

ANALYTIKH XHMEIA



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

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

Καθηγητές

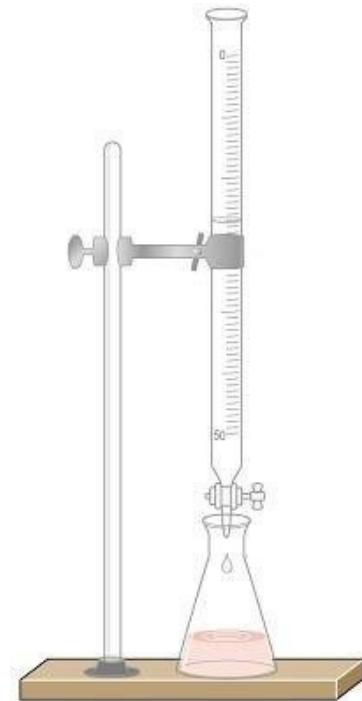
Βασίλης Σταθόπουλος

Όλγα Αρβανίτη

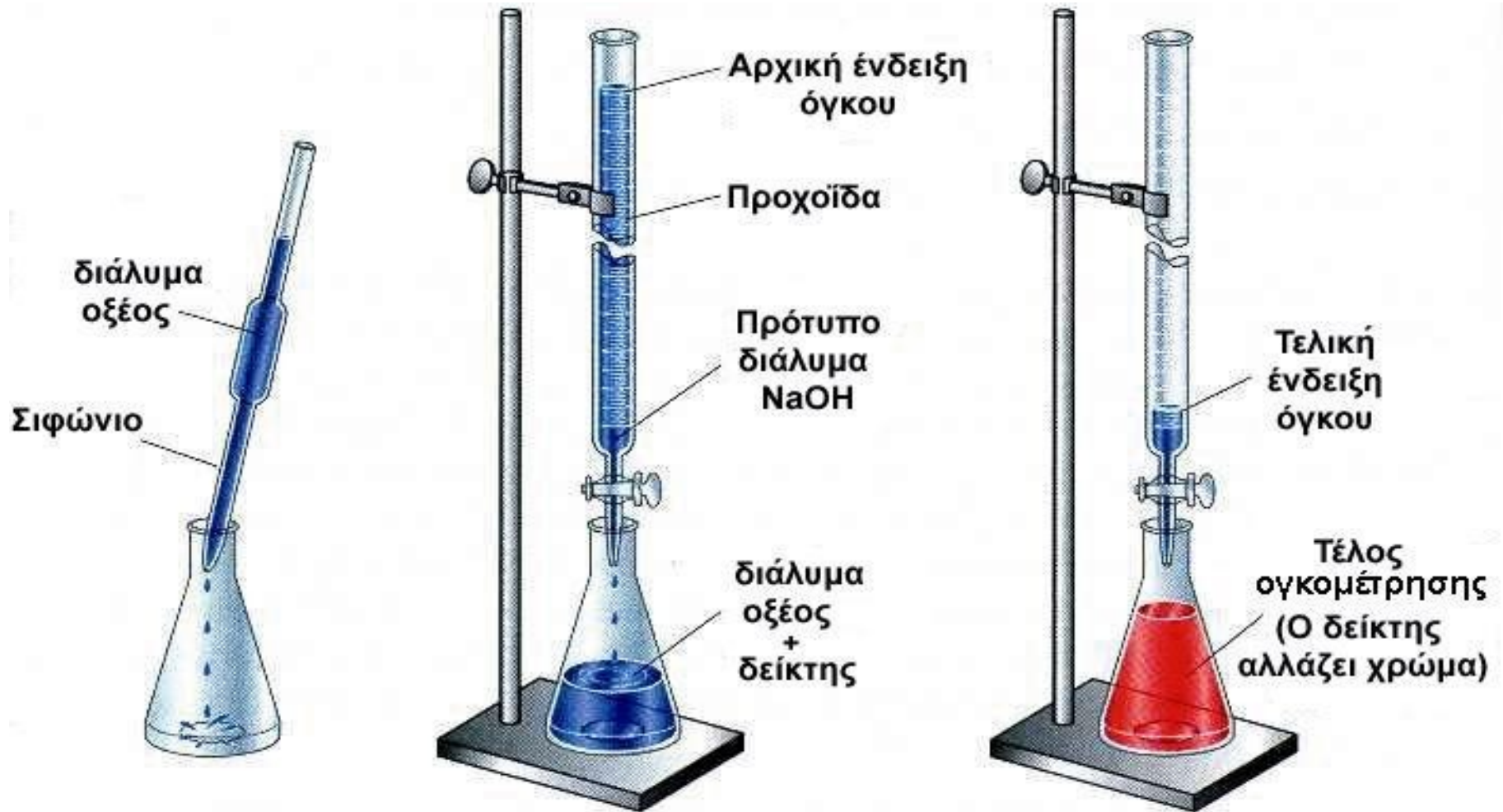
ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

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

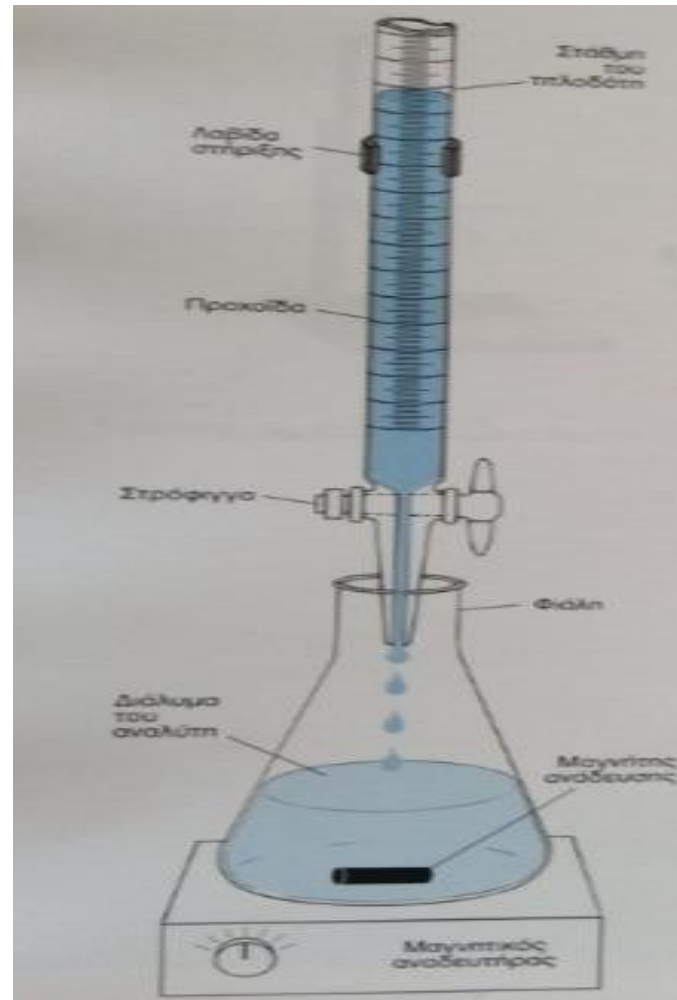
Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

❑ Πλεονεκτήματα

- Αρκετά ικανοποιητική ακρίβεια
- Χαμηλό κόστος
- Απλή τεχνική
- Δεν απαιτούνται πρότυπες ουσίες για βαθμονόμηση οργάνων, όπως συμβαίνει με τις ενόργανες τεχνικές
- Δεν απαιτούνται πολλά βήματα διαχωρισμού ➡ γρήγορη
- Δυνατότητα αυτοματοποίησης

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

❑ **Μειονεκτήματα**

- Μικρή ευαισθησία
- Μικρή εκλεκτικότητα
- Μικρή ταχύτητα ανάλυσης (δεν προτιμάται για ανάλυση ρουτίνας μεγάλου αριθμού δειγμάτων)
- Καταστροφικές για το δείγμα
- Απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες δείγματος

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Βασικές Έννοιες

- Ισοδύναμο σημείο ογκομέτρησης (equivalence point)
- Τελικό σημείο ογκομέτρησης (end point)
- Πρότυπο διάλυμα (standard solution)
- Τυφλό ή λευκό διάλυμα (blank solution)
- Τυφλός ή λευκός προσδιορισμός (blank determination)
- Δείκτης (indicator)

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

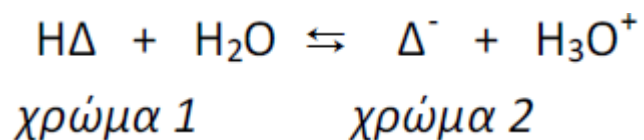
Το σημείο της ογκομέτρησης, στο οποίο περατώνεται η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος, δηλαδή το πειραματικό σημείο στο οποίο σταματάμε την ογκομέτρηση, καλείται **τελικό σημείο (end point)**. π.χ. όταν χρησιμοποιείται δείκτης το τελικό είναι αυτό όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου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

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

Η διαφορά μεταξύ του όγκου του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται μέχρι το τελικό σημείο και του όγκου που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο αποτελεί το **σφάλμα ογκομέτρησης**.

- **Πρότυπο διάλυμα (standard solution):** χαρακτηρίζεται ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης
- **Τυφλό ή λευκό διάλυμα (blank solution):** περιέχει όλα τα κύρια συστατικά του δείγματος εκτός του προσδιοριζόμενου.
- **Τυφλός ή λευκός προσδιορισμός (blank determination):** η ογκομέτρηση που γίνεται στο τυφλό διάλυμα.
- ❖ *Η κατανάλωση του λευκού προσδιορισμού, αφαιρείται από την αντίστοιχη κατανάλωση που προκύπτει από την ογκομέτρηση του προς ανάλυση δείγματος, ώστε να γίνει η ανάλυση με μεγαλύτερη ακρίβεια, αποφεύγοντας μια σειρά συστηματικών σφαλμάτων.*

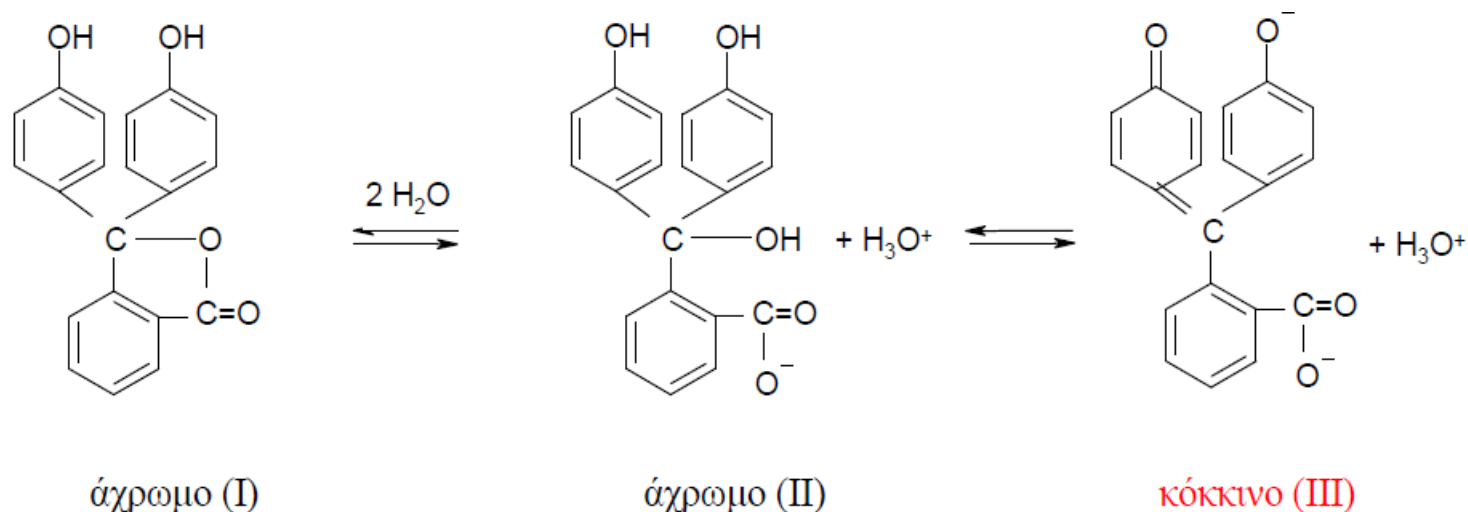
- ο **Δείκτες (indicator)**: είναι ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων μεταβάλλεται το χρώμα με τη μεταβολή του pH.



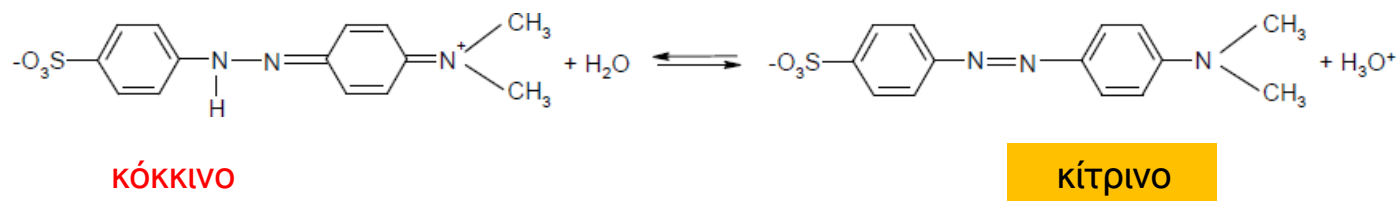
- ✓ Ο δείκτης δρα ως ένα δεύτερο οξύ ή βάση και πρέπει να είναι ασθενέστερος από το προσδιοριζόμενο οξύ ή τη βάση, ώστε να αντιδρά τελευταίος με τον τιτλοδότη.
- ✓ Η ποσότητα του δείκτη, που προστίθεται στο ογκομετρούμενο διάλυμα, πρέπει να είναι μικρή σε σύγκριση με την ποσότητα της ογκομετρούμενης ουσίας, ώστε να καταναλώνεται μικρή ποσότητα τιτλοδότη. Για το λόγο αυτό, οι δείκτες ή τα αντίστοιχα ιόντα τους πρέπει να είναι έντονα χρωματισμένοι, ώστε πολύ λίγες σταγόνες ενός αραιού διαλύματος του δείκτη να προκαλούν αντιληπτή χρωματική αλλαγή.

Τύποι δεικτών

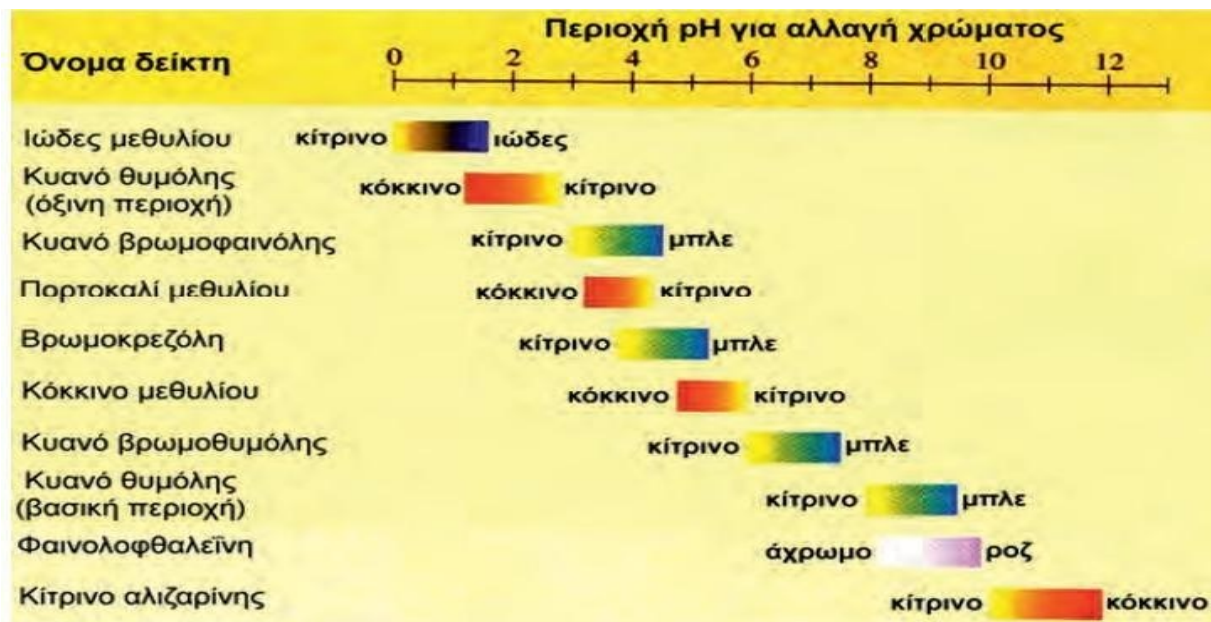
Φαινολοφθαλεΐνη, που είναι ένα διπρωτικό οξύ, του οποίου τα αδιάστατα μόρια (I) είναι άχρωμα. Όταν χρησιμοποιείται η φαινολοφθαλεΐνη για τον καθορισμό του τελικού σημείου το διάλυμα αρχικά είναι άχρωμο και το τελικό σημείο καθορίζεται από εμφάνιση ρόδινου χρώματος, (pH 8 - 8,5).



Ερυθρό του μεθυλίου και το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου.



Τύποι δεικτών



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

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

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

❑ **Η διαφορά ανάμεσα στο τελικό & ισοδύναμο σημείο είναι ένα αναπόφευκτο σφάλμα ογκομέτρησης**

❑ Πέρα από το παραπάνω, **άλλα σφάλματα οφείλονται:**

- Στην επιλογή ακατάλληλου δείκτη
- Σφάλματα κατά τη ζύγιση/ Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων
- Αλλοίωση των διαλυμάτων κατά την παραμονή τους
- Σφάλμα των ογκομετρικών οργάνων π.χ. σιφώνι
- Προσωπικά λάθη π.χ. κακή ανάγνωση προχοίδας
- κ.α.

Ταξινόμηση Ογκομετρικών Μεθόδων

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

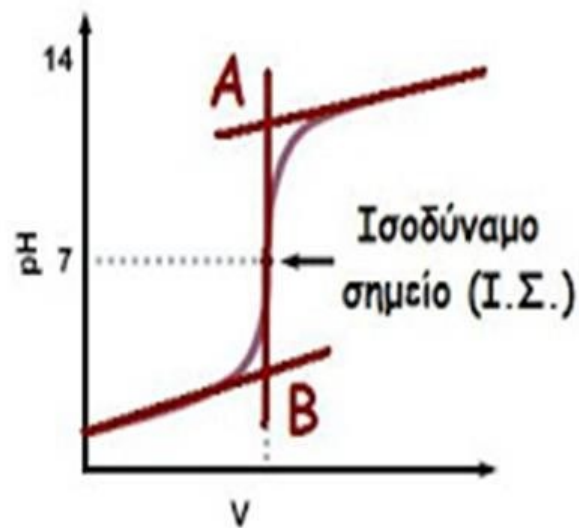
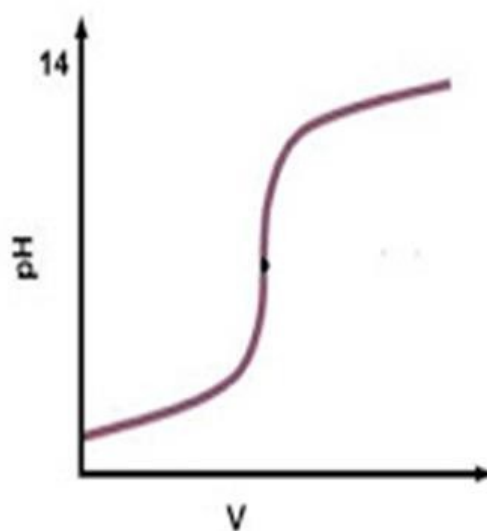
- α) Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης
- β) Ογκομετρήσεις καθιζήσεως
- γ) Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις
- δ) Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις

Καμπύλη Ογκομέτρησης

- ❑ **Καμπύλη ογκομέτρησης (titration curve):** είναι η γραφική παράσταση του pH, το οποίο μεταβάλλεται με την προσθήκη του τιτλοδότη (πρότυπου διαλύματος).
- Η καμπύλη ογκομέτρησης είναι συνήθως σιγμοειδής.
- Το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης αντιστοιχεί στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπου έχουμε τη μεγίστη μεταβολή του pH

Καμπύλη Ογκομέτρησης

Καθορισμός Ισοδύναμου Σημείου (Ι.Σ.) με τη γραφική μέθοδο



Καμπύλη Ογκομέτρησης

- Από την καμπύλη ογκομέτρησης μπορεί να προσδιοριστεί το τελικό σημείο της ογκομέτρησης σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία:
- ✓ Φέρουμε τις ευθείες των οριζόντιων τμημάτων της καμπύλης πριν και μετά το ισοδύναμο σημείο.
- ✓ Φέρουμε την ευθεία του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης που τέμνει τις δύο προηγούμενες ευθείες στα σημεία A και B.
- ✓ Το μέσο του ευθυγράμμου τμήματος AB λαμβάνεται ως το τελικό σημείο της ογκομέτρησης.

Καμπύλη Ογκομέτρησης

- ❖ Η γραφική μέθοδος δεν είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος για τον καθορισμό του τελικού σημείου και ο βασικό λόγος είναι ότι οι περισσότερες ογκομετρήσεις γίνονται με το χέρι και η συλλογή όλων των δεδομένων που χρειάζονται για την καμπύλη ογκομετρήσεως είναι εργασία επίπονη και χρονοβόρα

Πρωτόκολλο Ογκομέτρησης

- ❑ **Πρωτόκολλο ογκομέτρησης:** είναι η καταγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων ογκομέτρησης

Ένδειξη Προχοΐδας	
Αρχική	
Τελική	
Όγκος που προστέθηκε	
Μέση τιμή	

- ❖ *Καλό είναι να γίνονται τουλάχιστον τρεις μετρήσεις που να μην διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους*

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

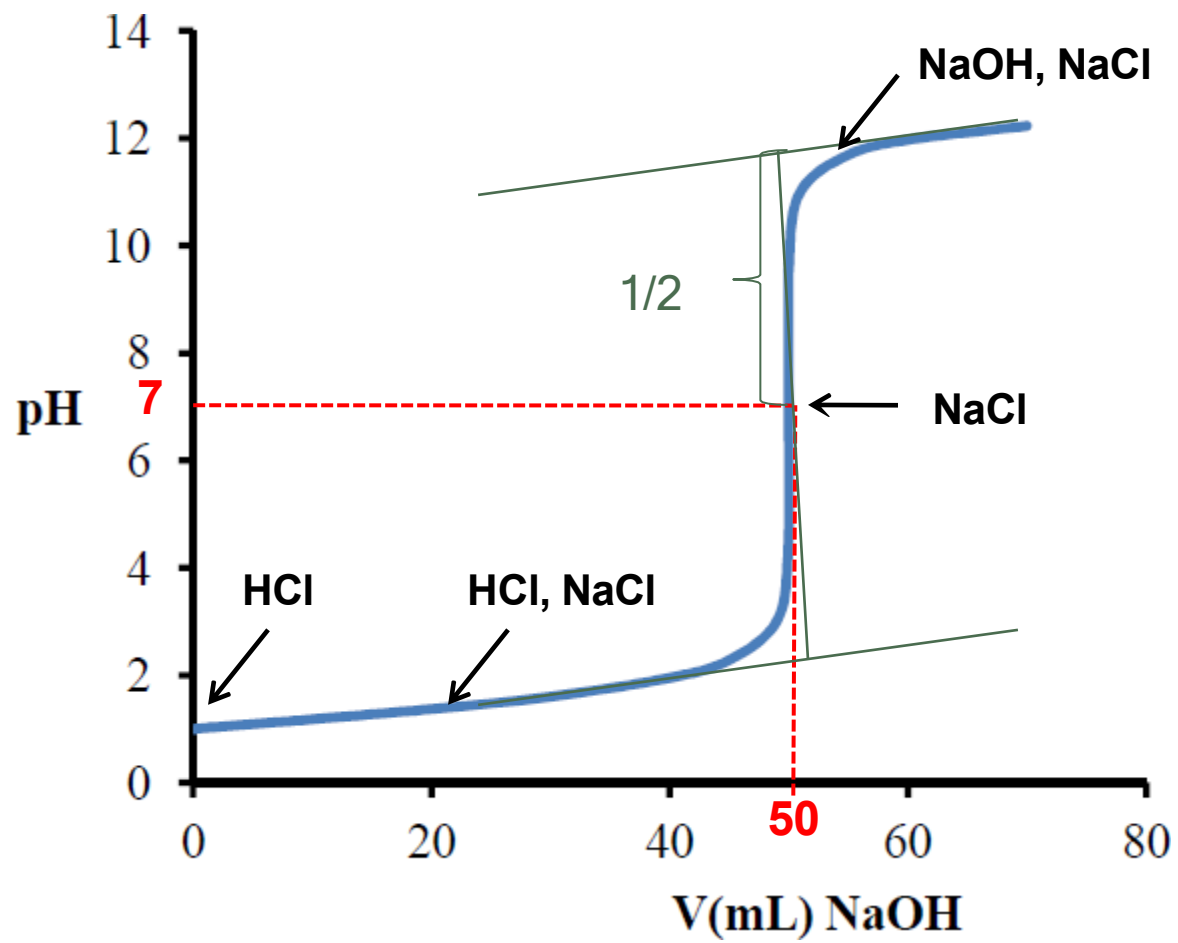
Η **οξυμετρία** περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ **αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Αντιδράσεις εξουδετέρωσης, δηλαδή:



1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

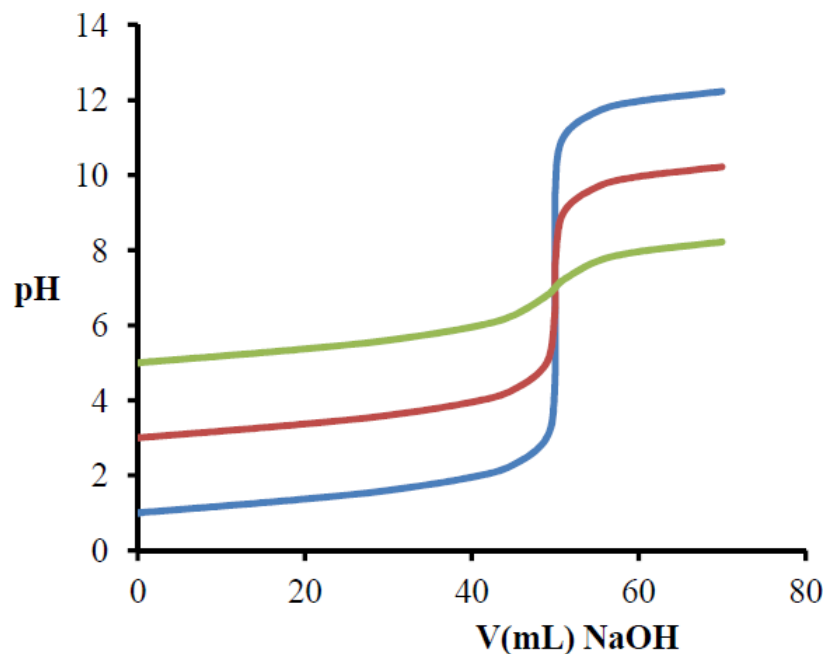
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH (αλκαλιμετρία). Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο NaCl (ουδέτερο άλας, $\text{pH} = 7$, στους 25°C)





Επίδραση της συγκέντρωσης στην καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

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



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

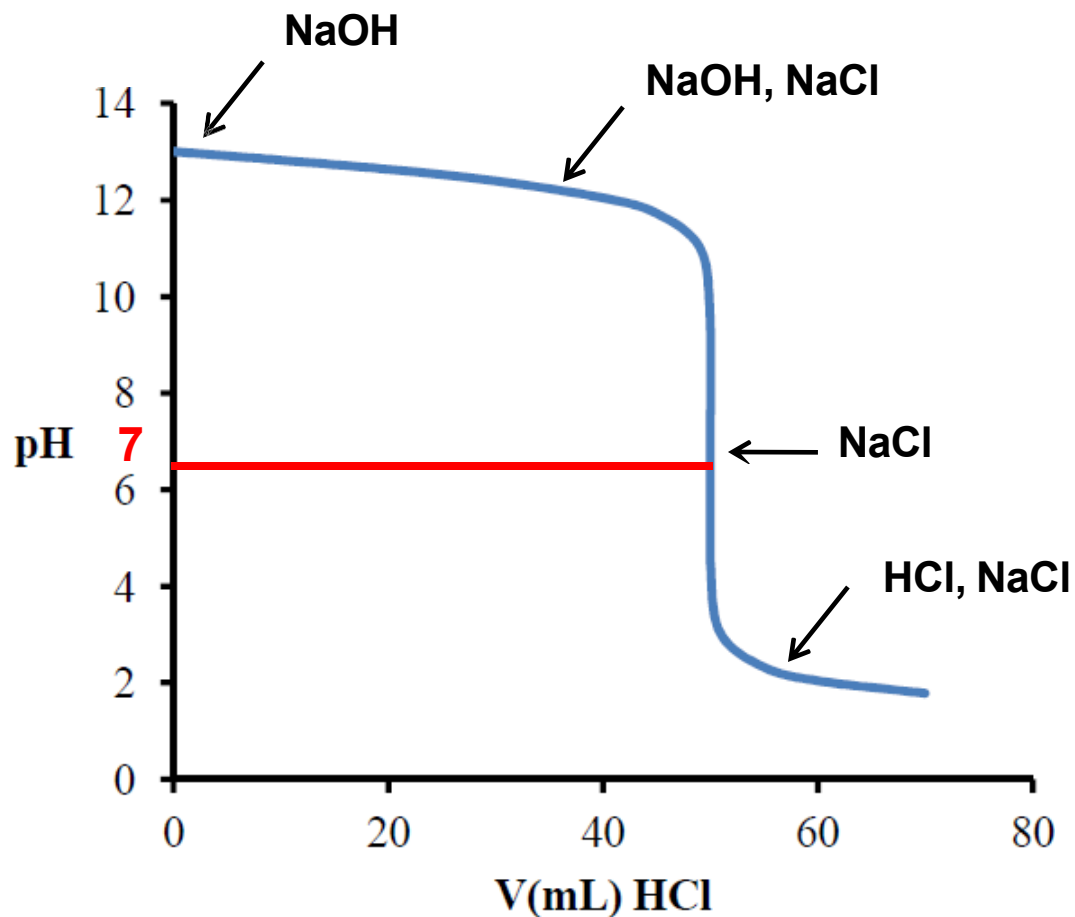
Παράδειγμα. 20 mL διαλύματος HCl ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M, παρουσία κατάλληλου δείκτη. Για το τελικό σημείο απαιτούνται 40 mL πρότυπου διαλύματος. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλύματος HCl.



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

2. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ

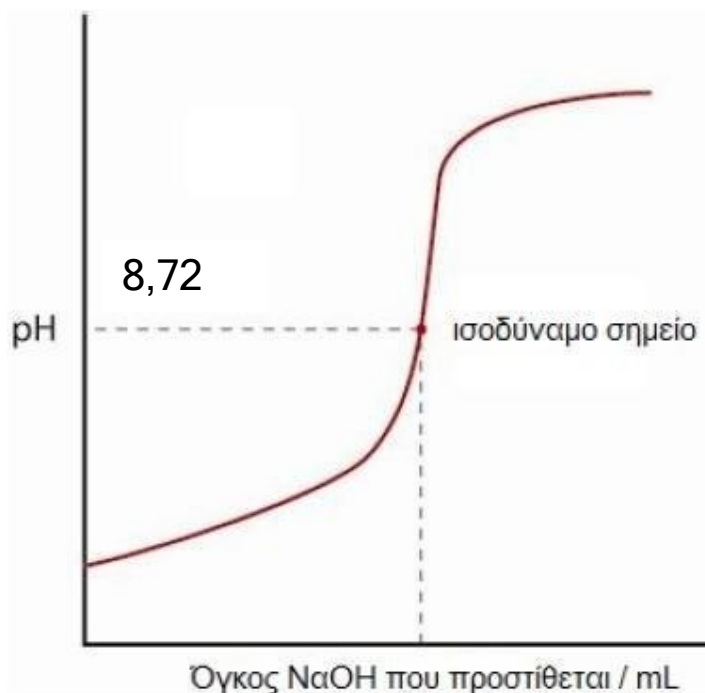
Ογκομέτρηση διαλύματος NaOH με πρότυπο διάλυμα HCl (οξυμετρία). Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο NaCl (ουδέτερο άλας, pH =7, στους 25 °C)



3. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

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

- Έστω το άλας CH_3COONa που προέρχεται από το ασθενές οξύ CH_3COOH και την ισχυρή βάση NaOH
 - Όταν το άλας αυτό διαλυθεί στο νερό διίπστανται:
$$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$$
 - Το ιόν Na^+ δεν θα υδρολυθεί εξαιτίας του ότι προέρχεται από ισχυρή βάση
 - Το CH_3COO^- υδρολύεται σύμφωνα με την αντίδραση:
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$
- Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων που υδρολύεται το ανιόν τους θα είναι βασικά.



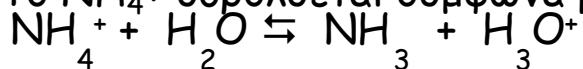
4. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρή οξύ

Π.χ. ογκομέτρηση NH_3 με HCl .

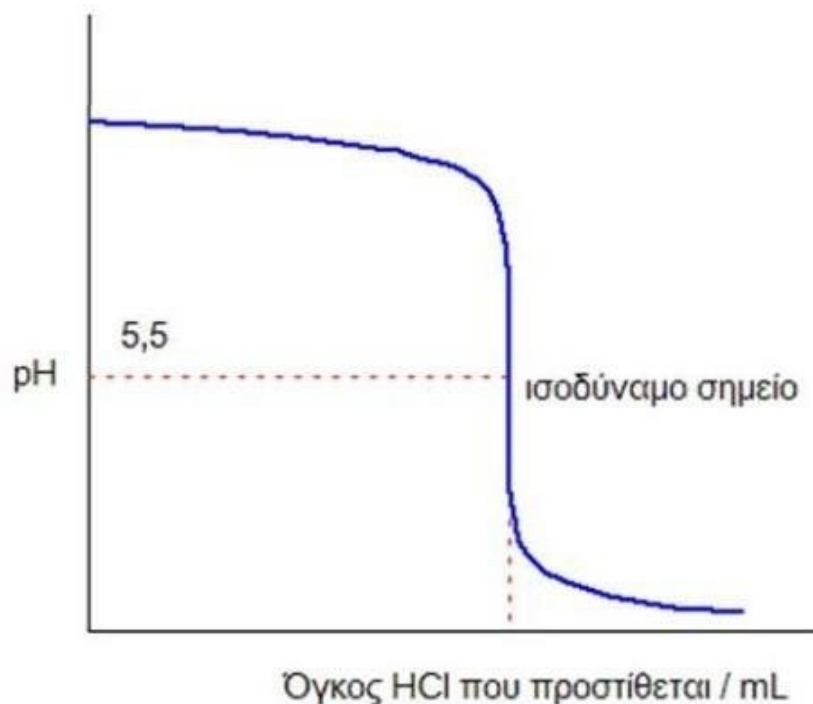
- Έστω το άλας NH_4Cl που προέρχεται από το ισχυρό οξύ HCl και την ασθενή βάση NH_3
- Όταν το άλας αυτό διαλυθεί στο νερό διίστανται:

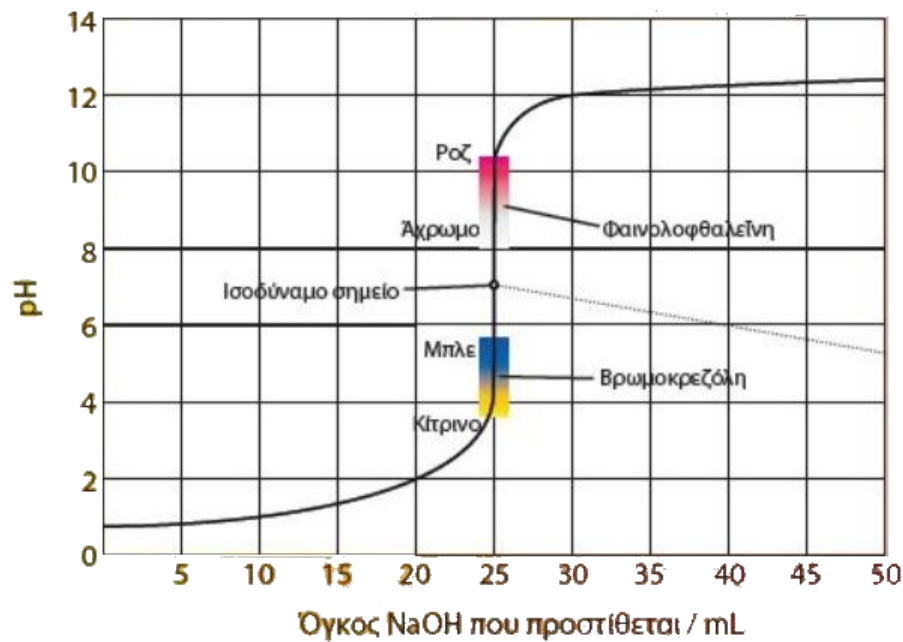


- Το ιόν Cl^- δεν θα υδρολυθεί εξαιτίας του ότι προέρχεται από ισχυρό οξύ
- Το NH_4^+ υδρολύεται σύμφωνα με την αντίδραση:

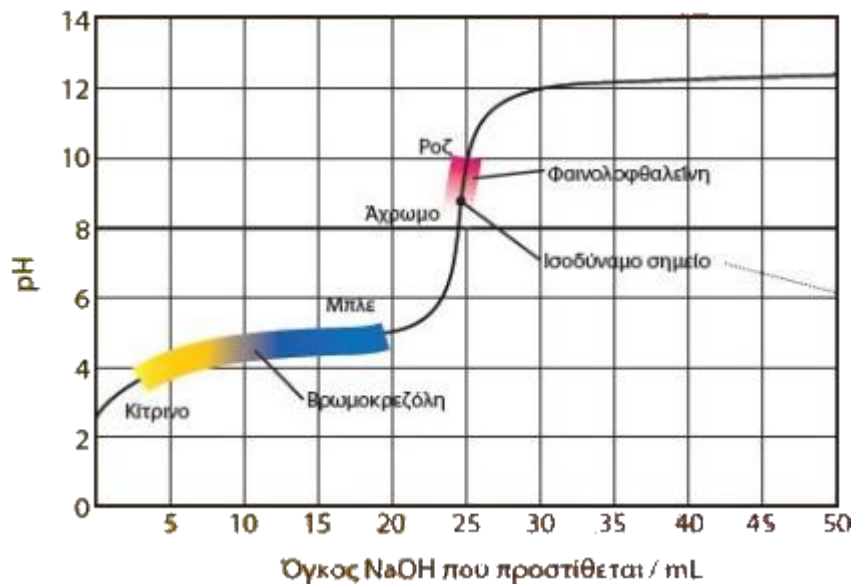


- Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων που υδρολύεται το κατιόν τους θα είναι όξινα.

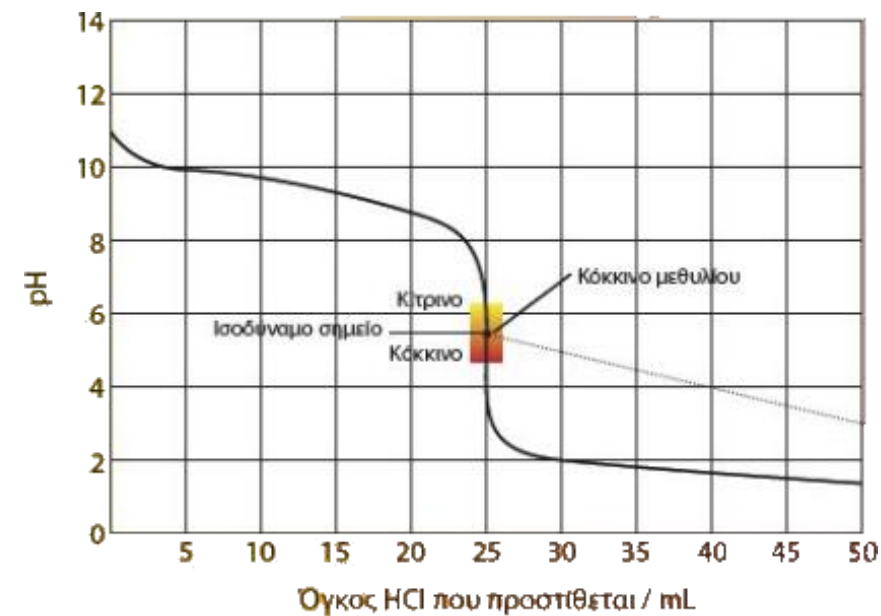




Καμπύλη ογκομέτρησης
ισχυρού οξέος με ισχυρή
βάση



Καμπύλη ογκομέτρησης
ασθενούς οξέος με ισχυρή
βάση



Καμπύλη ογκομέτρησης
ασθενούς βάση με ισχυρό
οξύ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

- ❑ Οι **ογκομετρήσεις καθίζησης (ή καταβύθισης)** αποτελούν μία πολύ μικρή ομάδα ογκομετρικών αναλύσεων, **που βασίζονται σε αντιδράσεις καταβύθισης.**
- Το χαρακτηριστικό των ογκομετρήσεων καθίζησης είναι ότι κατά τη χημική αντίδραση που γίνεται **σχηματίζεται ένα δυσδιάλυτο άλας (ίζημα), δηλαδή γίνεται χημική καθίζηση.**
- Οι χημικές αντιδράσεις καθίζησης είναι ιοντικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ογκομετρικό προσδιορισμό, εφόσον υπάρχει κατάλληλος τρόπος για να προσδιορισθεί το ισοδύναμο σημείο.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

- Το τελικό σημείο των ογκομετρήσεων καθίζησης μπορεί να βρεθεί με την προσθήκη χημικών δεικτών. Τους δείκτες αυτούς μπορούμε να τους ονομάσουμε **δείκτες καθίζησης**.
- **Δείκτες καθίζησης** λέγονται οι χημικές ουσίες που δίνουν έγχρωμο ίζημα με το προστιθέμενο πρότυπο διάλυμα, το δε χρώμα του ιζήματος είναι διαφορετικό από το χρώμα του ιζήματος του προσδιοριζόμενου ιόντος.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

❑ Οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή μίας αντίδρασης καταβύθισης στην ογκομετρία είναι:

1. Η αντίδραση μεταξύ του τιτλοδότη (πρότυπου διαλύματος) και της ογκομετρούμενης ουσίας να είναι **ποσοτική**.
2. Η ισορροπία μεταξύ του ιζήματος και των ιόντων που βρίσκονται στο κορεσμένο διάλυμα να αποκαθίσταται γρήγορα, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης καταβύθισης να είναι **μεγάλη**, ιδίως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου.
3. Ο καθορισμός του τελικού σημείου της ογκομέτρησης να γίνεται με **καθορισμένο τρόπο** (π.χ. σχηματισμός έγχρωμου ιζήματος)

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

❑ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ

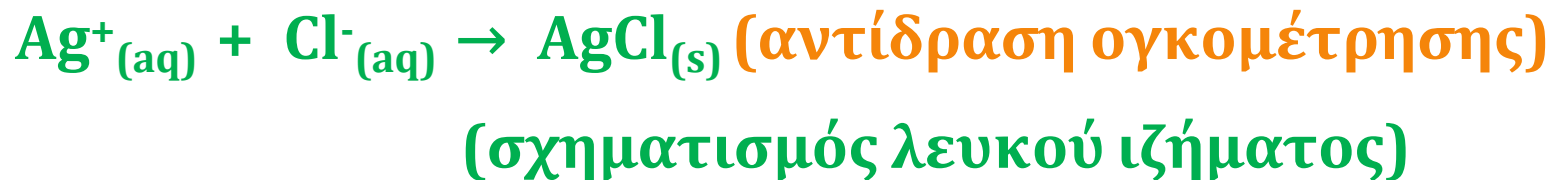
Το πιο σημαντικό αντιδραστήριο των ογκομετρήσεων καθίζησης είναι ο νιτρικός άργυρος (AgNO_3), γι' αυτό και όσες ογκομετρικές μέθοδοι χρησιμοποιούν πρότυπο διάλυμα AgNO_3 χαρακτηρίζονται ως **αργυρομετρία**.

➤ Στην αργυρομετρία προσδιορίζονται ιόντα αλογόνου π.χ. Cl^- , Br^- , I^- , με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 , αλλά και αντίστροφα μπορούμε να προσδιορίσουμε ιόντα Ag^+ με πρότυπο διάλυμα ιόντων Cl^- (οπισθοογκομέτρηση).

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

❑ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΡΙΑ

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στις περιπτώσεις αυτές είναι:



❖ Οι αργυρομετρικοί προσδιορισμοί μπορούν να διακριθούν σε άμεσους προσδιορισμούς (μέθοδος Mohr και *Fajans*) και σε έμμεσους με οπισθοογκομέτρηση (μέθοδος Volhard).

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

❑ Προσδιορισμός Χλωριούχων με τη Μέθοδο Mohr –

Αρχή της μεθόδου

- Ένας κλασσικός εκπρόσωπος των ογκομετρήσεων καθίζησης είναι η μέθοδος Mohr. Είναι μία πολύ παλιά και κλασσική ογκομετρική μέθοδος για τον προσδιορισμό των χλωριούχων (Cl^-) αλάτων σε διαλύματα, που έχουν pH κοντά στην ουδέτερη περιοχή.
- Στηρίζεται στην ογκομέτρηση του αγνώστου διαλύματος με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) και δείκτη καθίζησης το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4) μέχρι να σχηματισθεί κεραμέρυθρο ίζημα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

□ Προσδιορισμός Χλωριούχων με τη Μέθοδο Mohr –

Αρχή της μεθόδου

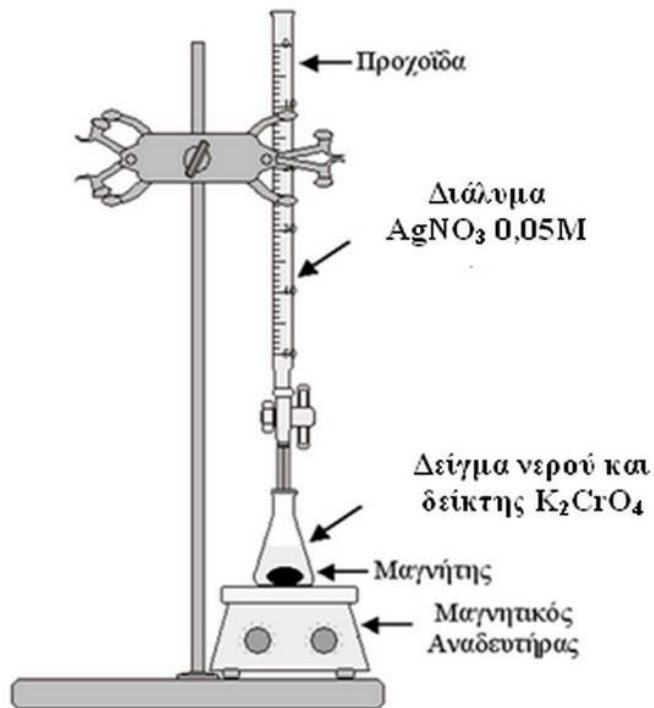
- Η Μέθοδος βασίζεται στην κλασματική καταβύθιση των χλωριούχων υπό μορφή AgCl σε διάλυμα που περιέχει χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), τα οποία δρουν ως δείκτης.
- Τα CrO_4^{2-} σχηματίζουν με την περίσσεια Ag^+ (μετά το ισοδύναμο σημείο) κεραμέρυθρο ίζημα Ag_2CrO_4

Οι αντιδράσεις που γίνονται στον προσδιορισμό είναι:



ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

□ Προσδιορισμός Χλωριούχων με τη Μέθοδο Mohr – Αρχή της μεθόδου



ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ

❑ Προσδιορισμός Χλωριούχων με τη Μέθοδο Mohr – Αρχή της μεθόδου



A

B

Γ

Δ

A: Πριν την προσθήκη του πρότυπου δ/τος AgNO_3 ο δείκτης K_2CrO_4 χρωματίζει κίτρινο το δείγμα νερού.

B: Με την προσθήκη δ/τος AgNO_3 έχουμε σχηματισμό του λευκού ιζήματος χλωριούχων Αργύρου $\text{AgCl}_{(s)}$.

Γ: Ο σχηματισμός του Ag_2CrO_4 και το δείγμα νερού αποκτά ένα ελαφρύ ερυθρό/ ροζ χρώμα.

Δ: Αν συνεχίσουμε την προσθήκη του πρότυπου δ/τος AgNO_3 και μόλις το δείγμα νερού αποκτήσει το καστανέρυθρο χρώμα του ισοδύναμου σημείου σταματάμε την τιτλοδότηση.

Γινόμενο διαλυτότητας

- Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (solubility product, K_{sp}) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη) ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμά του.



$$K_{sp} = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^x$$

- Η σταθερά K_{sp} μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη για μια ορισμένη θερμοκρασία.
- **Διαλυτότητα (s)** μιας ουσίας είναι η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και ορισμένη θερμοκρασία.
 - Γενικά ισχύει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η K_{sp} τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.
 - Όμως η διαλυτότητα s εξαρτάται εκτός από K_{sp} και από τα m και x .

Γινόμενο διαλυτότητας



- Η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας** ή απλά **γινόμενο διαλυτότητας** (K_{sp})

$$K_{sp} = [Ag^{+}]^1 [Cl^{-}]^1$$

Γινόμενο ιόντων



Το γινόμενο $[M^{a+}]^m \cdot [X^{b-}]^x$, λέγεται γινόμενο ιόντων (*I.P.*, ion product)

Αν $I.P. < K_{sp}$ Ακόρεστο διάλυμα (δεν γίνεται καταβύθιση)

Αν $I.P. = K_{sp}$ Κεκορεσμένο διάλυμα

Αν $I.P. > K_{sp}$ Υπέρκορο διάλυμα (γίνεται καταβύθιση)

Γινόμενο διαλυτότητας

Παράδειγμα.

Κατά την ανάμειξη 20.0 mL AgNO_3 , 0.0010 M και 80.0 mL NaCl , 0.0010 M θα σχηματιστεί ίζημα AgCl ; ($K_{sp}=1.8 \cdot 10^{-10}$)



$$[\text{Ag}^{+}] = \frac{[\text{Ag}^{+}]_{\text{αρχ}} * V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{τελικό}}} = \frac{0.0010 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} * 20.0 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 2.0 * 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{[\text{Cl}^{-}]_{\text{αρχ}} * V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{τελικό}}} = \frac{0.0010 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} * 80.0 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 8.0 * 10^{-4} \text{M}$$

$$I. P. = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 1.6 * 10^{-7} > 1.8 * 10^{-10}$$

Άρα καθιζάνει ίζημα AgCl

Αν $I. P. < K_{sp}$ Ακόρεστο διάλυμα (δεν γίνεται καταβύθιση)

Αν $I. P. = K_{sp}$ Κεκορεσμένο διάλυμα

Αν $I. P. > K_{sp}$ Υπέρκορο διάλυμα (γίνεται καταβύθιση)

Γινόμενο διαλυτότητας

Παράδειγμα. Ιόντα CrO_4^{2-} προστίθενται σε διάλυμα που περιέχει Ba^{2+} 0.010 M, Sr^{2+} 0.0004 M και Ca^{2+} 0.010 M.

α) Ποια η σειρά καθίζησης των χρωμικών ενώσεων.

$$K_{sp}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \cdot 10^{-10}, K_{sp}(\text{SrCrO}_4) = 3.6 \cdot 10^{-5}, K_{sp}(\text{CaCrO}_4) = 7.1 \cdot 10^{-4}$$

Για να πέσει ίζημα BaCrO_4 θα πρέπει:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq 1.2 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{1.2 \cdot 10^{-10}}{0.010} = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Για να πέσει ίζημα SrCrO_4 θα πρέπει:

$$[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq 3.6 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{3.6 \cdot 10^{-5}}{0.0004} = 9.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Για να πέσει ίζημα CaCrO_4 θα πρέπει:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq 7.1 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{7.1 \cdot 10^{-4}}{0.010} = 7.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Άρα πρώτα θα καθιζάνει BaCrO_4 , μετά CaCrO_4 και τέλος SrCrO_4

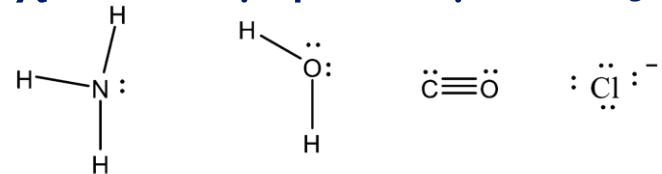
ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

- **Σύμπλοκο** είναι ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων το οποίο αποτελείται από ένα **κεντρικό άτομο**, συνήθως μεταλλικό ιόν, το οποίο ενώνεται με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων (**υποκαταστάτες**).

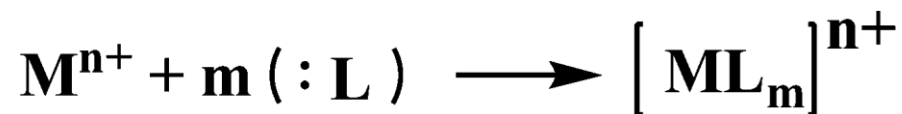
- Τα σύμπλοκα μπορεί να είναι κατιόντα, ανιόντα ή ουδέτερες ενώσεις



- Μια ουσία για να δράσει ως υποκαταστάτης πρέπει σε ελεύθερη κατάσταση να διαθέτει ένα τουλάχιστον μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

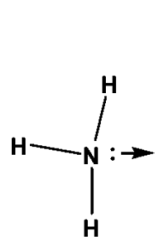


- Ο υποκαταστάτης (:L) προσφέρει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο Mn^+ και σχηματίζεται δοτικός ομοιοπολικός δεσμός.

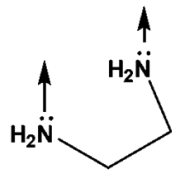


ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

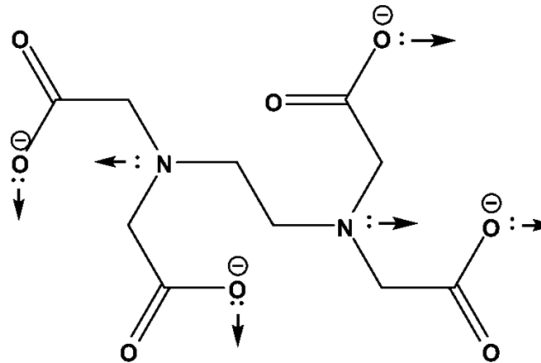
- Όταν ένας υποκαταστάτης συνδέεται με το κεντρικό άτομο με ένα δεσμό (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης) λέγεται **μονοσχιδής**.
- Όταν καταλαμβάνει περισσότερες από μια θέσεις σύνταξης ονομάζεται **πολυσχιδής**.



αμμωνία

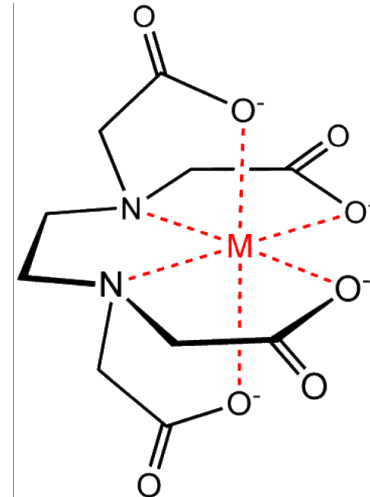


αιθυλενοδιαμίνη (en)



EDTA

- Όταν η σύνταξη πολυδοτικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό ιόν οδηγεί σε σχηματισμό δακτυλίου, το σύμπλοκο λέγεται **χηλικό**.



ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Η αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου πρέπει να πληροί ορισμένους όρους:

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

ΜΕΤΑΛΛΟΧΡΩΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

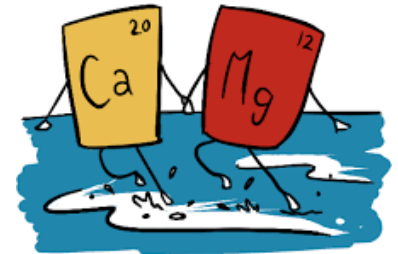
Αυτοί οι δείκτες είναι οργανικές ενώσεις, που σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα με τα μεταλλοϊόντα, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- ❑ Το νερό λέγεται ότι είναι "σκληρό" όταν περιέχει ιόντα Ca^{2+} & Mg^{2+} .



Το σύνολο των αλάτων που είναι διαλυμένα στο νερό αποτελεί αυτό που ονομάζουμε **ολική σκληρότητα** του νερού.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- Η **ολική σκληρότητα** του νερού αποτελεί το άθροισμα της μόνιμης & της παροδικής σκληρότητας.

$$\text{Ολική σκληρότητα} = \text{Παροδική} + \text{Μόνιμη}$$

- **Μόνιμη** ονομάζεται η σκληρότητα που οφείλεται στα θειϊκά, χλωριούχα και νιτρικά ($\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^-) άλατα.



- **Παροδική** ονομάζεται η σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) άλατα, τα οποία κατά τη θέρμανση του νερού μετατρέπονται σε ανθρακικά, καθιζάνουν και απομακρύνονται έτσι από το διάλυμα.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- ❑ Η «**σκληρότητα**» του νερού γίνεται απευθείας αντιληπτή με διάφορους τρόπους:
- Από μια "γλοιώδη" αίσθηση στο νερό, όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα.
- Από την ελάττωση ή την απουσία αφρού κατά τη χρήση των απορρυπαντικών.
- Από το σχηματισμό αποθέσεων στους σωλήνες, στις αποχετεύσεις και στους βραστήρες νερού.
- Από τη δημιουργία λευκού ιζήματος κατά το βρασμό του νερού.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

❑ Μονάδες Σκληρότητας Νερού

- 1 Γερμανικός βαθμός, $1^{\circ}\text{d} = 1 \text{ mg CaO} / 100 \text{ mL H}_2\text{O}$
- 1 Γαλλικός βαθμός, $1^{\circ}\text{f} = 1 \text{ mg CaCO}_3 / 100 \text{ mL H}_2\text{O}$
- 1 Αμερικανικός βαθμός, $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg CaCO}_3 / 1 \text{ L H}_2\text{O}$

Κλίμακα σκληρότητας νερού

- $0 - 4^{\circ}\text{d}$ ή $0 - 70 \text{ ppm} \Rightarrow$ πολύ μαλακό
- $4 - 8^{\circ}\text{d}$ ή $70 - 150 \text{ ppm} \Rightarrow$ μαλακό
- $8 - 18^{\circ}\text{d}$ ή $150 - 320 \text{ ppm} \Rightarrow$ μέτρια σκληρό
- $18 - 30^{\circ}\text{d}$ ή $320 - 550 \text{ ppm} \Rightarrow$ σκληρό
- $> 30^{\circ}\text{d}$ ή $> 550 \text{ ppm} \Rightarrow$ πολύ σκληρό

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

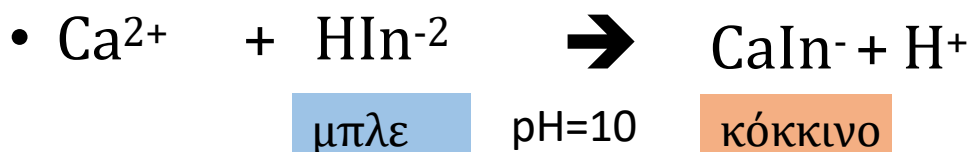
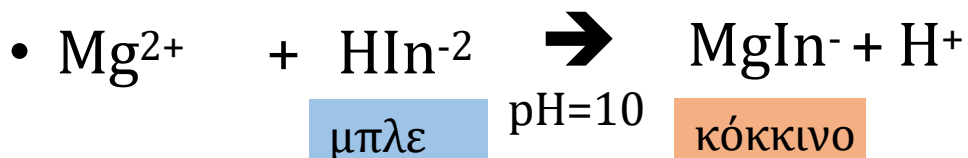
❑ Αρχή Μεθόδου

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι σε διάλυμα δείκτη E.B.T., εφόσον υπάρχουν ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα ιόντα αυτά συμπλέκονται με το E.B.T. δίνοντας **κόκκινο χρώμα** στο διάλυμα. Στο ισοδύναμο σημείο, όπου το σύνολο των ιόντων αυτών έχει δεσμευθεί από E.D.T.A., εμφανίζεται το χρώμα του ελεύθερου δείκτη (**μπλε**). Άρα η χρωματική μεταβολή είναι από **κόκκινο** σε **μπλε**.

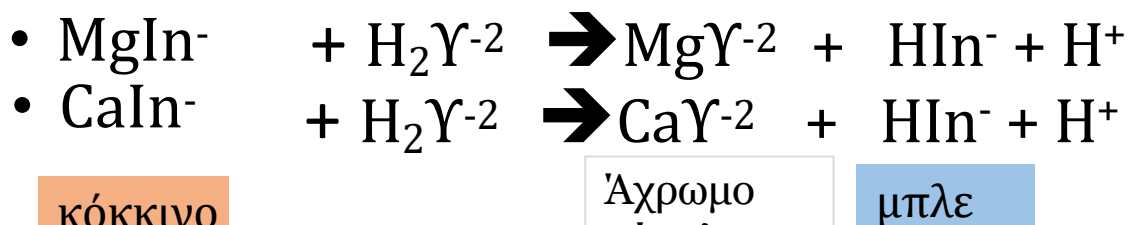
- ❖ Το E.D.T.A. συμπλέκεται, ανεξάρτητα από το μέταλλο, με αναλογία 1:1. Δηλαδή 1 mol E.D.T.A. δεσμεύει 1 mol ιόντος μετάλλου.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

❑ Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

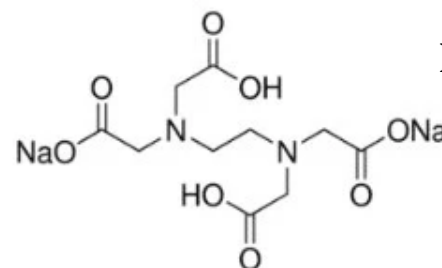
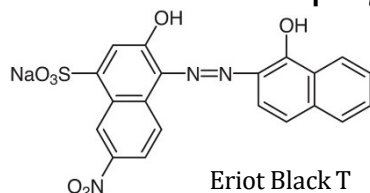


Αντιδράσεις
ιόντων Ca και Mg
με τον δείκτη
Eriol Black T και
σχηματισμός
κόκκινου σύμπλοκου



Αντίδραση κόκκινου
ασταθούς σύμπλοκου με το
EDTA προς σχηματισμό
άχρωμου σταθερού
σμπλοκου EDTA-Ca και
Mg και απελευθέρωση του
δείκτη Eriol Black T

HIn^{-2} : Τα ιόντα του δείκτη Eriol Black T, που έχουν χρώμα μπλε, σε $\text{pH} = 10$ και αποτελούν τον ελεύθερο μεταλλικό δείκτη.



H_2Y^{-2} : EDTANa_2

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

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

- ❖ Το E.D.T.A. συμπλέκεται, ανεξάρτητα από το μέταλλο, με αναλογία 1:1. Δηλαδή 1 mol E.D.T.A. δεσμεύει 1 mol ιόντος μετάλλου.

Υπολογίζουμε τα mol ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} που αντιδρούν με το EDTA:

$$\text{mol}_{\text{EDTA}} = M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = 0,01 \times 9,50 / 1000 = 9,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{EDTA}}$$

Εφόσον η σκληρότητα εκφράζεται σε $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$, χρησιμοποιούμε το ισοδύναμο βάρος του CaCO_3 (100 mg/mmol):

$$\text{mg}_{\text{CaCO}_3} = (9,5 \times 10^{-5} \text{ mol}) \times (100 \text{ g/mol}) = 9,5 \times 10^{-3} \text{ g} = 9,5 \text{ mg}$$

Αφού το δείγμα είναι 25,00 mL, για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση σε $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$, κάνουμε αναγωγή στο 1 L (1000 mL):

$$\text{Σκληρότητα} = 9,5 \text{ mg} / 25,00 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL/L} = 380 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$$

18 – 30 °d ή 320 - 550 ppm => σκληρό

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

- ❑ **Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:** Αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων
- ❑ **Οξείδωση:** Απώλεια ηλεκτρονίων, αύξηση του Α.Ο.
- ❑ **Αναγωγή:** Πρόσληψη ηλεκτρονίων, μείωση του Α.Ο.
- ❑ **Οξειδωτική ουσία:** Προκαλεί οξείδωση, ενώ η ίδια ανάγεται
- ❑ **Αναγωγική ουσία:** Προκαλεί αναγωγή, ενώ η ίδια οξειδώνεται



αύξηση του α.ο. του Fe = οξείδωση

Fe = αναγωγικό μέσο



ελάττωση του α.ο. του Cu = αναγωγή

Cu²⁺ = οξειδωτικό μέσο

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

- ❑ Η **οξείδωση** και η **αναγωγή** είναι διαδικασίες που γίνονται πάντα **ταυτόχρονα**. Καμία ουσία δεν οξειδώνεται αν δεν υπάρχει άλλη στο περιβάλλον της να αναχθεί.
- ❑ Τα μόρια των αντιδραστηρίων που οξειδώνονται και ανάγονται σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι τόσα, ώστε όσα ηλεκτρόνια αποβάλλονται από τα μόρια της ουσίας που οξειδώνεται, να προσλαμβάνονται από τα μόρια της ουσίας που ανάγεται.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Προσδιορισμός Fe^{2+} (μαγγανιομετρία) - Αρχή της μεθόδου

Ο δισθενής σίδηρος προσδιορίζεται τιτλομετρικά με KMnO_4 σε όξινο, με θειικό οξύ περιβάλλον, σύμφωνα με την αντίδραση:



Προσδιορισμός Cu^{2+} (ιωδομετρία έμμεση) - Αρχή της μεθόδου

Τα ιόντα του δισθενούς χαλκού που υπάρχουν σε ένα υγρό δείγμα ανάγονται προς ιόντα μονοσθενούς χαλκού με την επίδραση ιωδιούχων ιόντων σε όξινο, με οξικό οξύ περιβάλλον, και ταυτόχρονα σχηματίζεται ελεύθερο ιώδιο. Τέλος το ιώδιο ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα θειοθεικών σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Για δείκτης χρησιμοποιείται άμυλο, που σχηματίζει μπλε σύμπλοκο με I_2 και αποχρωματίζεται στο τελικό σημείο.

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

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

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

❖ Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης περιλαμβάνουν:

A) το **στάδιο διαχωρισμού** κατά το οποίο γίνεται η καταβύθιση του συστατικού με μια ποσοτική αντίδραση που οδηγεί σε προϊόν μικρής διαλυτότητας και

B) το **στάδιο της μέτρησης** κατά το οποίο γίνεται η ζύγιση του βάρους του προϊόντος που καταβυθίστηκε (ή κάποιου άλλου μεγαλύτερης σταθερότητας, στο οποίο αυτό μπορεί να μετατραπεί ύστερα από επεξεργασία) και από το οποίο μπορεί να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του προσδιοριζόμενου συστατικού.

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- ❖ Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα ίζημα για να χρησιμοποιηθεί στη σταθμική ανάλυση είναι:
1. Να είναι πολύ δυσδιάλυτο, ώστε η ποσότητα η οποία παραμένει στο διάλυμα να είναι αμελητέα.
 2. Η καταβύθιση του πρέπει να είναι ποσοτική.
 3. Να διηθείται και να εκπλύνεται εύκολα.
 4. Να είναι σταθερό και να έχει καθορισμένη σύσταση, ώστε να γίνονται εύκολα οι απαιτούμενοι υπολογισμοί.
 5. Το αντιδραστήριο καταβύθισης πρέπει να μην αντιδρά με άλλα συνυπάρχοντα στοιχεία, δηλαδή να είναι όσο το δυνατόν πιο εκλεκτικό ή εξειδικευμένο για το προσδιοριζόμενο συστατικό, ώστε να μην απαιτούνται επίμονοι και χρονοβόροι διαχωρισμοί από παρεμποδίζουσες ουσίες.

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- ❖ Τα σπουδαιότερα στάδια μιας σταθμικής αναλύσεως είναι:
 1. Δειγματοληψία (λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος), ξήρανση εφόσον χρειάζεται, και ζύγιση με ακρίβεια μιας ποσότητας δείγματος.
 2. Διαλυτοποίηση του δείγματος που ζυγίσθηκε
 3. Ρύθμιση των συνθηκών, π.χ. pH, μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως, δέσμευση παρεμποδιζόντων ιόντων με προσθήκη καλυπτικών αντιδραστηρίων
 4. Προσθήκη αντιδραστηρίου καταβυθίσης και σχηματισμός ιζήματος. Αυτό είναι το σημαντικότερο στάδιο της πορείας και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή από τον αναλυτή
 5. Διήθηση του ιζήματος
 6. Έκπλυση του ιζήματος
 7. Ξήρανση του ιζήματος για απομάκρυνση της υγρασίας και ενδεχομένως πύρωση αυτού, για να μετατραπεί σε κατάλληλο προς ζύγιση προϊόν, το οποίο τελικά ζυγίζεται
 8. Υπολογισμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του δείγματος σε κάποιο συστατικό

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

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

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

όπου, I και Δ είναι τα βάρη σε γραμμάρια της τελικά ζυγιζόμενης ουσίας B (δηλαδή του ιζήματος ή του προϊόντος μετατροπής του) και του δείγματος, αντίστοιχα, ενώ Σ είναι ο συντελεστής μετατροπής του B σε A , δηλαδή ο αριθμός επί τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιασθεί το βάρος I , για να ληφθεί το αντίστοιχο βάρος του προσδιοριζόμενου συστατικού A .

Ο συντελεστής μετατροπής, Σ , υπολογίζεται από τη σχέση:

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

όπου, α και β είναι οι συντελεστές των A και B , αντίστοιχα, στην εξίσωση που παρέχει τη στοιχειομετρική σχέση μεταξύ των ουσιών A και B . Δηλαδή ο συντελεστής μετατροπής του B προς το A ισούται αριθμητικά με το βάρος της ουσίας A σε γραμμάρια, που αντιστοιχεί σε ένα γραμμάριο της ουσίας B .

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Παράδειγμα

Στο σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου με τη μορφή τριοξειδίου του σιδήρου, Fe_2O_3 , ο συντελεστής μετατροπής ισούται με

$$\Sigma = \frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3} \quad \Rightarrow \quad \Sigma = \frac{2 \times 55,847}{159,692}$$

A_{rFe}

$M_{rFe_2O_3}$

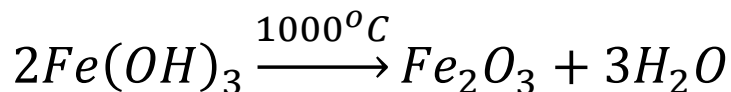
ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Άσκηση

Δείγμα που περιέχει ιόντα Fe^{3+} ζυγίζεται και η μάζα του βρίσκεται 112,32g. Το δείγμα διαλύεται σε δ. HCl και προστίθεται δ. NH_4OH μέχρι να σχηματιστεί ίζημα $Fe(OH)_3$. Το διάλυμα διηθείται και εκπλύνεται για απομάκρυνση αλάτων. Ο ηθμός πυρώνεται σε κάμινο στους 800-1000°C και το $Fe(OH)_3$ μετατρέπεται σε Fe_2O_3 , αποβάλλοντας νερό. Το υπόλειμμα ψύχεται σε ξηραντήρα, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό και η μάζα του βρίσκεται 24,087g. Να υπολογίσετε πόσο % Fe περιείχε το δείγμα.

Απάντηση

Η αντίδραση της διάσπασης του $Fe(OH)_3$ είναι:



Το ποσοστό % του Fe είναι: $\%A = \frac{I \cdot \Sigma \cdot 100}{\Delta}$, $\Sigma = \frac{\alpha \cdot \text{μοριακό βάρος ουσίας } A}{\beta \cdot \text{μοριακό βάρος ουσίας } B}$

$$\%Fe = \left(\frac{g_{Fe_2O_3}}{g_{\text{δειγματος}}} \right) \cdot \frac{2 \cdot A_{rFe} \cdot 100}{M_{rFe_2O_3}} = \left(\frac{24,087}{112,32} \right) \cdot \frac{2 \cdot 55,85 \cdot 100}{159,69} = 15,00\%$$

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

❑ Πλεονεκτήματα

- Ικανοποιητική ακρίβεια (αυτό οφείλεται στη δυνατότητα του αναλυτικού ζυγού να προσδιορίζει μάζα, σε g, με ακρίβεια 5 δεκαδικών ψηφίων)
- Σχετικά καλή επαναληψιμότητα (συμφωνία μεταξύ πειραματικών τιμών)
- Καλή ευαισθησία σε ορισμένες περιπτώσεις
- Είναι απόλυτη μέθοδος (βασίζεται στη ζύγιση), οπότε δεν χρειάζεται βαθμονόμηση ή αναφορά σε πρότυπα διαλύματα.
- Χαμηλό κόστος εργαστηριακού εξοπλισμού

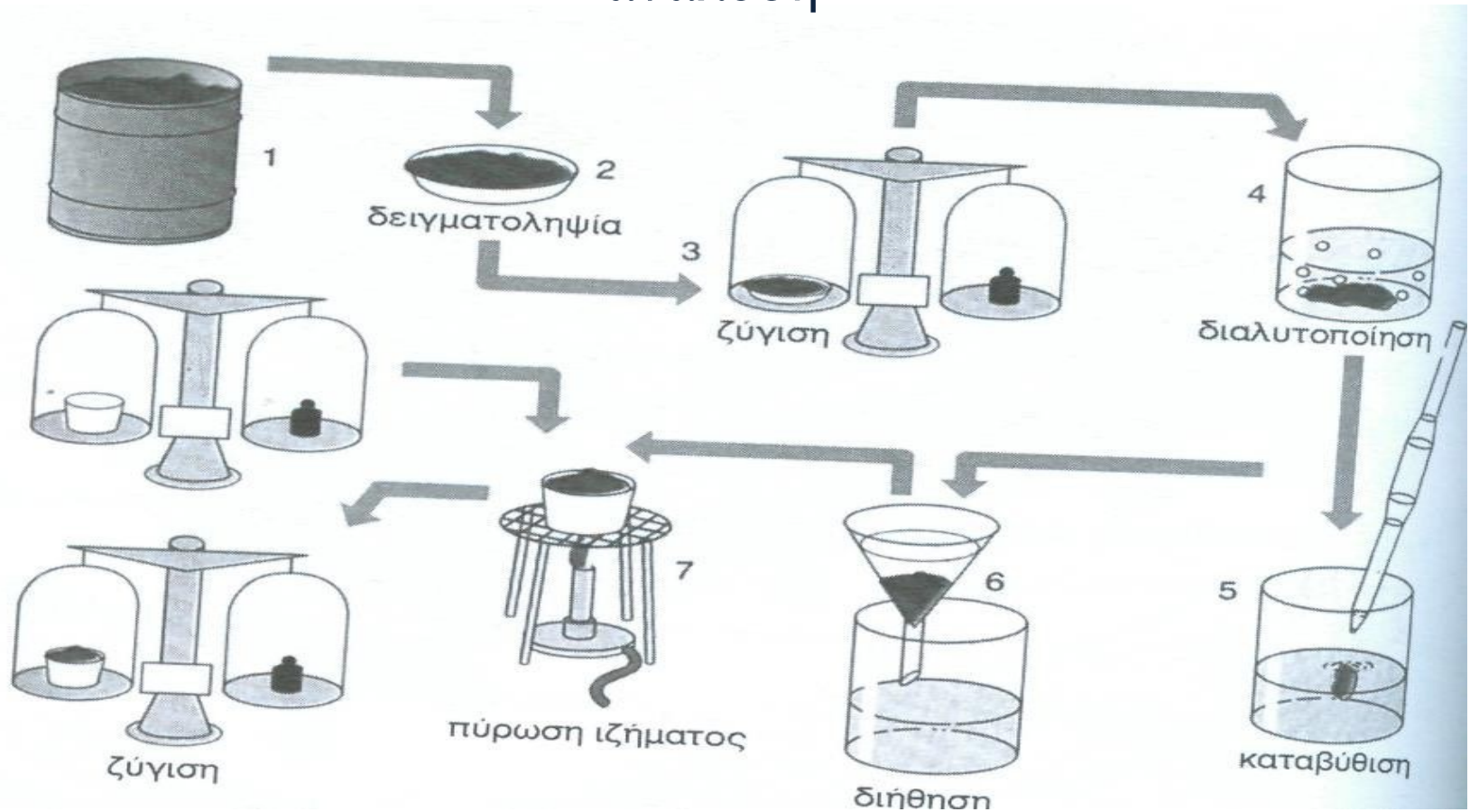
ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

❑ Μειονεκτήματα

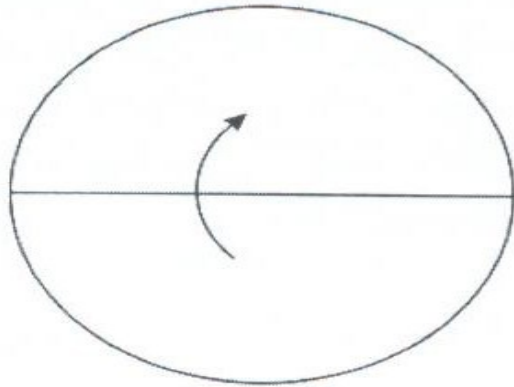
- Απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες δείγματος
- Περιορισμένη εκλεκτικότητα. Γι' αυτόν το λόγο σε ορισμένες περιπτώσεις, προηγείται διαχωρισμός πριν την ανάλυση.
- Δεν μπορεί να αυτοματοποιηθεί με αποτέλεσμα ο χρόνος ανάλυσης να είναι μεγάλος.
- Καταστροφική για το δείγμα

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

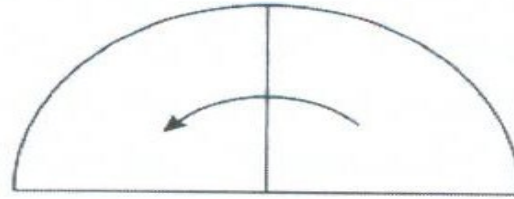
Σχηματική απεικόνιση βασικών σταδίων στη σταθμική ανάλυση



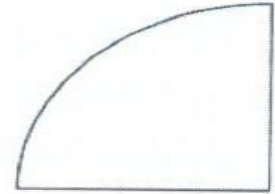
ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



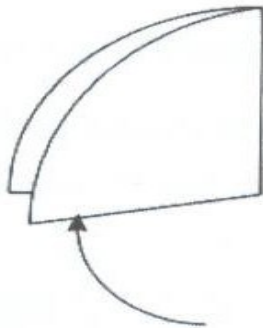
α.



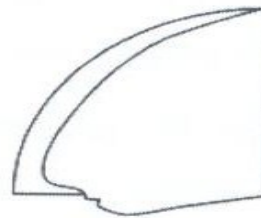
β.



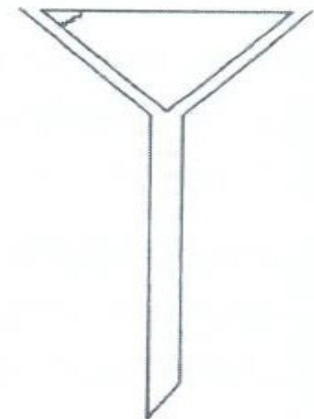
γ.



δ.

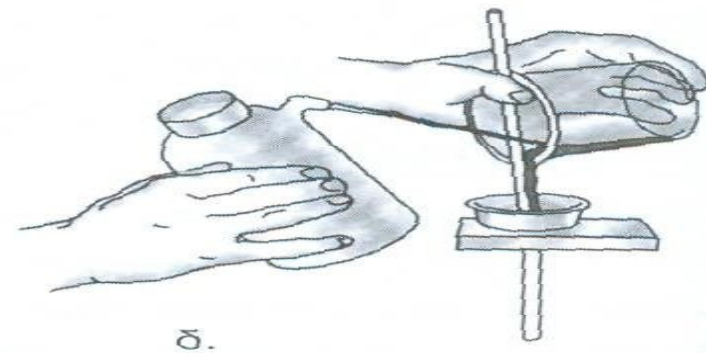
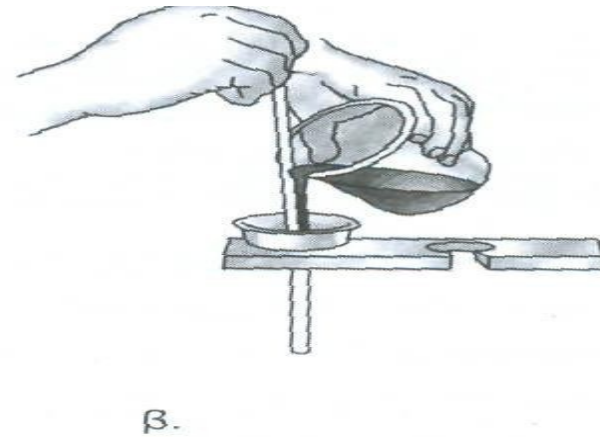
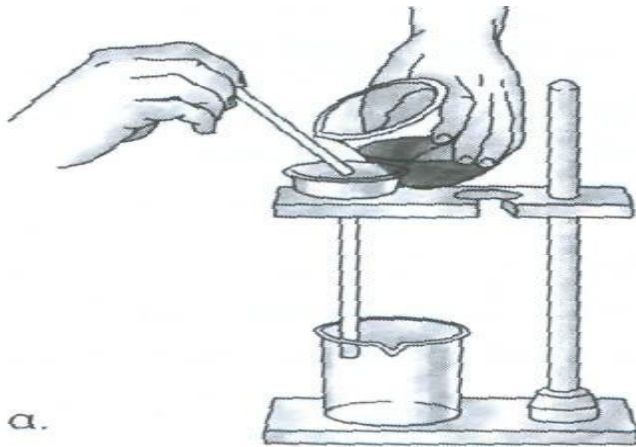


ε.

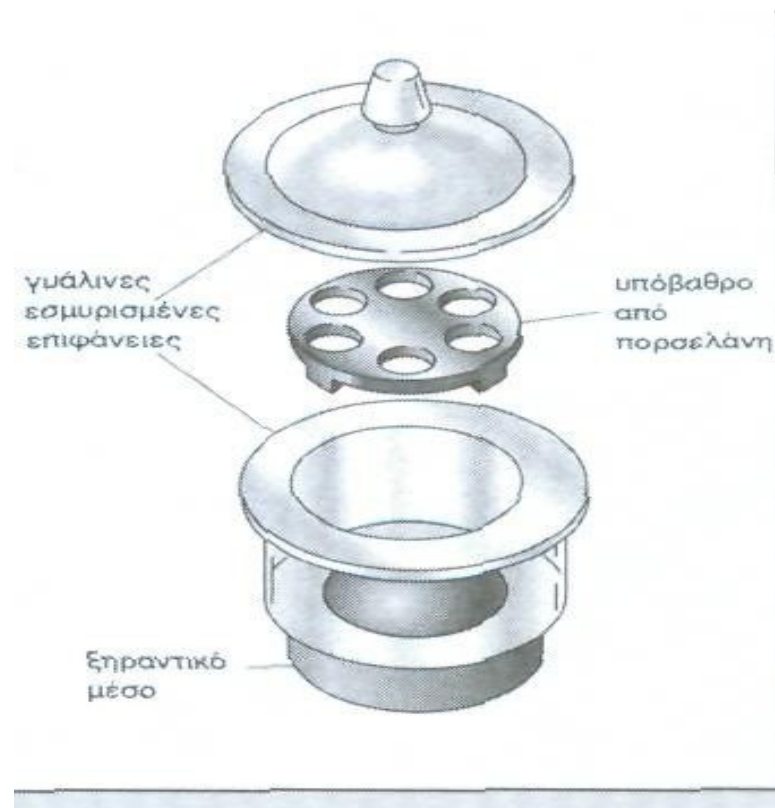
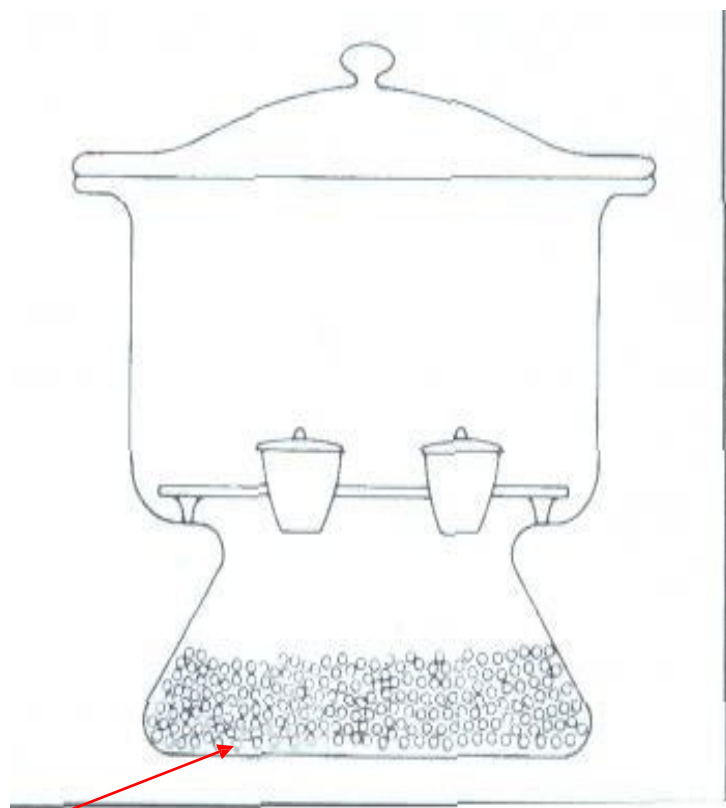


στ.

ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ξηραντικά μέσα : MgClO_4 , CaCl_2 , Al_2O_3 , SiO_2

Βιβλιογραφία

- ✓ D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Θεμελιώδεις Αρχές Αναλυτικής Χημείας, 8η Έκδοση, Εκδ. Κωσταράκη, 2018
- ✓ H.C. Daniel, L.A. Charles, Αναλυτική Χημεία, Εκδ. BROKEN, 2021
- ✓ Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, Kevin A. Schug, Αναλυτική Χημεία, Odysseus Publishing Ltd, 2019
- ✓ Ευσταθίου, Κ.Η., Χατζηιωάννου, Θ.Π., Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως, Αθήνα, 2004
- ✓ Χατζηιωάννου, Θ.Π., Καλοκαιρινός, Κ.Α., Τιμοθέου-Ποταμιά Μ., Ποσοτική Ανάλυση, Αθήνα, 2016
- ✓ Αλυγιζάκης, Ν., (2021) Αναλυτική Χημεία, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- ✓ Αρβανίτη, Ο., (2018) Ενόργανη Ανάλυση Τροφίμων, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Ιόνιο Πανεπιστήμιο
- ✓ Αρβανίτη, Ο., (2020) Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- ✓ Βλεσσίδης Α., (2013) Αναλυτική Χημεία II, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- ✓ Κόκκινος, Χ., (2019) Αναλυτική Χημεία, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- ✓ Κωστάκης, Μ., (2022) Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών