I_2 σε αλκαλικό περιβάλλον NaOH , τότε η ισοσταθμισμένη εξίσωση της μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι



ή:



2.6.3. Αλγεβρική μέθοδος

Η μέθοδος βασίζεται στην αρχή ότι ο αριθμός των ατόμων κάθε στοιχείου πρέπει να είναι ίδιος και στα δύο σκέλη της εξίσωσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Επιπροσθέτως, στις ιοντικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θα πρέπει το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών φορτίου να είναι ίδιο και στα δύο σκέλη της εξίσωσης της αντίδρασης.

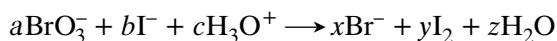
Για κάθε χημική αντίδραση προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων που έχει μία εξίσωση λιγότερη από τον αριθμό των άγνωστων. Επειδή όμως οι συντελεστές της εξίσωσης συνδέονται με αναλογία, ορίζεται ένας από τους άγνωστους ίσος με τη μονάδα και στη συνέχεια γίνεται επίλυση του συστήματος με γνωστή μεθοδολογία. Αν βρεθούν κλασματικοί συντελεστές, πολλαπλασιάζονται όλοι οι συντελεστές με το ελάχιστο κοινό πολλαπλάσιο των παρονομαστών, οπότε προκύπτουν ακέραιοι συντελεστές.

Παράδειγμα

Το ιόν BrO_3^- αντιδρά με το ιόν I^- σε όξινο περιβάλλον. Να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Λύση

Η γενική μορφή της εξίσωσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι:



Σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, λαμβάνεται το σύστημα:

$$\text{Για το Br:} \quad a = x \quad (1)$$

$$\text{Για το O:} \quad 3a + c = z \quad (2)$$

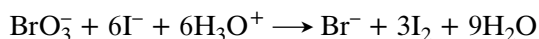
$$\text{Για το H:} \quad 3c = 2z \quad (3)$$

$$\text{Για το I:} \quad b = 2y \quad (4)$$

$$\text{Αριθμοί φορτίου:} \quad c - a - b = -x \quad (5)$$

Το σύστημα αποτελείται από 5 εξισώσεις με 6 αγνώστους. Αν οριστεί $a = 1$, τότε η (1) δίνει $x = 1$, η (2) $c = z - 3$ και η (3) $3(z - 3) = 2z$ και $z = 9$, οπότε από την (2) προκύπτει ότι $c = 6$. Επίσης η (5) δίνει $b = 6$ και η (4) $y = 3$.

Με βάση τους συντελεστές που βρέθηκαν, η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης γράφεται:



Ερωτήσεις

1) Οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λανθασμένες. Να δικαιολογηθεί σύντομα η κάθε απάντηση.

- Ο αριθμός φορτίου είναι κλασματικός αριθμός, θετικός ή αρνητικός.
- Σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, γίνεται πάντοτε μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο που οξειδώνεται σ' ένα στοιχείο που ανάγεται.
- Οι έννοιες *αριθμός οξείδωσης* και *σθένος* ενός ατόμου είναι ταυτόσημες.
- Ο αριθμός οξείδωσης αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία.
- Σε μια αυτοοξειδοαναγωγική αντίδραση, σ' ένα αντιδρών σώμα, περιέχεται πάντοτε ένα στοιχείο που έχει τουλάχιστον τρεις οξειδωτικές καταστάσεις.
- Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις γίνονται αυθόρμητα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση.
- Τα συστήματα οξειδοαναγωγής αποτελούνται απαραίτητως μόνο από ιόντα.
- Η ισχύς ενός οξειδωτικού μέσου και η τάση πρόσληψης ηλεκτρονίων από το στοιχείο που ανάγεται είναι έννοιες ταυτόσημες.
- Το συζυγές αναγωγικό μέσο ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου είναι επίσης ισχυρό.

- κ) Το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται πάντοτε στο ιόν Mn^{2+} , σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, σε οποιασδήποτε συνθήκες οξύτητας του διαλύματος.
- λ) Τα προϊόντα αναγωγής του αζώτου του HNO_3 είναι συνήθως το NO(g) και το $\text{NO}_2(\text{g})$.
- μ) Το Br_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο απ' ό,τι το I_2 .
- ν) Το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό και αναγωγικό μέσο.
- ξ) Το αέριο SO_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο.
- ο) Το ιόν I^- οξειδώνει τα ιόντα Cr^{3+} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- π) Το ιόν I^- είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο σε όξινο περιβάλλον και το ιώδιο του ιόντος I^- ανάγεται από πολλά αναγωγικά μέσα.

2) Τι ονομάζεται *αριθμός φορτίου* ενός ιόντος, με τι ισούται και ποιες τιμές παίρνει;

3) Τι ονομάζεται *αριθμός οξείδωσης*; Πώς χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των αντιδράσεων σε οξειδοαναγωγικές ή μη; Να εξηγηθεί, γιατί, εκτός των απλών ιόντων, ο αριθμός οξείδωσης δεν αντιπροσωπεύει κάποια θεμελιώδη έννοια ή αρχή;

4) Να δικαιολογηθεί, γιατί ο μέσος αριθμός οξείδωσης του άνθρακα στο CH_3COOH είναι ίσος με 0, αν και ο άνθρακας είναι τετρασθενής;

5) Ποια είναι η διαφορά μεταξύ *αναγωγής* και *αναγωγικού μέσου*;

6) Ποια είναι η διαφορά μεταξύ *οξειδωτικού* και *αναγωγικού μέσου*;

7) Τι ονομάζεται *απλό οξειδοαναγωγικό σύστημα*; Πότε ένα τέτοιο σύστημα είναι *ομοιογενές* και πότε *ανομοιογενές*;

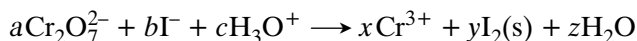
Άλυτα προβλήματα

1) Το ιόν Mn^{2+} μετατρέπεται στο ιόν MnO_4^- από το ιόν BiO_3^- σε όξινο περιβάλλον με HNO_3 . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

2) Στερεός Cu_2S αντιδρά με διάλυμα πυκνού και θερμού HNO_3 , οπότε σχηματίζονται τα ιόντα Cu^{2+} , SO_4^{2-} και $\text{NO}_2(\text{g})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

3) Το ιόν $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ αντιδρά με το ιόν MnO_4^- σε όξινο διάλυμα με αραιό H_2SO_4 . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

4) Να βρεθούν οι συντελεστές της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



5) Όταν το Al προσθέτεται σε αλκαλικό διάλυμα ιόντος NO_3^- , τότε παράγεται $\text{NH}_3(\text{g})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

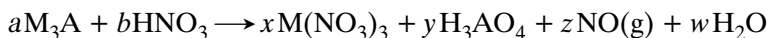
6) Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ του ιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και του H_2SO_3 σε όξινο διάλυμα.

7) Όταν διαβιβάζεται $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ σε όξινο, με αραιό H_2SO_4 , διάλυμα MnO_4^- , τότε λαμβάνονται το ιόν Mn^{2+} και λευκό ίζημα από ελεύθερο S . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

8) Κατά τη σύντηξη χρωμίτη, FeCr_2O_4 ή $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, με K_2CO_3 παράγονται Fe_2O_3 , K_2CrO_4 και $\text{CO}_2(\text{g})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

9) Η γλυκερίνη, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ ή $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, αντιδρά με αργό ρυθμό με το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε θερμό όξινο διάλυμα, οπότε λαμβάνονται το ιόν Cr^{3+} και $\text{CO}_2(\text{g})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

10) Να ισοσταθμιστεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης,



όπου M είναι μέταλλο και A αμέταλλο.

11) Όταν θερμαίνεται όξινο, με αραιό H_2SO_4 , διάλυμα ιόντος Mn^{2+} με διάλυμα ιόντος $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ παρουσία του ιόντος Ag^+ , που δρα καταλυτικά, τότε παράγεται το ιόν MnO_4^- . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

12) Το ιόν Cl^- αντιδρά με το ιόν MnO_4^- σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

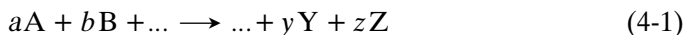
13) Όταν διάλυμα ιόντος MnO_4^- προσθέτεται σε όξινο, με αραιό H_2SO_4 , διάλυμα H_2O_2 , λαμβάνεται το ιόν Mn^{2+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1. Ταχύτητα αντίδρασης. Βασικές αρχές

Όταν γράφεται μια ισοσταθμισμένη γενική χημική αντίδραση της μορφής,



απλά εκφράζεται η στοιχειομετρία της. Μια τέτοια αντίδραση περιλαμβάνει μόνο τα αρχικά αντιδρώντα σώματα και τα τελικά προϊόντα, δηλαδή δείχνει μόνο τις ολικές μεταβολές. Αυτό σημαίνει ότι δεν παριστάνονται τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης και φυσικά δεν παρέχεται καμιά πληροφορία για το μηχανισμό και την κατεύθυνσή της σε κάθε χρονική στιγμή.

Ο μηχανισμός συνήθως βρίσκεται με τη μελέτη της επίδρασης διάφορων παραγόντων στην ταχύτητα της ολικής αντίδρασης, σπανίως δε γίνεται με απομόνωση των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων σωμάτων, γιατί αυτά καταναλώνονται αμέσως στα επόμενα στάδια της αντίδρασης.

Η κατεύθυνση μιας χημικής αντίδρασης προσδιορίζεται είτε κινητικά, με τη μελέτη της ταχύτητας της αντίδρασης, είτε θερμοδυναμικά, με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Όλες οι αντιδράσεις δεν γίνονται με την ίδια ταχύτητα. Οι μοριακές αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν μη ηλεκτρολύτες και είναι συνηθισμένες στην Οργανική Χημεία, είναι αργές, ενώ στην ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση με την υγροχημική μέθοδο, χρησιμοποιούνται κατά κανόνα ιοντικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι πολύ γρήγορες.

Πρωταρχική λοιπόν σημασία για οποιαδήποτε αντίδραση έχει η γνώση της ταχύτητάς της και η θέση της χημικής ισορροπίας, δηλαδή η γνώση της σύστασης του συστήματος που αντιδρά στην κατάσταση χημικής ισορροπίας. Για τον καθορισμό της ταχύτητας μιας αντίδρασης πρέπει να είναι γνωστή η στοιχειομετρία της, καθώς επίσης η έκταση (*extent of reaction*) και η ταχύτητα μετατροπής της (*rate of conversion*).

4.1.1. Έκταση αντίδρασης

Αν η αντίδραση (4-1) είναι απλή, γίνεται σ' ένα κλειστό σύστημα και με στοιχειομετρία γνωστή και ανεξάρτητη του χρόνου (*time - independent stoichiometry*) – δηλαδή η στοιχειομετρία της παραμένει ίδια καθ' όλη την πορεία της αντίδρασης και δεν σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα σε σημαντικές ποσότητες – τότε η έκταση της αντίδρασης, ξ , που αποτελεί μέτρο της εξέλιξής της σε κάθε χρονική στιγμή, ορίζεται από την εξίσωση

$$\xi = \frac{(n_x - n_{x,0})}{\nu_x} \quad (4-2)$$

ή τη γενικότερη εξίσωση,

$$\xi = \frac{\Delta n_x}{\nu_x} \quad (4-3)$$

όπου $n_{x,0}$ είναι η αρχική ποσότητα του αντιδρώντος ή προϊόντος σώματος X σε «μηδενικό χρόνο», όταν $\xi = 0$ mol, n_x η ποσότητά του σε χρόνο t και ν_x ο στοιχειομετρικός αριθμός του στην εξίσωση της αντίδρασης, όπως είναι γραμμένη.

Από την εξίσωση (4-3) προκύπτει ότι,

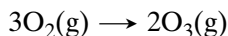
$$\Delta n_x = \nu_x \xi \quad (4-4)$$

δηλαδή, όταν πραγματοποιείται η χημική αντίδραση (4-1) σ' ένα καθορισμένο ποσοστό, η μεταβολή της ποσότητας του αντιδρώντος ή προϊόντος σώματος X είναι ανάλογη του στοιχειομετρικού του αριθμού και της σταθεράς αναλογίας ξ . Τα μεγέθη Δn_x και ν_x είναι αρνητικά για τα αντιδρώντα και θετικά για τα προϊόντα σώματα.

Η έκταση της αντίδρασης, όπως ορίστηκε προηγουμένως, είναι ίδια για τα αντιδρώντα και προϊόντα σώματα, εξαρτάται από το πως είναι γραμμένη η αντίδραση – είναι θετική, αν η αντίδραση γίνεται από αριστερά προς τα δεξιά και αρνητική, αν η αντίδραση γίνεται κατά την αντίθετη φορά – αλλά είναι ανεξάρτητη από το ποια οντότητα της αντίδρασης χρησιμοποιείται για τον ορισμό της. Για την κατανόηση της έννοιας της έκτασης της αντίδρασης δίνονται τα παρακάτω παραδείγματα:

Παράδειγμα 1

Για την εξίσωση της αντίδρασης,



αν 0,6 mol O_2 αντιδρούν, τότε από την εξίσωση (4-3), επειδή $\Delta n(\text{O}_2) = -0,6$ mol και $\nu(\text{O}_2) = -3$, προκύπτει ότι

$$\xi = -0,6 \text{ mol} / -3 = \mathbf{0,2 \text{ mol}}$$

Παράδειγμα 2

Για την εξίσωση της αντίδρασης,



αν οι αρχικές ποσότητες των σωμάτων NH_3 , H_2 και N_2 είναι ίσες με 0,80, 0,70 και 0,40 mol αντιστοίχως και τη χρονική στιγμή t η ποσότητα του H_2 είναι ίση με 0,55 mol, τότε από την εξίσωση (4-2), για τη χρονική στιγμή t , προκύπτει ότι

$$\xi = \frac{n(\text{H}_2)_t - n(\text{H}_2)_0}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{0,55 \text{ mol} - 0,70 \text{ mol}}{3} = -0,05 \text{ mol}$$

Η αρνητική τιμή της ξ υποδηλώνει ότι η αντίδραση γίνεται από δεξιά προς τα αριστερά.

Η έκταση της αντίδρασης δεν μπορεί να οριστεί για μια αντίδραση άγνωστης στοιχειομετρίας ή για μια αντίδραση της οποίας η στοιχειομετρία μεταβάλλεται κατά την εξέλιξη της (*time - dependent stoichiometry*).

4.1.2. Ταχύτητα μετατροπής

Η ταχύτητα μετατροπής για μια αντίδραση που γίνεται σε κλειστό σύστημα και με στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου ορίζεται από την εξίσωση,

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_x} \cdot \frac{dn_x}{dt} \quad (4-5)$$

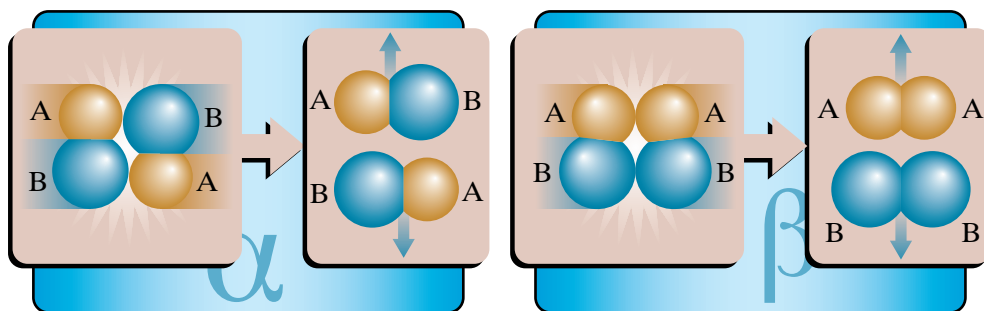
όπου n_x είναι η ποσότητα του σώματος X σε κάθε χρονική στιγμή t και ν_x ο στοιχειομετρικός του αριθμός. Μονάδα της ταχύτητας μετατροπής στο σύστημα SI είναι το mol s^{-1} .

4.1.3. Ταχύτητα αντίδρασης

Η ταχύτητα αντίδρασης (*rate of reaction*) μπορεί μόνο να εκφραστεί για μια αντίδραση γνωστής και ανεξάρτητης από το χρόνο στοιχειομετρίας. Για ένα κλειστό ομογενές σύστημα, η ταχύτητα αντίδρασης ορίζεται ως η ταχύτητα μετατροπής ανά μονάδα όγκου:

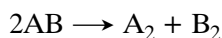
$$v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_x V} \cdot \frac{dn_x}{dt} \quad (4-6)$$

Αν ο όγκος δεν μεταβάλλεται καθόλη την εξέλιξη της αντίδρασης, τότε η ταχύτητα αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση



Σχήμα 4.2. Αποτελεσματικότητα συγκρούσεων και προσανατολισμός των συγκρουόμενων μορίων: α) μη αποτελεσματική σύγκρουση, β) αποτελεσματική σύγκρουση.

Για να γίνει η αποσύνθεση της ουσίας AB σύμφωνα με την εξίσωση της αντίδρασης,



θα πρέπει τα δύο άτομα του A και τα δύο άτομα του B να πλησιάσουν μεταξύ τους πολύ κοντά, ώστε να δημιουργηθούν οι δεσμοί A–A και B–B.

Για να γίνει όμως αυτό, θα πρέπει η σύγκρουση των δύο μορίων AB να γίνει όπως στο σχήμα 4.2β, ενώ η σύγκρουσή τους κατά την έννοια του σχήματος 4.2α δεν είναι αποτελεσματική. Δηλαδή, μόνο οι συγκρούσεις κατά ορισμένη κατεύθυνση μπορούν να οδηγήσουν σε χημική αντίδραση.

Αν ληφθεί υπόψη ο προσανατολισμός σύγκρουσης των μορίων, τότε για να υπάρχει προσέγγιση μεταξύ της πειραματικώς προσδιοριζόμενης και της θεωρητικώς υπολογιζόμενης σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης εισάγεται στην εξίσωση (4-15) ένας στερεοχημικός παράγοντας (*steric factor*), P_{ABC} , οπότε προκύπτει η εξίσωση:

$$k = P_{ABC} z_{ABC} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4-17)$$

Ο στερεοχημικός παράγοντας είναι ανεξάρτητος των μεταβολών της θερμοκρασίας και λαμβάνει υπόψη, τουλάχιστον εν μέρει, τα στερεοχημικά φαινόμενα που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των συγκρούσεων. Είναι αδιάστατο μέγεθος και η τιμή του είναι πολύ μικρότερη της μονάδας.

Παρόλα αυτά όμως, η στερεοχημική αυτή επίδραση δεν μπορεί από μόνη της να εξηγήσει τις μεγάλες διαφορές που συνεχίζουν να παρατηρούνται μεταξύ της θεωρη-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

5.1. Ηλεκτρολύτες και μη ηλεκτρολύτες

Είναι γνωστό ότι το χημικώς καθαρό H_2O παρουσιάζει ελάχιστη, αλλά καθορισμένη αγωγιμότητα. Αυτό σημαίνει ότι το καθαρό H_2O διίσταται ελάχιστα και στο διάλυμα εμφανίζονται ιόντα με θετικό ή αρνητικό φορτίο. Τα ιόντα με θετικό φορτίο ονομάζονται *κατιόντα* και αυτά με αρνητικό φορτίο *ανιόντα*.

Όμως, όταν μερικές ενώσεις διαλύονται στο καθαρό H_2O , διίστανται στα ιόντα που τις απαρτίζουν, οπότε αυξάνονται οι ποσότητες των κατιόντων και των ανιόντων, με συνέπεια να αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος. Οι ενώσεις αυτές, τα διαλύματα των οποίων άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ονομάζονται *ηλεκτρολύτες*.

Γενικά οι ηλεκτρολύτες διίστανται περισσότερο στο H_2O απ' ό τι σε άλλους διαλύτες. Τα ιόντα του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα δεν είναι ελεύθερα, αλλά έλκουν μόρια H_2O , τα οποία προσανατολίζονται γύρω από τα ιόντα με τέτοιο τρόπο, ώστε τα μεν θετικά άκρα των διπόλων του H_2O να είναι στραμμένα προς τα ανιόντα τα δε αρνητικά προς τα κατιόντα. Το φαινόμενο ονομάζεται *εφνδάτωση* και γενικά επιδιαλύτωση, όταν ο διαλύτης είναι διαφορετικός από το H_2O .

Οι ηλεκτρολύτες διακρίνονται σε *ισχυρούς* και *ασθενείς*, όταν σε αραιά διαλύματά τους διίστανται πλήρως ή μερικώς αντιστοίχως και τα αραιά διαλύματά τους παρουσιάζουν μεγάλη ή μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα αντιστοίχως.

Στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνονται τα ισχυρά οξέα, οι ισχυρές βάσεις και η πλειονότητα των αλάτων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις.

Απεναντίας, στους ασθενείς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνονται τα ασθενή οξέα, οι ασθενείς βάσεις και ορισμένα άλατα, όπως π.χ. ο HgCl_2 , το CaSO_4 και το AsCl_3 .

Όμως, πολλές ενώσεις, όπως π.χ. η αιθυλενογλυκόλη, το καλαμοσάκχαρο, η γλυκερίνη κτλ., όταν διαλυθούν στο H_2O δεν διίστανται, οπότε στα διαλύματά τους δεν εμφανίζονται ιόντα και παρουσιάζουν ελάχιστα διαφοροποιημένη ηλεκτρική

αγωγιμότητα από τα καθαρά υδατικά διαλύματα. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται *μη ηλεκτρολύτες*.

Οι ηλεκτρολύτες, σε αντίθεση με τους μη ηλεκτρολύτες, χαρακτηρίζονται από αυξημένες τιμές των ωσμωτικών τους ιδιοτήτων, όπως π.χ. ελάττωση της τάσης των ατμών, ταπείνωση του σημείου πήξης, ανύψωση του σημείου ζέσης και ωσμωτική πίεση.

Οι περισσότερες αντιδράσεις με αναλυτικό ενδιαφέρον που γίνονται σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες και για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η μελέτη και η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

5.2. Βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη

Η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται ποσοτικά από το βαθμό αντίδρασης, ο οποίος στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών ονομάζεται *βαθμός διάστασης* (*degree of dissociation*), a .

Η ποσοτική έκφραση της ισχύος ενός ηλεκτρολύτη από το βαθμό διάστασης προκύπτει από το γεγονός ότι ο βαθμός διάστασης συνδέεται με την *πρότυπη σταθερά διάστασης* (*standard dissociation constant*) του ηλεκτρολύτη και, κατ' επέκταση, με την ισχύ του, όπως θα αναφερθεί αμέσως παρακάτω.

Ο βαθμός διάστασης a παριστάνει το κλάσμα της ποσότητας του ηλεκτρολύτη που διίσταται σε ιόντα σε υδατικό ή άλλο διάλυμα:

$$a = \frac{\text{ποσότητα διϊστάμενου ηλεκτρολύτη}}{\text{αρχική ποσότητα ηλεκτρολύτη}}$$

Από τον ορισμό αυτόν προκύπτει ότι, για δεδομένο όγκο διαλύματος του ηλεκτρολύτη, ο βαθμός διάστασης του ισούται με το λόγο της συγκέντρωσης ποσότητας του ηλεκτρολύτη που διίσταται προς την αρχική συγκέντρωση ποσότητάς του:

$$a = \frac{\text{συγκέντρωση ποσότητας διϊστάμενου ηλεκτρολύτη}}{\text{αρχική συγκέντρωση ποσότητας ηλεκτρολύτη}} \quad (5-1)$$

Η τιμή του a κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0 και 1, δηλαδή $0 \leq a \leq 1$. Έτσι ένας ηλεκτρολύτης είναι τόσο πιο ισχυρός, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων του διίσταται, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διάστασης του.

Ο βαθμός διάστασης προσδιορίζεται κυρίως αγωγιμομετρικά, με μέτρηση της *μολαρικής αγωγιμότητας* (*molar conductivity*), Λ , του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και σύγκρισή της με τη *μολαρική αγωγιμότητα του διαλύματος σε άπειρη αραιώση*, Λ_{∞} :

$$a = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (5-2)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

6.1. Εισαγωγή

Όταν σ' ένα χημικό σύστημα υπάρχουν δύο ή περισσότερα ομογενή μέρη που χωρίζονται μεταξύ τους με διακριτές επιφάνειες, οι οποίες ονομάζονται *φάσεις* του συστήματος, τότε το σύστημα ονομάζεται *ετερογενές*. Δεν πρέπει να συγχέονται οι φάσεις ενός συστήματος με τα συστατικά του.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει στην Αναλυτική Χημεία η ετερογενής ισορροπία ενός δυσδιάλυτου ασθενούς ή ισχυρού ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε επαφή με κορεσμένο υδατικό διάλυμά του, μέσα στο οποίο έχει διασταθεί μερικώς ή πλήρως αντιστοίχως.

Στις ισορροπίες της κατηγορίας αυτής περιλαμβάνεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό και τη διάλυση *ιζημάτων*. *Ίζημα* (*precipitate*) είναι η *σχηματιζόμενη στερεή φάση από ένα ομογενές διάλυμα και μπορεί να ληφθεί, αν το διάλυμα γίνει υπέρκορο. Η διεργασία σχηματισμού ενός ιζήματος ονομάζεται καταβύθιση* (*precipitation*) και η χημική αντίδραση με την οποία πραγματοποιείται ονομάζεται *αντίδραση καταβύθισης* (*precipitation reaction*).

Η κινούσα δύναμη μιας αντίδρασης καταβύθισης οφείλεται στην ισχυρή έλξη μεταξύ των κατιόντων και των ανιόντων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα και το σχηματισμό ιζήματος.

Ένα ιζημα μπορεί να σχηματιστεί με:

- 1) Χημική αντίδραση μεταξύ των διάφορων σωμάτων ενός διαλύματος.
- 2) Ψύξη ενός κορεσμένου διαλύματος.
- 3) Εξάτμιση του διαλύτη ενός διαλύματος (*συμπύκνωση-condensation*).
- 4) Μεταβολή της σύστασης του διαλύτη ή με βαθμιαία αντίδραση του διαλύτη με τη διαλυμένη ουσία (υδρολύση).

Υπάρχουν τα εξής είδη ιζημάτων: *κρυσταλλικό, μικροκρυσταλλικό, κοκκώδες ή τυρώδες, ζελατινώδες και κολλοειδής διασπορά.*

Στη συνέχεια, για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των ιζημάτων, εξετάζεται η ισορροπία αυτών και των κορεσμένων διαλυμάτων τους.

6.2. Διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών.

Αρχή γινομένου διαλυτότητας

Η διαδικασία διάλυσης ενός δυσδιάλυτου άλατος σε υδατικό διάλυμα περιλαμβάνει βασικά την απομάκρυνση των ιόντων του από το κρυσταλλικό του πλέγμα στο υδατικό διάλυμα. Η οργανωμένη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος του άλατος αντιπροσωπεύει μια κατάσταση ισορροπίας χαμηλής σχετικώς ενέργειας.

Η απομάκρυνση των ιόντων του άλατος από το πλέγμα του απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας. Η μορφή της ενέργειας αυτής ονομάζεται *ενέργεια πλέγματος (lattice energy)*. Απεναντίας, απελευθερώνεται ενέργεια, όταν τα απομακρυνόμενα ιόντα εφυδατώνονται. Η μορφή της ενέργειας αυτής ονομάζεται *ενέργεια εφυδάτωσης (hydration energy)*.

Επομένως η έκταση της διάλυσης ενός δυσδιάλυτου άλατος σε υδατικό διάλυμα εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών πλέγματος και εφυδάτωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια εφυδάτωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της διάλυσης του άλατος. Οι ενέργειες πλέγματος και εφυδάτωσης παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές τους στα ιόντα μικρού μεγέθους και υψηλού φορτίου.

Σε πολλούς δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες η ενέργεια πλέγματος είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την ενέργεια εφυδάτωσης, πράγμα που σημαίνει ότι για τη διάλυσή τους απαιτείται επιπρόσθετη ενέργεια από την ενέργεια εφυδάτωσής τους. Επομένως οι ηλεκτρολύτες αυτοί είναι περισσότερο διαλυτοί σε υψηλές θερμοκρασίες και η διαλυτότητά τους αυξάνεται, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία.

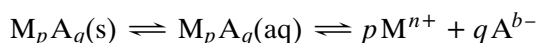
Σε όλες τις περιπτώσεις διαλυτότητας των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών, η διάσταση αυτών σε ιόντα αποτελεί προϋπόθεση για το φαινόμενο της εφυδάτωσης των ιόντων που θα ακολουθήσει. Επομένως η διάσταση των ηλεκτρολυτών και η εφυδάτωση των ιόντων τους είναι φαινόμενα αλληλένδετα, πράγμα που σημαίνει ότι όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάσταση των ηλεκτρολυτών, επηρεάζουν και τη διαλυτότητά τους.

Όταν ένα δυσδιάλυτο άλας M_pA_q προστεθεί στο H_2O , τότε τα ιόντα M^{n+} και A^{b-} που απαρτίζουν τον κρύσταλλό του έλκονται από τα γειτονικά δίπολα του H_2O , με αποτέλεσμα μια μικρή ποσότητα του άλατος να διαλύεται και στη συνέχεια ολόκληρη ή ένα μέρος αυτής να διίσταται, οπότε εμφανίζονται στο διάλυμα τα εφυδατωμένα ιόντα M^{n+} και A^{b-} .

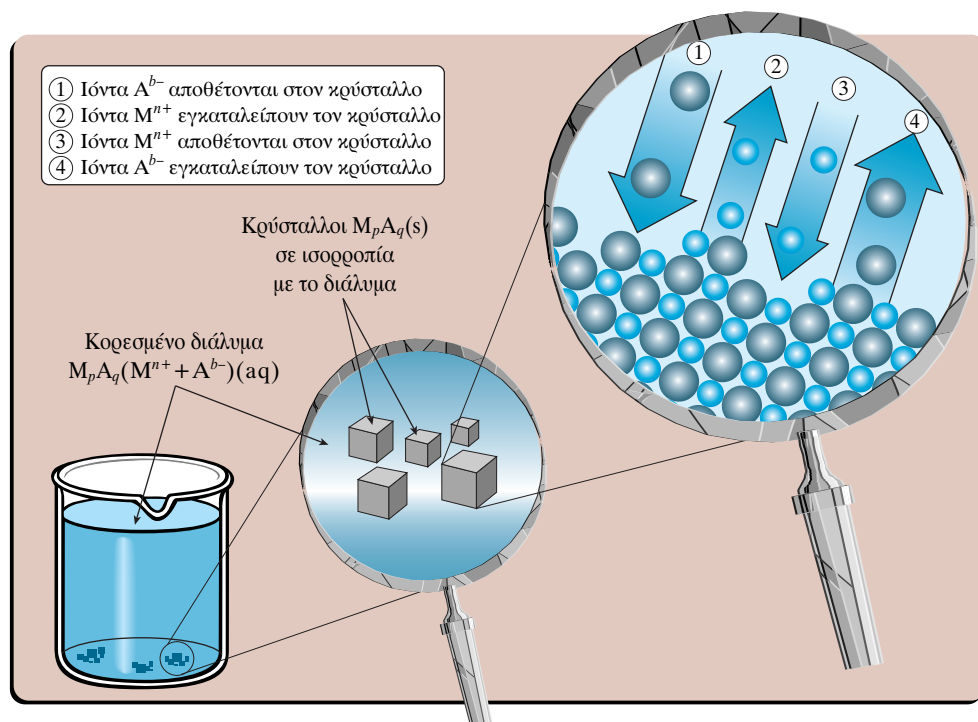
Αυτή η διαδικασία διάλυσης συνοδεύεται από την αντίθετη διαδικασία απόθεσης. Τα εφυδατωμένα ιόντα M^{n+} και A^{b-} , κινούμενα στο διάλυμα, συγκρούονται με την επιφάνεια του κρυστάλλου M_pA_q και έλκονται από τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε κάποια στιγμή αφυδατώνονται και αποθέτονται στην κρυσταλλική επιφάνεια.

Οι δύο αυτές αντίθετες διαδικασίες οδηγούνται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, όταν η ταχύτητα διάλυσης εξισώνεται με την ταχύτητα απόθεσης. Η παραπάνω διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 6.1.

Το σύστημα στην κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης,



όπου με το σύμβολο $M_pA_q(aq)$ υποδηλώνεται και το αδιάστατο ουδέτερο μόριο του άλατος M_pA_q και το αδιάστατο ζεύγος των ιόντων του $M^{n+}A^{b-}$ στο υδατικό



Σχήμα 6.1. Διαδικασία επίτευξης χημικής ισορροπίας μεταξύ του ιζήματος $M_pA_q(s)$ και των ιόντων M^{n+} και A^{b-} στα οποία διίσταται.

διάλυμα. Επειδή το φορτίο του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι ίσο με μηδέν, σημαίνει ότι $np - qb = 0$.

Σημειώνεται ότι στα διφασικά αυτά συστήματα η ταχύτητα επίτευξης της κατάστασης χημικής ισορροπίας είναι μικρότερη εκείνης σε μονοφασικά συστήματα. Τούτο σημαίνει ότι η διάλυση ή ο σχηματισμός ενός ιζήματος δεν είναι ακαριαίος.

6.2.1. Διαλυτότητα και ενδογενής διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών

Στο προηγούμενο σύστημα, στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, σε μικρές τιμές ιοντικής ισχύος, εφόσον δεν αλλάζουν οι συνθήκες, οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων M^{n+} και A^{b-} και του αδιάστατου μορίου $M_pA_q(aq)$ στο διάλυμα, καθώς επίσης και η ποσότητα του κρυστάλλου $M_pA_q(s)$ που έχει μείνει αδιάλυτη, διατηρούνται σταθερές, δηλαδή λαμβάνεται ένα κορεσμένο διάλυμα που βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τη στερεή του φάση.

Οι συγκεντρώσεις ποσότητας μάλιστα των ιόντων M^{n+} και A^{b-} και του αδιάστατου μορίου $M_pA_q(aq)$ δεν μεταβάλλονται μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, αν στο κορεσμένο διάλυμα προστεθεί νέα ποσότητα του άλατος M_pA_q . Αυτό σημαίνει ότι η θέση της χημικής ισορροπίας και η ποσότητα του δυσδιάλυτου άλατος που διαλύεται δεν εξαρτώνται από την ποσότητα της στερεής φάσης που βρίσκεται σε ισορροπία με το διάλυμα, με την προϋπόθεση ότι η ποσότητα της στερεής φάσης είναι αρκετή, ώστε το διάλυμα να είναι κορεσμένο. Εξαρτώνται όμως, από τον όγκο του διαλύτη.

Το άλας έχει μια καθορισμένη διαλυτότητα, s , η οποία ορίστηκε (σελίδα 50) ως η συγκέντρωση ποσότητας κορεσμένου διαλύματός του σε ορισμένη θερμοκρασία. Για ένα κορεσμένο διάλυμα, σε ορισμένη θερμοκρασία, η συγκέντρωση ποσότητας του αδιάστατου μορίου $M_pA_q(aq)$ είναι σταθερή, ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων M^{n+} και A^{b-} (εξίσωση 6-2, σελίδα 287) και ονομάζεται *ενδογενής διαλυτότητα* s° (*intrinsic solubility*).

Αν στο χημικό σύστημα που εξετάστηκε δεν περιλαμβάνονται άλλες χημικές ισορροπίες, όπως π.χ. σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων ή φαινόμενα υδρόλυσης, τότε η διαλυτότητα s , σε mol L^{-1} , του ηλεκτρολύτη M_pA_q ισούται με:

$$s = s^\circ + \frac{[M^{n+}]}{p} \quad \text{ή} \quad s = s^\circ + \frac{[A^{b-}]}{q} \quad (6-1)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

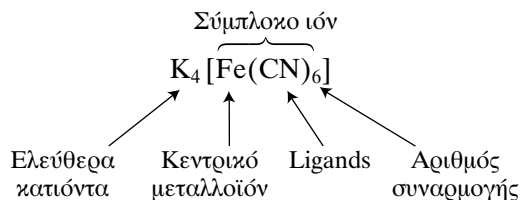
7.1. Δομή σύμπλοκων ιόντων

Κατά τη διάρκεια των διεργασιών μιας χημικής ανάλυσης, γίνεται εκτεταμένη χρήση ορισμένων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό πολυπλοκότερων ενώσεων υψηλότερης τάξης (*compounds of higher order*). Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται ενώσεις συναρμογής (*coordination compounds*).

Οι ενώσεις συναρμογής είτε περιέχουν στο μόριό τους ένα πολυατομικό κατιόν ή ανιόν, το οποίο ονομάζεται σύμπλοκο ιόν (*complex ion*), είτε αυτή καθεαυτή η ένωση συναρμογής είναι ένα ουδέτερο σύμπλοκο μόριο, οπότε ονομάζεται σύμπλοκη ένωση (*complex compound*).

Ένα σύμπλοκο ιόν ή μια σύμπλοκη ένωση αποτελείται από ένα κεντρικό μεταλλοϊόν ή ουδέτερο άτομο μετάλλου, το οποίο ανήκει κατά κανόνα στα μεταβατικά στοιχεία. Το κεντρικό μεταλλοϊόν συναρμόζεται με καθορισμένο αριθμό άλλων ιόντων ή ουδέτερων μορίων που ονομάζονται συμπλεκτικά μέσα (*complexing agents*) ή *ligands*.

Η περιοχή που περιβάλλει το κεντρικό μεταλλοϊόν και περιέχει τα *ligands* ονομάζεται σφαίρα συναρμογής (*coordination sphere*). Ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν στη σφαίρα συναρμογής, όπου συναρμόζονται τα *ligands*, ονομάζεται αριθμός συναρμογής (*coordination number*). Στο σχήμα 7.1 φαίνονται τα τμήματα της ένωσης συναρμογής $K_4[Fe(CN)_6]$.



Σχήμα 7.1. Τμήματα της ένωσης συναρμογής $K_4[Fe(CN)_6]$.

Ο αριθμός συναρμογής και η διάταξη του σύμπλοκου ιόντος στο χώρο εξαρτώνται κυρίως από τις ηλεκτρονικές δομές του κεντρικού μεταλλοϊόντος και των *ligands* και το λόγο των ακτίνων τους. Οι αριθμοί συναρμογής κυμαίνονται από 2 ως 12, αν και ο αριθμός 6 (π.χ. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) είναι ο πιο συνηθισμένος, ακολουθούμενος από τον αριθμό 4 (Cu^+ , Cu^{2+} , Au^+ , Au^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+}).

Ο αριθμός 2 αναφέρεται ως επί το πλείστον στα σύμπλοκα ιόντα με κεντρικό μεταλλοϊόν ένα από τα ιόντα Ag^+ , Au^+ και Cu^+ . Αριθμοί συναρμογής μεγαλύτεροι του 6 εμφανίζονται στη δεύτερη και στην τρίτη σειρά των μεταβατικών στοιχείων, ενώ δεν εμφανίζονται συχνά στην πρώτη. Σταθερά σύμπλοκα ιόντα με αριθμούς συναρμογής 3 και 5 σπανίως συναντώνται.

Η διεύθετηση των *ligands* γύρω από το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι συμμετρική. Έτσι ένα σύμπλοκο ιόν με κεντρικό μεταλλοϊόν αριθμού συναρμογής 6, περιλαμβάνει το κεντρικό μεταλλοϊόν στο κέντρο ενός οκταέδρου, ενώ τα 6 *ligands* καταλαμβάνουν τις θέσεις των κορυφών του οκταέδρου.

Ένα σύμπλοκο ιόν με κεντρικό μεταλλοϊόν αριθμού συναρμογής 4 συνήθως έχει τετραεδρική δομή, αν και η επίπεδη τετραγωνική διάταξη, όπου το κεντρικό μεταλλοϊόν καταλαμβάνει το κέντρο του τετραγώνου και τα *ligands* τις κορυφές, είναι επίσης συνηθισμένη.

Ο αριθμός συναρμογής είναι ο κύριος παράγοντας που ρυθμίζει το στερεοχημικό τύπο ενός σύμπλοκου ιόντος και παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη χημεία του.

Όπως η γνώση του αριθμού σθένους στα άτομα ή στα ιόντα είναι απαραίτητη για την αναγραφή του μοριακού τους τύπου, έτσι και η γνώση του αριθμού συναρμογής καθιστά δυνατή την αναγραφή των μοριακών τύπων των διάφορων σύμπλοκων ιόντων. Για παράδειγμα, όταν είναι γνωστό ότι ο αριθμός συναρμογής του ιόντος Cd^{2+} είναι ίσος με 4, τότε συμπεραίνεται ότι το σχηματιζόμενο αμμωνιακό σύμπλοκο του ιόντος αυτού έχει το μοριακό τύπο $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Σε μερικές σύμπλοκες ενώσεις είναι δυνατό να υπάρχουν περισσότερα από ένα κεντρικά μεταλλοϊόντα. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται *πολυπυρηνικές σύμπλοκες ενώσεις* (*polynuclear complex compounds*). Π.χ. η σύμπλοκη ένωση $[(\text{FeCl}_3)_2]$ έχει τη δομή:



Κατά την αναγραφή των σύμπλοκων ιόντων οι αγκύλες χρησιμοποιούνται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

1) Δηλώνουν απλώς την ταυτότητα των οντοτήτων που είναι μέσα στη σφαίρα συναρμογής, οπότε οι αριθμοί φορτίου τους γράφονται εκτός των αγκυλών. Π.χ. με τον τύπο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ δηλώνεται ότι το χλώριο βρίσκεται μέσα στη σφαίρα συναρμογής και φυσικά δεν καταβυθίζεται με προσθήκη διαλύματος AgNO_3 .

2) Δηλώνουν τη συγκέντρωση ποσότητας των οντοτήτων που περικλείουν στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, οπότε οι αριθμοί φορτίου τους γράφονται μέσα στις αγκύλες, όπως π.χ. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Για το λόγο αυτό, για να αποφεύγεται η σύγχυση για την έκφραση συγκεντρώσεων ποσότητας στα σύμπλοκα ιόντα στην κατάσταση χημικής ισορροπίας χρησιμοποιείται πολλές φορές το σύμβολο $\{ \}$.

Ο αριθμός φορτίου ενός σύμπλοκου ιόντος είναι ίσος με το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών φορτίου των συστατικών του. Π.χ. ο αριθμός φορτίου του σύμπλοκου ιόντος $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ είναι -2 , γιατί οι αριθμοί φορτίου των ιόντων Cd^{2+} και CN^- είναι $+2$ και -1 αντιστοίχως.

Όταν στο σχηματισμό του σύμπλοκου ιόντος συμμετέχουν ως *ligands* ουδέτερα μόρια, ο αριθμός φορτίου του ταυτίζεται με τον αριθμό φορτίου του κεντρικού ατόμου. Π.χ. ο αριθμός φορτίου του σύμπλοκου ιόντος $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ είναι $+1$, επειδή οι αριθμοί φορτίου του ιόντος Ag^+ και της NH_3 είναι $+1$ και 0 αντιστοίχως.

Σύμπλοκα ιόντα ή σύμπλοκες ενώσεις του ίδιου στοιχείου με πολλαπλά *ligands* έχουν τελείως διαφορετικούς αριθμούς φορτίου: π.χ. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$.

7.2. Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων

Η τάση σχηματισμού των σύμπλοκων ιόντων ή ενώσεων και η σταθερότητά τους αυξάνονται με αύξηση της *πυκνότητας φορτίου* ή του *ιοντικού δυναμικού* του κεντρικού μεταλλοϊόντος. Ως *πυκνότητα φορτίου* ή *ιοντικό δυναμικό* ενός μεταλλοϊόντος ορίζεται ο λόγος του φορτίου του προς την ακτίνα του. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιοντικό δυναμικό του κεντρικού μεταλλοϊόντος, τόσο πιο ομοιοπολικός είναι ο δεσμός συναρμογής και τόσο πιο σταθερό κατά συνέπεια είναι το σχηματιζόμενο σύμπλοκο.

Τα ιόντα των *μεταβατικών στοιχείων* έχουν μεγάλη πυκνότητα φορτίου και κενά *d-ατομικά τροχιακά* (*d-atomic orbitals*), με συνέπεια το κεντρικό μεταλλοϊόν των διάφορων σύμπλοκων ιόντων να ανήκει κατά κανόνα στα στοιχεία αυτά.

Τα μεταβατικά στοιχεία χρησιμοποιούν για τη δημιουργία δεσμού *d-ατομικά τροχιακά*, τα οποία ανήκουν στην $(n-1)$ ηλεκτρονική στιβάδα και αυτό γιατί η ενέργεια των $(n-1)d$ τροχιακών διαφέρει ελάχιστα από τις ενέργειες των *ns* και *np* τροχιακών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

8.1. Εισαγωγή

Οι διαδικασίες που περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής συναντώνται πολύ συχνά στη χημική ανάλυση και ιδιαιτέρως στις τιτλομετρικές μεθόδους, όπως π.χ. στις οξειδοαναγωγικές τιτλομετρήσεις.

Στο δεύτερο κεφάλαιο έγινε προσπάθεια να γίνει κατανοητό πώς γίνονται οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, χωρίς να μνημονευτεί γιατί γίνονται αυτές και χωρίς να γίνει προσπάθεια πρόβλεψης της κατεύθυνσης των αντιδράσεων αυτών.

Επίσης στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρθηκε ότι η κατεύθυνση των χημικών αντιδράσεων μπορεί πάντοτε να προβλεφτεί από τη γνώση θερμοδυναμικών δεδομένων. Δηλαδή, αν υπολογιστεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μιας αντίδρασης, τότε οριστικά πλέον μπορεί να ειπωθεί αν η αντίδραση γίνεται ή όχι. Επειδή όμως οι υπολογισμοί τέτοιων θερμοδυναμικών δεδομένων δεν είναι πάντοτε απλοί, η κατεύθυνση των χημικών αντιδράσεων που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια και τα οποία περιλαμβάνουν ισορροπίες οξέων-βάσεων, καταβύθισης και σχηματισμού σύμπλοκων ιόντων, σχετίστηκε με βάση της αριθμητικές τιμές των πρότυπων σταθερών των χημικών ισορροπιών.

Αν και ο νόμος δράσης των μαζών ισχύει και για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, και επομένως η κατεύθυνση των αντιδράσεων αυτών θα μπορούσε να υπολογιστεί από τις τιμές των πρότυπων σταθερών ισορροπίας, παραδοσιακά όμως υπολογίζεται με βάση ηλεκτροχημικά δεδομένα.

Όπως επίσης τονίστηκε στο δεύτερο κεφάλαιο, αν και πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δεν γίνονται με το μηχανισμό της μεταφοράς ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο του αναγωγικού μέσου προς ένα στοιχείο του οξειδωτικού μέσου, εντούτοις τις περισσότερες φορές γίνεται δεκτή η λειτουργική υπόθεση της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Η μεταφορά αυτή γίνεται είτε απευθείας, δηλαδή με την άμεση επαφή του οξειδωτικού και του αναγωγικού μέσου σε κατάλληλο δοχείο, οπότε κατά τη διάρκεια της μεταξύ τους σύγκρουσης τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από ένα στοιχείο του αναγωγικού μέσου σ' ένα στοιχείο του οξειδωτικού μέσου είτε με τη βοήθεια ηλεκτροδίων, οπότε διαμέσου αυτών τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από ένα στοιχείο του αναγωγικού μέσου σ' ένα στοιχείο του οξειδωτικού μέσου, χωρίς την μεταξύ τους άμεση επαφή.

Εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως η κατανόηση της οξειδωτικής και της αναγωγικής τάσης των σωμάτων είναι δυνατή από τη μελέτη των *ηλεκτροχημικών κυψελών* (*electrochemical cells*) και των *δυναμικών των ηλεκτροδίων* (*electrode potentials*).

8.2. Ηλεκτροχημικές κυψέλες

Μια ηλεκτροχημική κυψέλη συνεχούς ρεύματος αποτελείται τουλάχιστον από δύο (συνήθως μεταλλικούς) ηλεκτρονικούς αγωγούς, που ονομάζονται *ηλεκτροόδια*, σε επαφή με ένα ηλεκτρολύτη – ένα ιοντικό αγωγό – ο οποίος μπορεί να είναι ένα διάλυμα, ένας διαλύτης ή ένα στερεό. Κάθε σύστημα ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη αποτελεί μια *ημικυψέλη* (*half-cell*). Επομένως μια ηλεκτροχημική κυψέλη αποτελείται από δύο ημικυψέλες. Σε κάθε ημικυψέλη γίνεται μια ημιαντίδραση. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται η οξείδωση ονομάζεται *άνοδος* και αυτό στο οποίο γίνεται η αναγωγή *κάθοδος*.

Στη διαχωριστική επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου με τον αντίστοιχο ηλεκτρολύτη αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού που ονομάζεται *δυναμικό ηλεκτροδίου* (*electrode potential*), E . Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ της καθόδου και της ανόδου της κυψέλης ονομάζεται *δυναμικό κυψέλης* (*cell potential*), E_{cell} . Το δυναμικό της κυψέλης δείχνει το μέγεθος του έργου που μπορεί να παραχθεί από τα ηλεκτρόνια κατά την μεταφορά τους από το ένα άκρο της κυψέλης στο άλλο.

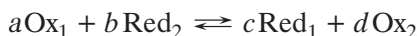
Υπάρχουν δύο κατηγορίες ηλεκτροχημικών κυψελών: οι *γαλβανικές* (*galvanic cells*) και οι *ηλεκτρολυτικές* (*electrolytic cells*). Στις γαλβανικές κυψέλες μια οξειδοαναγωγική αντίδραση γίνεται *αυθόρμητα*, οπότε η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, ενώ στις ηλεκτρολυτικές δαπανάται εξωτερικώς ηλεκτρική ενέργεια, μετατρέπόμενη σε χημική, για να πραγματοποιηθεί μια *μη αυθόρμητη* οξειδοαναγωγική αντίδραση, δηλαδή η κατεύθυνσή της είναι αντίστροφη εκείνης που γίνεται σε μια γαλβανική κυψέλη. Και στις δύο περιπτώσεις μέρος της ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα (θετική ή αρνητική).

Ο αρνητικός πόλος της γαλβανικής κυψέλης αποτελεί την άνοδο και ο θετικός την κάθοδο. Τούτο γιατί από την άνοδο ελευθερώνονται ηλεκτρόνια και άρα ρέουν απ' αυτήν, ενώ στην κάθοδο καταναλώνονται ηλεκτρόνια και άρα ρέουν προς αυτήν. Στις ηλεκτρολυτικές κυψέλες ο αρνητικός πόλος αποτελεί την κάθοδο και ο θετικός την άνοδο. Αυτό σημαίνει ότι στις γαλβανικές και ηλεκτρολυτικές κυψέλες η αναγωγή γίνεται πάντοτε στην κάθοδο, ενώ η οξείδωση στην άνοδο. Επίσης η κατεύθυνση του ρεύματος σε μια ηλεκτρολυτική κυψέλη είναι αντίστροφη εκείνης σε μια γαλβανική κυψέλη.

Αν στη γαλβανική κυψέλη εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού λίγο μεγαλύτερη από το δυναμικό της κυψέλης, τότε αντιστρέφονται οι αντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια. Η λαμβανόμενη κυψέλη, στην οποία η αντιστροφή της διεύθυνσης του ρεύματος απλώς αντιστρέφει τις αντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια, ονομάζεται *χημικώς αντιστρεπτή κυψέλη* (*chemically reversible cell*). Στη συνέχεια θα εξεταστούν μόνο οι γαλβανικές κυψέλες.

8.2.1. Γαλβανικές κυψέλες

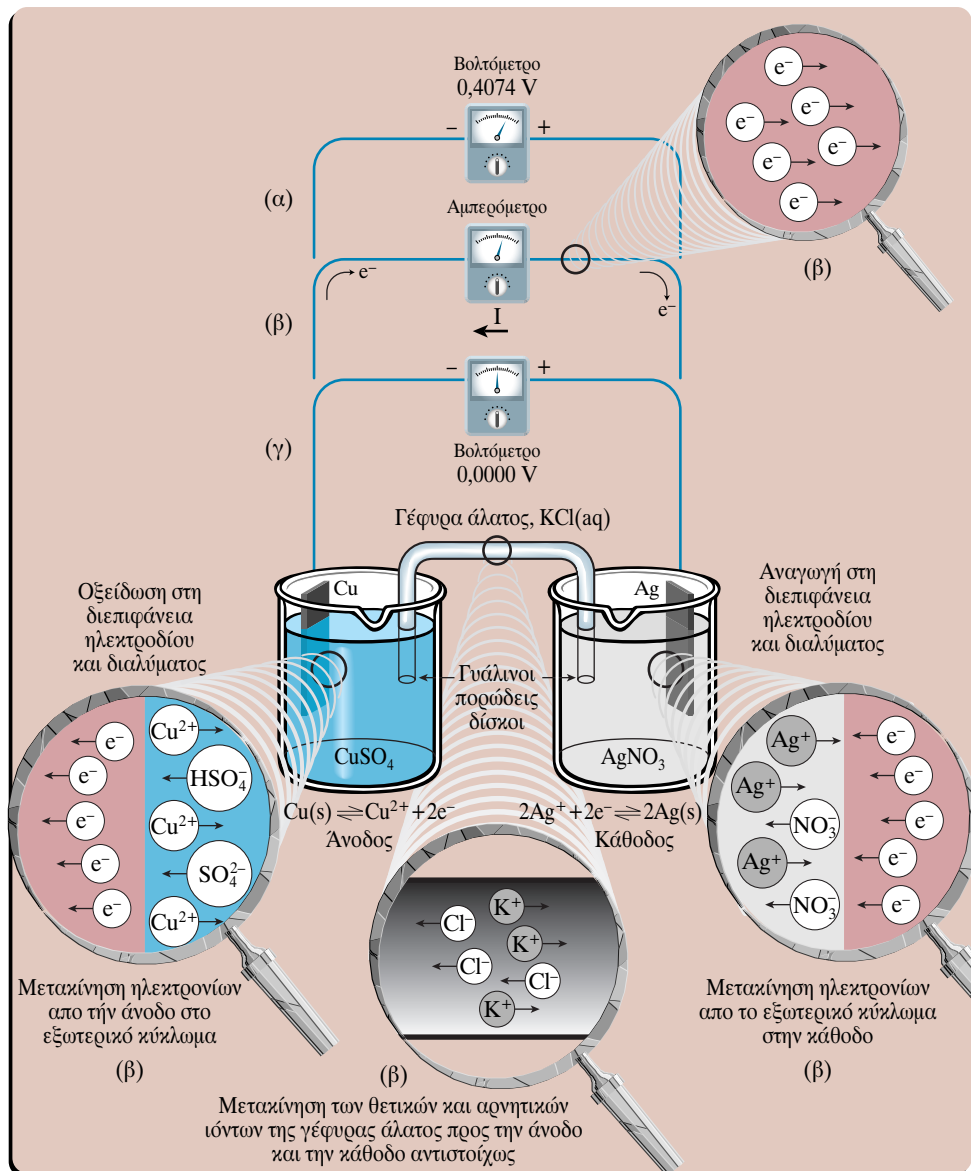
Για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια σε μια γαλβανική κυψέλη, εξαιτίας μιας χημικής αντίδρασης που γίνεται αυθόρμητα, πρέπει ένα στοιχείο του χημικού συστήματος να οξειδώνεται και ένα άλλο να ανάγεται σύμφωνα με την εξίσωση της αντίδρασης,



όπου Ox_1 είναι το οξειδωτικό μέσο, ένα στοιχείο του οποίου ανάγεται και προκύπτει το αναγωγικό μέσο Red_1 και Red_2 είναι το αναγωγικό μέσο, ένα στοιχείο του οποίου οξειδώνεται και προκύπτει το οξειδωτικό μέσο Ox_2 .

Το οξειδωτικό και το αναγωγικό μέσο δεν βρίσκονται σε επαφή, αλλά χωρίζονται μεταξύ τους με φυσικό τρόπο, πράγμα που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια ρέουν από το στοιχείο του αναγωγικού μέσου προς το στοιχείο του οξειδωτικού μέσου διαμέσου εξωτερικού κυκλώματος.

Όπως τονίζεται παρακάτω (σελ. 428), η κατεύθυνση της αντίδρασης καθορίζεται από την ευρεθείσα τιμή του δυναμικού της γαλβανικής κυψέλης. Τονίζεται ότι σε μια γαλβανική κυψέλη η κάθοδος έχει υψηλότερο δυναμικό απ' ό,τι η άνοδος. Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι το στοιχείο που υφίσταται αναγωγή προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, φορτίζοντάς την θετικά, οπότε το δυναμικό της αυξάνεται. Στην άνοδο το στοιχείο που οξειδώνεται αποδίδει ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, φορτίζοντάς την αρνητικά, με αποτέλεσμα το δυναμικό της να ελαττώνεται.



Σχήμα 8.1. Σχηματική παράσταση γαλβανικής κυψέλης. α) ανοικτό κύκλωμα, β) εκφόρτιση, γ) χημική ισορροπία.

Στη γαλβανική κυψέλη του σχήματος 8.1, η άνοδος αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού βυθισμένο σε διάλυμα $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ και η κάθοδος από

ένα ηλεκτρόδιο αργύρου βυθισμένο σε διάλυμα $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$. Όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν με ένα βολτόμετρο μεγάλης εσωτερικής αντίστασης (σχήμα 8.1α) ή όταν τα ηλεκτρόδια δεν συνδεθούν με ένα εξωτερικό μεταλλικό αγωγό, τότε η κυψέλη είναι *ανοικτού κυκλώματος* (*open circuit*) και η ένδειξη του βολτομέτρου δείχνει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, η οποία είναι ίση με $0,4074 \text{ V}$, στους 25°C και αμελητέα ιοντική ισχύ. Ο υπολογισμός του δυναμικού της γαλβανικής κυψέλης αναφέρεται αμέσως παρακάτω (σελίδα 428).

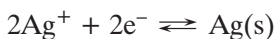
Στο ανοικτό κύκλωμα δεν πραγματοποιείται καμιά αντίδραση μέσα στην κυψέλη, η οποία βρίσκεται μακριά από τη θέση της χημικής ισορροπίας, γιατί η μεγάλη εσωτερική αντίσταση του βολτομέτρου εμποδίζει την αποφόρτισή της. Η ένδειξη του βολτομέτρου δείχνει την τάση να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αν της το επιτραπεί και να φτάσει στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, πράγμα που σημαίνει ότι η κυψέλη έχει τη δυνατότητα να παράγει έργο, μετατρέποντας τη δυναμική ενέργειά της σε ηλεκτρική.

Αν αντικατασταθεί το βολτόμετρο με ένα αμπερόμετρο (σχήμα 8.1β) αμελητέας εσωτερικής αντίστασης, τότε αρχίζει η εκφόρτιση της κυψέλης, οπότε πραγματοποιείται η αυθόρμητη αντίδραση μέσα στην κυψέλη και η δυναμική ενέργεια της κυψέλης μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Από το κύκλωμα διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα, εξαιτίας της ροής των ηλεκτρονίων από το αρνητικό ηλεκτρόδιο του χαλκού προς το θετικό ηλεκτρόδιο του αργύρου. Εξ' ορισμού, η κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος I είναι αντίθετη εκείνης των ηλεκτρονίων.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της γαλβανικής κυψέλης, ηλεκτροδιαλύεται ο χαλκός, δηλαδή ο χαλκός οξειδώνεται στην άνοδο



και τα ελευθερούμενα ηλεκτρόνια ρέουν διαμέσου του εξωτερικού μεταλλικού αγωγού προς την κάθοδο, όπου προσλαμβάνονται από τα ιόντα Ag^+ ,



με αποτέλεσμα να ανάγεται ο άργυρος του ιόντος Ag^+ και να ηλεκτροαποθέτεται ο άργυρος.

Το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων, δηλαδή της οξείδωσης και της αναγωγής, δίνει την αντίδραση της ολικής ηλεκτροχημικής δράσης, η οποία ονομάζεται *αντίδραση κυψέλης*:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

11.1. Χημικά αντιδραστήρια

Οι περισσότερες αναλυτικές χημικές διαδικασίες απαιτούν την προσθήκη διάφορων χημικών αντιδραστηρίων, ώστε να πραγματοποιηθεί μια αναλυτική χημική αντίδραση –όπως π.χ. καταβύθιση, τιτλομέτρηση κτλ. – ή να εξασφαλιστεί το κατάλληλο χημικό περιβάλλον για ένα χημικό προσδιορισμό, όπως π.χ. pH, απομάκρυνση παρεμποδίσεων κτλ.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η εφικτή ακρίβεια σε μια αναλυτική χημική διαδικασία εξαρτάται απολύτως από την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων.

Οι αναλυτές γενικώς χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια με τη μέγιστη δυνατή καθαρότητα, προς αποφυγή πιθανής εισαγωγής επιπρόσθετης ποσότητας του αναλυόμενου συστατικού ή μιας παρεμπόδισης. Τα αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας φέρουν ετικέτα πλήρους ανάλυσής τους.

Πολλές φορές όμως, εξαιτίας του υψηλού κόστους των υπερχαθαρών αντιδραστηρίων, χρησιμοποιούνται συμβατικά χημικά αντιδραστήρια, όταν η καθαρότητά τους είναι αποδεκτή για την εκτελούμενη χημική διαδικασία.

Επίσης συχνά συμβαίνει να χρησιμοποιείται ένα χημικό αντιδραστήριο όχι πολύ καθαρό, του οποίου μια συγκεκριμένη πρόσμειξη, που συμπεριφέρεται ως παρεμπόδιση, βρίσκεται σε ανεκτά επίπεδα.

Η ετικέτα μιας φιάλης, με την οποία πιστοποιείται η υψηλή καθαρότητα του περιεχομένου της, δεν αποτελεί ασφαλή εγγύηση για τους παρακάτω λόγους:

1) Μερικές από τις προσμειξεις μπορεί να μην ελέγχτηκαν από τον κατασκευαστή.

2) Το αντιδραστήριο μπορεί να μολυνθήκε μετά την παραλαβή του, εξαιτίας του μη χειρισμού του σύμφωνα με τους κανόνες που αναφέρονται αμέσως παρακάτω, στη σελίδα 521.

3) Ένα στερεό αντιδραστήριο ενδεχομένως δεν είναι επαρκώς ξηρό· τούτο μπορεί να οφείλεται είτε στην ανεπαρκή ξήρανσή του από τον κατασκευαστή είτε σε διαρροή του πώματός του ή ενδεχομένως στο συνδυασμό και των δύο.

Αντιθέτως, αν είναι ευϋπόληπτος ο οίκος από τον οποίο προμηθεύονται τα αντιδραστήρια και αν ισχύουν οι παραπάνω τρεις προϋποθέσεις, τότε οι πιθανότητες μόλυνσης των αντιδραστηρίων μειώνονται σημαντικά.

Αν υπάρχει κάποια αμφιβολία για την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, τότε γίνεται έλεγχος αυτών με πρότυπες μεθόδους όσον αφορά τις προσμείξεις τους, οι οποίες εισάγουν σφάλματα στους προδιορισμούς.

Τέλος, αν το αντιδραστήριο δεν παρέχεται στο εμπόριο με την επιθυμητή καθαρότητα, τότε το καθαρότερο εμπορικό διαθέσιμο αντιδραστήριο καθαρίζεται με γνωστές μεθόδους, όπως περιγράφεται παρακάτω (σελίδες 544, 545).

Τα αντιδραστήρια που διαθέτονται στο εμπόριο κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες, αναλόγως με την καθαρότητά τους:

Υπερκαθαρά αντιδραστήρια

Τα *υπερκαθαρά αντιδραστήρια* (*primary - standard grade*), εκτός από την υψηλή καθαρότητάς τους (τουλάχιστον 99,95 %) και την ικανοποίηση των ειδικών κριτηρίων παρασκευής τους, αναλύονται προσεκτικά από τους οίκους παρασκευής τους και τα αποτελέσματα της ανάλυσής τους τυπώνονται στην ετικέτα της φιάλης. Τα αντιδραστήρια αυτά διακρίνονται για τη γνωστή τους στοιχειομετρία και τη μακρόχρονη σταθερότητά τους τόσο σε στερεή, όσο και σε υγρή μορφή.

Το κόστος τους είναι πολύ μεγάλο και χρησιμοποιούνται *μόνο* για την παρασκευή *πρότυπων διαλυμάτων* (*standard solutions*), ως *πρωτογενείς πρότυπες ουσίες* (*primary standard substances*) ή για την *τιτλομέτρηση* (*titration*) μιας *δευτερογενούς πρότυπης ουσίας* (*secondary standard substance*). Στο εμπόριο φέρονται ως αντιδραστήρια με το χαρακτηρισμό *suprapur* ή *Aristar*.

Οι ορισμοί των πρότυπων διαλυμάτων, των πρωτογενών και των δευτερογενών πρότυπων ουσιών και της τιτλομέτρησης δίνονται αμέσως παρακάτω (σελίδες 518-519).

Τέλος υπάρχουν *υπερκαθαρά αντιδραστήρια αναφοράς* (*primary reference standards*), τα οποία έχουν αναλυθεί προσεκτικά για τα συστατικά που περιέχουν και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ή τη βαθμονόμηση μιας αναλυτικής διαδικασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

12.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται, με κάθε δυνατή λεπτομέρεια, ορισμένες βασικές πειραματικές ασκήσεις, ως εφαρμογή αυτών που αναφέρθηκαν στα κεφάλαια 2-8, αφού προηγουμένως αναφερθούν τρεις εισαγωγικές, θα μπορούσε να πει κανείς, πειραματικές ασκήσεις, που αφορούν τη χρήση του αναλυτικού ζυγού, του σιφωνίου, της προχοΐδας και την παρασκευή διαλυμάτων.

Πριν από την έναρξη των πειραματικών ασκήσεων σ' ένα εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, θα πρέπει να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση των τριών προηγούμενων κεφαλαίων, που αναφέρονται στην ορθή χρήση των διάφορων σκευών και συσκευών, των αντιδραστηρίων και ιδιαιτέρως των κανόνων που αφορούν την ασφάλεια του εργαστηρίου και φυσικά την ασφαλή διάθεση των χημικών αποβλήτων.

Θα πρέπει να τονιστεί ξανά ότι, πριν την έναρξη μιας εργαστηριακής χημικής διαδικασίας, θα πρέπει να κατανοηθεί πλήρως η σπουδαιότητα κάθε σταδίου της διαδικασίας, ώστε να αποφευχθούν οι παγίδες και οι ενδεχόμενες πηγές σφαλμάτων που υπάρχουν σ' όλες τις αναλυτικές χημικές διαδικασίες.

Θεωρητικές πληροφορίες για τα στάδια αυτά δίνονται: στο εισαγωγικό μέρος κάθε πειραματικής άσκησης· σε προηγούμενα κεφάλαια του βιβλίου που αφορούν τη διαδικασία· και τέλος στις παρατηρήσεις που συνοδεύουν κάθε διαδικασία.

Αν παρ' όλα αυτά, υπάρχουν δυσνόητα σημεία κάποιου ή κάποιων σταδίων, τότε συμβουλευεται ο ασκούμενος φοιτητής τον επιβλέποντα του εργαστηρίου, πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία.

Ο σκοπός των πειραματικών ασκήσεων έχει ως στόχο την παροχή στον πρωτοασκούμενο φοιτητή σ' ένα εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, όλων εκείνων των γνώσεων, ώστε να αναπτύξει συνήθειες αποτελεσματικής και παραγωγικής εργασίας στο εργαστήριο.

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1. Σχετικές ατομικές μάζες των χημικών στοιχείων, βασισμένες στη σχετική ατομική μάζα του ^{12}C , $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00$.

Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα				Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα			
Άζωτο	N	7	14,01	Βισμούθιο	Bi	83	208,98
Αϊνστάινιο	Es	99	252,08	Βολφράμιο	W	74	183,84
Ακτίνιο	Ac	89	227,03	Βόριο	B	5	10,81
Αμερίκιο	Am	95	243,06	Βρώμιο	Br	35	79,90
Άνθρακας	C	6	12,01	Γαδολίνιο	Gd	64	157,25
Αντιμόνιο	Sb	51	121,76	Γάλλιο	Ga	31	69,72
Αργίλιο	Al	13	26,98	Γερμάνιο	Ge	32	72,64
Αργό	Ar	18	39,95	Δημήτριο	Ce	58	140,12
Άργυρος	Ag	47	107,87	Δυσπρόσιο	Dy	66	162,50
Αρσενικό	As	33	74,92	Έρβιο	Er	68	167,26
Ασβέστιο	Ca	20	40,08	Ευρώπιο	Eu	63	151,96
Αστάτιο	At	85	209,99	Ζιρκόνιο	Zr	40	91,22
Άφνιο	Hf	72	178,49	Ήλιο	He	2	4,00
Βανάδιο	V	23	50,94	Θάλλιο	Tl	81	204,38
Βάριο	Ba	56	137,33				
Βηρύλλιο	Be	4	9,01				

Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα				Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα			
Θείο	S	16	32,07	Μολυβδαίνιο	Mo	42	95,94
Θόριο	Th	90	232,04	Μόλυβδος	Pb	82	207,20
Θούλιο	Tm	69	168,93	Μοσχόβιο	Mc	115	288,19
Ίνδιο	In	49	114,82	Μπόριο	Bh	107	264,12
Ιριδίο	Ir	77	192,22	Νάτριο	Na	11	22,99
Ιώδιο	I	53	126,90	Νέο	Ne	10	20,18
Κάδμιο	Cd	48	112,41	Νεοδύμιο	Nd	60	144,24
Καίσιο	Cs	55	132,90	Νεπτούνιο	Np	93	237,05
Κάλιο	K	19	39,10	Νικέλιο	Ni	28	58,69
Καλιφόρνιο	Cf	98	251,08	Νιόβιο	Nb	41	92,91
Κασσίτερος	Sn	50	118,71	Νιχόνιο	Nh	113	284,18
Κιούριο	Cm	96	247,07	Νομπέλιο	No	102	259,10
Κοβάλτιο	Co	27	58,93	Νταρμστάντιο	Ds	110	271,15
Κοπερνίκιο	Cn	112	285,17	Ντούμπνιο	Db	105	262,11
Κρυπτό	Kr	36	83,80	Ξένο	Xe	54	131,29
Λανθάνιο	La	57	138,91	Ογκανέσιο	Og	118	294,00
Λευκόχρυσος	Pt	78	195,08	Όλμιο	Ho	67	164,93
Λιβεριο	Lv	116	293,00	Οξυγόνο	O	8	16,00
Λίθιο	Li	3	6,94	Όσμιο	Os	76	190,23
Λουτέτσιο	Lu	71	174,97	Ουράνιο	U	92	238,05
Λωρέντιο	Lr	103	262,11	Παλλάδιο	Pd	46	106,42
Μαγγάνιο	Mn	25	54,94	Πλουτώνιο	Pu	94	244,06
Μαγνήσιο	Mg	12	24,30	Πολώνιο	Po	84	208,98
Μαϊτνέριο	Mt	109	268,14	Πρασεοδύμιο	Pr	59	140,91
Μεντελέβιο	Md	101	258,10	Προμήθειο	Pm	61	144,91
Μπεργέλιο	Bk	97	247,07	Πρωτακτίνιο	Pa	91	231,04

Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα				Ατομικός Σχετική Στοιχείο Σύμβολο αριθμός ατομική μάζα			
Πυρίτιο	Si	14	28,09	Τεχνητίο	Tc	43	98,91
Ραδεφόρδιο	Rf	104	261,11	Τιτάνιο	Ti	22	47,87
Ράδιο	Ra	88	226,02	Υδράργυρος	Hg	80	200,59
Ραδόνιο	Rn	86	222,02	Υδρογόνο	H	1	1,01
Ραινγκενίο	Rg	111	272,15	Υπέρβιο	Yb	70	173,04
Ρήνιο	Re	75	186,21	Ύτριο	Y	39	88,91
Ρόδιο	Rh	45	102,91	Φέρμιο	Fm	100	257,10
Ρουβίδιο	Rb	37	85,47	Φθόριο	F	9	19,00
Ρουθήνιο	Ru	44	101,07	Φλερόβιο	Fl	114	289,19
Σαμάριο	Sm	62	150,36	Φράγγιο	Fr	87	223,02
Σελήνιο	Se	34	78,96	Φωσφόρος	P	15	30,97
Σίδηρος	Fe	26	55,84	Χαλκός	Cu	29	63,55
Σιμπόργκιο	Sg	106	263,12	Χάσσιο	Hs	108	265,13
Σκάνδιο	Sc	21	44,96	Χλώριο	Cl	17	35,45
Στρόντιο	Sr	38	87,62	Χρυσός	Au	79	196,97
Ταντάλιο	Ta	73	180,95	Χρώμιο	Cr	24	52,00
Τελλούριο	Te	52	127,60	Ψευδάργυρος	Zn	30	65,41
Τενεσσίνιο	Ts	117	294,00				
Τέρβιο	Tb	65	158,92				

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

1

α) **Λανθασμένη.** Ο αριθμός φορτίου είναι καθαρός ακέραιος αριθμός και είναι θετικός για τα κατιόντα και αρνητικός για τα ανιόντα. Για παράδειγμα, οι αριθμοί φορτίου των ιόντων Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- και SO_4^{2-} είναι +1, +2, -1 και -2 αντιστοίχως.

γ) **Λανθασμένη.** Το σθένος είναι η ικανότητα σύνδεσης του ατόμου και είναι καθαρός αριθμός, ο οποίος δηλώνει πόσα άτομα υδρογόνου ή άλλου ισοδύναμου μ' αυτό στοιχείου μπορούν να ενωθούν με ένα άτομο του εξεταζόμενου στοιχείου.

Ο αριθμός οξείδωσης είναι θετικός ή αρνητικός. Συνήθως η αριθμητική τιμή του σθένους και ο αριθμός οξείδωσης συμπίπτουν, μερικές φορές όμως όχι. Π.χ. στο H_2O_2 ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) το σθένος του οξυγόνου είναι 2, ενώ ο αριθμός οξείδωσής του είναι -1. Στη φορμαλδεΐδη, HCHO , το σθένος του άνθρακα είναι 4, ενώ ο αριθμός οξείδωσής του είναι 0.

δ) Η πρόταση είναι *σωστή μόνο* στην περίπτωση απλών ιόντων, όπως π.χ. στα ιόντα Na^+ , Al^{3+} κτλ., στα οποία υπάρχει σαφής συσχετισμός μεταξύ των αριθμών οξείδωσης και των ηλεκτροστατικών φορτίων των ιόντων, δηλαδή ο αριθμός οξείδωσης αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία.

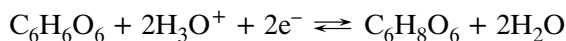
Σε ιόντα με πολλά άτομα που ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς δεν υπάρχει ικανοποιητική σχέση μεταξύ των αριθμών οξείδωσης και των πραγματικών φορτίων· απλά ο αριθμός οξείδωσης έχει καθαρά συμβατική έννοια. Π.χ. στο ιόν ClO_4^- πειραματικά βρέθηκε ότι το ιόν έχει αριθμό φορτίου -1, ενώ με τη χρήση των γνωστών αυθαίρετων κανόνων βρέθηκε ότι ο αριθμός οξείδωσης του χλωρίου είναι +7.

Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι υπάρχει ένα ηλεκτροστατικό φορτίο +7 στο κέντρο του ιόντος και τέσσερα -2 φορτία γύρω από τα άτομα του οξυγόνου, δηλαδή

δεν σημαίνει ότι οι αριθμοί φορτίου του χλωρίου και του οξυγόνου στο ιόν ClO_4^- είναι +7 και -2 αντιστοίχως.

Στις ενώσεις $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, Fe_3O_4 και C_4H_{10} οι μέσοι αριθμοί οξείδωσης του θείου, του σιδήρου και του άνθρακα είναι +2,5, +2 $\frac{2}{3}$ και -2,5 αντιστοίχως. Η κλασματική τιμή των αριθμών οξείδωσης δείχνει καθαρά ότι ο αριθμός οξείδωσης δεν αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία.

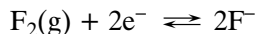
η) **Λανθασμένη.** Αν και τα περισσότερα ανόργανα οξειδοαναγωγικά συστήματα αποτελούνται σχεδόν τελείως από ιόντα, ένας μεγάλος αριθμός οργανικών οξειδοαναγωγικών συστημάτων είναι στην πραγματικότητα συστήματα μεταξύ μορίων. Το δεϋδροασκορβικό οξύ, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, και το ασκορβικό οξύ, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, είναι ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, το οποίο δεν περιέχει ιόντα, εκτός του ιόντος H_3O^+ :



Το ίδιο μοντέλο ακολουθούν και πολλά άλλα οργανικά οξειδοαναγωγικά συστήματα, όπως π.χ. το σύστημα κινόνης-υδροκινόνης.

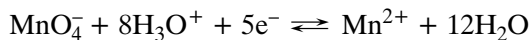
Σημειώνεται ότι πολλά από τα οργανικά οξειδοαναγωγικά συστήματα στην πραγματικότητα δεν είναι αντιστρεπτά. Έτσι στις εξισώσεις των συστημάτων αυτών η χρήση δύο αντιφερόμενων βελών δεν έχει πραγματικά καμιά έννοια.

ι) **Λανθασμένη.** Ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο σχηματίζει ένα ασθενές συζυγές αναγωγικό μέσο, όταν το στοιχείο που ανάγεται προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, το φθόριο είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και προσλαμβάνει εύκολα δύο ηλεκτρόνια,

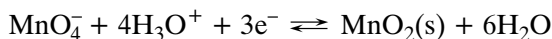


αλλά το φθόριο του ιόντος F^- έχει ελάχιστη τάση να αποβάλλει δύο ηλεκτρόνια προς επανασχηματισμό του στοιχειακού φθορίου, πράγμα που σημαίνει ότι το ιόν F^- είναι ασθενές αναγωγικό μέσο.

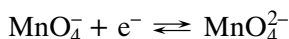
κ) **Λανθασμένη.** Σε όξινα διαλύματα το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται στο ιόν Mn^{2+} , οπότε με μια διεργασία πέντε ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου μεταβάλλεται από +7 σε +2:



Σε ουδέτερα ή ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται στο $\text{MnO}_2(\text{s})$, όταν με μια διεργασία τριών ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου μεταβάλλεται από +7 σε +4:



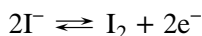
Σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα, ($\text{pH} \geq 13$), το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται στο ιόν MnO_4^{2-} , οπότε με μια διεργασία ενός ηλεκτρονίου, ο αριθμός οξειδωσης του μαγγανίου μεταβάλλεται από +7 σε +6:



ξ) **Λανθασμένη.** Το $\text{SO}_2(\text{g})$, όταν διαλύεται στο H_2O , σχηματίζει H_2SO_3 . Είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και η αναγωγική του ικανότητα βασίζεται στη μετατροπή του ιόντος SO_3^{2-} στο ιόν SO_4^{2-} . Ο αριθμός οξειδωσης του θείου μεταβάλλεται από +4 σε +6 με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων:



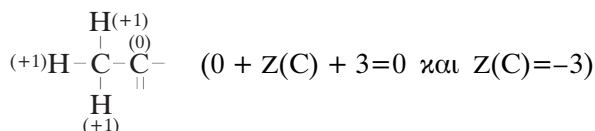
ο, π) **Λανθασμένες.** Το ιόν I^- είναι αναγωγικό μέσο και ανάγει ένα σημαντικό αριθμό ενώσεων, ενώ το ίδιο μετατρέπεται σε I_2 , οπότε με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξειδωσης του ιωδίου μεταβάλλεται από -1 σε 0:



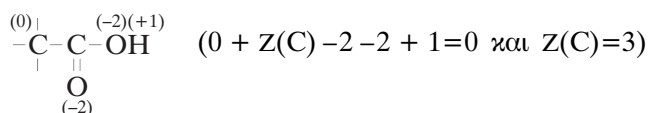
4

Ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα είναι 0 σε σχέση με τον άνθρακα, αρνητικός σε σχέση με το υδρογόνο, -1, και θετικός σε σχέση με το οξυγόνο και το άζωτο σε ομάδες που περιέχουν τα στοιχεία αυτά.

Στο CH_3COOH , σύμφωνα με τα παραπάνω, ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα της μεθυλοομάδας, CH_3 , είναι $Z(\text{C})=-3$:



Ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα της ομάδας $-\text{COOH}$ είναι $Z(\text{C})=3$:



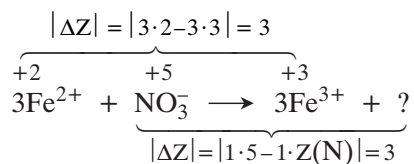
Επομένως ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα στο CH_3COOH είναι ίσος με 0 ($Z(\text{CH}_3) + Z(-\text{COOH}) = -3 + 3 = 0$).

ΛΥΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

25

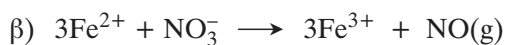
α)



και

$$5 - Z(\text{N}) = 3 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{N}) = 2$$

Άρα η ταυτότητα του προϊόντος αναγωγής του αζώτου του ιόντος NO_3^- είναι το $\text{NO}(\text{g})$.

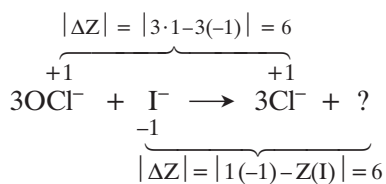


γ) Ισοστάθμιση αριθμών φορτίου και ατόμων υδρογόνου:



26

α)



και

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

- 1) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{BiO}_3^- + 14\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 10\text{NO}_3^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{NO}_2(\text{g}) + 18\text{H}_2\text{O}$
- 3) $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O}$
- 4) $a = 1, b = 6, c = 14, x = 2, y = 3, z = 21$
- 5) $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{NO}_3^- + 5\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{AlO}_2^- + 3\text{NH}_3(\text{g})$
- 6) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 7) $5\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5\text{S}(\text{s}) + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$
- 8) $4\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + 7\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8\text{K}_2\text{CrO}_4 + 8\text{CO}_2(\text{g})$
- 9) $3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 7\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 56\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 9\text{CO}_2(\text{g}) + 14\text{Cr}^{3+} + 96\text{H}_2\text{O}$
- 10) $3\text{M}_3\text{A} + 41\text{HNO}_3 \longrightarrow 9\text{M}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_3\text{AO}_4 + 14\text{NO}(\text{g}) + 16\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 24\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}_3\text{O}^+$
- 12) $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O}$
- 13) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2(\text{g}) + 14\text{H}_2\text{O}$
- 14) $3\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3\text{Sn}^{4+} + 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$
- 15) $10\text{Cr}^{3+} + 6\text{MnO}_4^- + 33\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Mn}^{2+} + 22\text{H}_3\text{O}^+$
- 16) $\text{PbS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$
- 17) $3\text{CdS}(\text{s}) + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + 12\text{H}_2\text{O}$
- 18) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 19) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2(\text{g}) + 21\text{H}_2\text{O}$
- 20) $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Cr}^{3+} + 27\text{H}_2\text{O}$
- 21) $3\text{Br}_2(\text{l}) + 6\text{OH}^- \longrightarrow 5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΟΡΩΝ

A

- α, α' διπυριδύλιο, 375
- Αγάρο, 408
- Αγωγιμότητα μολαρική, 168
 - » » άπειρης αραίωσης, 168
- Αδερμικό μοριακό τροχιακό, 368, 369
- Αδρανή σύμπλοκα, 372
- Αέρια διαλύματα, 49
 - » φάση, 9
- Αερίου ιδανικού πρότυπη κατάσταση, 120
 - » πραγματικού πρότυπη κατάσταση, 120
- Αερίων μερική πίεση, 111
 - » ολική πίεση, 111
 - » πρότυπη πίεση, 120
 - » σταθερά, 96, 100, 112, 113, 121, 123-126
- Αερόλουτρα, 505
- Άθροισμα ακτίνων προσεγγιζόμενων εφυδατωμένων ανιόντων και κατιόντων ενός ηλεκτρολύτη, 66
- Αιθυλνοδιαμινοτετραοξικό οξύ, 367
- Ακόρεστο διάλυμα, 49
- Ακριβή σκεύη, 491
- Ακτίνα απόμνου, 365
- Ακτινοβολίας συχνότητα, 9
- Ακτινοβολιών επίδραση στην ταχύτητα αντίδρασης, 105
- Ακτίνων X φθορισμός, 3
- Άλατα, 167, 204
 - » αμμωνιακά, 304
 - » δυσδιάλυτα, 284
 - » ευδιάλυτα, 292
 - » σύμπλοκα εσωτερικά, 367
- Άλατος αποτέλεσμα, 297
 - » γέφυρα, 408
 - » διάσταση, 189, 192, 208, 217, 220, 226
- Αλάτων θειούχων καταβύθιση, 313
- Αλάτων υδρολύση, 204, 205, 216, 219
- Αλγεβρική μέθοδος, 32, 41
- Αλκαλικά ρυθμιστικά διαλύματα, 229
- Αλκαλικό διάλυμα, 201, 204, 205
- Αλκαλικότητα διαλύματος, 201, 204
- Αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικές, 368
- Αλληλοδιείσδυση ηλεκτρονικών νεφών, 95
- Αλογονοσύμπλοκα, 372
- Αμιάντος, 473
- Αμμίνες, 373
- Αμμωνιακά άλατα, 304
- Αμμωνίου αντίδραση ανίχνευσης, 596
- Αμμώνιο υπερθειικό, 28
- Αμφίδρομες αντιδράσεις, 9, 101, 106
- Αμφιπρωτικές ενώσεις, 173
- Αμφιπρωτικοί διαλύτες, 174
- Αμφιπρωτικός χαρακτήρας νερού, 174
- Αμφιπρωτικών διαλυτών αυτοδιάσταση, 174
 - » » αυτοπρωτόλυση, 174
- Αμφολύτες, 173, 213
- Αναγωγή, 11, 13, 404, 428
- Αναγωγής ημιαντίδραση, 21, 420
- Αναγωγικό μέσο, 24, 29, 412, 422
- Αναγωγικών μέσων σχετική ισχύς, 422, 423, 576
- Ανάδευσης ράβδοι, 482
- Αναδευτήρες ελασματοειδούς διαμόρφωσης, 510
- Αναδευτήρες μαγνητικοί, 510
- Ανακρυστάλλωση, 544
- Αναλογία στοιχειομετρική, 7
- Ανάλυση με ενεργοποίηση νετρονίων, 3
 - » » περιθλαση ακτίνων X, 3
 - » πυροχημική, 3
 - » υγροχημική, 3, 559
 - » χημική, 1

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΩΝ ΟΡΩΝ

Ο αριθμός σελίδας δίπλα σε κάθε σύμβολο είναι εκείνος στον οποίο το σύμβολο αναφέρεται για πρώτη φορά.

A

Absolute electrode potential, 414
» error, 534
Acidity constant, 180
Acid washing, 501
Activated complex theory, 98
Activation, 102
» energy, 96
Activator, 102
Active concentration, 61
Activity, 61
» coefficient, 61
» factor, 116
Adduct, 366
Agar, 408
Amount concentration, 54
» » equilibrium constant, 110
Amount fraction, 57
» of substance, 7
» » » concentration, 53
Analar, reagent grade GR, 517
Analytical balance, 511
» concentration, 68
» group, 580
» reagent, 517
Antibonding molecular orbital, 368
Aqua regia, 585
Aristar, 516
Arrhenius, 100
Ashless filter paper, 540

Atomic mass constant, 51
Autoprotolysis constant, 182
Auxiliary balance, 512
Avogadro, 52

B

Bacidity constant, 182
Bidentate ligand, 366
Blank determination, 517
Bonding molecular orbitals, 368
Brönsted, 170
Buchner, 485
Buffer capacity, 236
» region, 236
» solution, 229
Bunsen, 489

C

Calomel electrode, 416
Capillary dropper, 491
Charge balance, 67
» number, 8
Chelate agent, 366
» compounds, 366
» ion, 366
Chemically pure grade, 517
» reversible cell, 405
Cell diagram, 411
» potential, 404
Central position, 3
Coarse, 484
Collision density, 96

Collision frequency factor, 96
Collisions effectiveness, 94

- » frequency, 94
- » theory, 94

Commercial grade, 517
Common reagent, 578
Complex, 363

- » compound, 363
- » ion, 363

Complexing agent, 363
Complexometric titration, 367
Compound of higher order, 363
Concentration, 50

- » cell, 439
- » limit, 578

Condensation, 283
Coordinate covalent bond, 179
Coordination compound, 363

- » number, 363
- » sphere, 363

Coulomb, 8
CP-grade, 517
Creeping, 541
Crystal field theory, 368

D

d-atomic orbital, 365
Debye-Hückel, 60

- » » extended law, 65
- » » limiting law, 63

Decimolar calomel electrode, 416
Decon, 500
Degree of dissociation, 168

- » » reaction, 107

Detection, 578

- » limit, 578

Determinate error, 532
Differentiating solvent, 176
Disproportionation reaction, 20
Distribution constant, 131

- » ratio, 132

Dry box, 509

E

Effective concentration, 61
Effective diameter, 65
Electrochemical cell, 404

- » series, 420

Electrical double layer, 413
Electrode potential, 404
Electrolytic cell, 404
Electronic notebook, 527
Electroneutrality law, 67
Elementary charge, 8

- » entity, 52

Enthalpy change, 103
Entity, 52
Entropy change, 118
Equivalence point, 553
Eriochrome black T, 574
Excess reagent, 7
Extent of reaction, 87

F

Faraday, 426
Fine, 484
Flux, 537
Formal potential, 427
Fractional precipitation, 311
Free energy change, 108
Fresenius, 580
Fusion, 537

G

Galvanic cell, 404
Gas constant, 96
Gooch, 484
Good Laboratory Practice, 1
Guldberg, 91

H

Half-cell, 404
Hamilton, 495
Hasselbalch, 232
Henderson, 232
Hexadentate ligand, 366