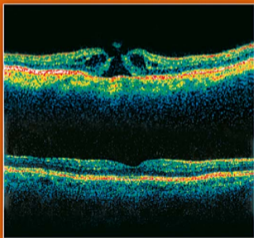


Δημήτριος Γ. Θεμελής

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



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

ISBN 960-431-???-?

© Copyright: Δ. Γ. Θεμελής, Σεπτέμβριος 2007, Θεσσαλονίκη.

Εξώφυλλο: *Uncured and cured «macular hole»*. Courtesy: Assistant Professor's Dr. Periklis Bra-
zitikos, MD., Eye Institute, Thessaloniki, Greece.

Απαγορεύεται η μερική ή η ολική ανατύπωση του παρόντος και η με οποιοδήποτε
τρόπο αναπαραγωγή του, καθώς επίσης και η φωτοτύπιση τμήματος ή ολόκληρου του
βιβλίου, χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα.



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 23920 72.222, Fax: 23920 72.229
e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305
e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

*Στη σύζυγό μου,
Φιλομένη Σαρίδου - Θεμελή
και
Στη μητέρα μου
Όλγα Θεμελή*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 2ΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

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

Ο στόχος του βιβλίου αυτού είναι να δώσει στους φοιτητές τη δυνατότητα να αποκτήσουν ένα πολύ καλό υπόβαθρο εκείνων των βασικών αρχών της χημείας που πρωτίστως ενδιαφέρουν την Αναλυτική Χημεία. 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. Τέλος γίνεται προσπάθεια να διδαχτούν οι φοιτητές εκείνες τις εργαστηριακές δεξιότητες, οι οποίες θα τους εφοδιάσουν με αυτοπεποίθηση και ικανότητες, ώστε να λαμβάνουν αναλυτικά πειραματικά δεδομένα υψηλής πιστότητας.

Στη δεύτερη έκδοση του βιβλίου, διατηρήθηκαν οι τίτλοι των κεφαλαίων, αλλά το βιβλίο ξαναγράφηκε ουσιαστικά από την αρχή.

Εκτός από τη διόρθωση των τυπογραφικών και αριθμητικών λαθών, έγινε εκτεταμένη αναδόμηση και επανόρθωση αβλεψιών όλων των κεφαλαίων του βιβλίου. Έννοιες παρωχημένες απαλείφθηκαν και όλα τα κεφάλαια εμπλουτίστηκαν με τις πλέον σύγχρονες σημερινές απόψεις που αφορούν τις βασικές αρχές της Αναλυτικής Χημείας.

Θεωρώ 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 παραθέεται αφενός ένας μεγάλος αριθμός ερωτήσεων, που έλειπαν από την πρώτη έκδοση, και αφετέρου εμπλουτίζεται ο αριθμός των άλυτων προβλημάτων των κεφαλαίων αυτών. Οι απαντήσεις των ερωτήσεων και η μελέτη μεγάλου αριθμού προσεκτικώς επιλεγμένων λυμένων και άλυτων προβλημάτων αποτελούν ένα από τα κυριότερα παιδαγωγικά εργαλεία κατανόησης των εννοιών που έχουν διδαχτεί.

Απότερος σκοπός της αποχτηθείσης γνώσης είναι η εφαρμογή της στην επίλυση πραγματικών αναλυτικών προβλημάτων.

Για την απόκτηση εργαστηριακών δεξιοτήτων που αφορούν τις έννοιες των κεφαλαίων 1-8, στο κεφάλαιο 12 παραθέτονται 14 προσεκτικώς επιλεγμένες εργαστηριακές ασκήσεις. 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.

Ένα βιβλίο αυτής της έκτασης και της πολυσυνθετότητας είναι το αποτέλεσμα της συνεργασίας πολλών επιστημόνων. Έτσι, εκτός των πολλών συναδέλφων του Τμήματος Χημείας του ΑΠΘ, που αναφέρθηκαν στην πρώτη έκδοση θα πρέπει να αναφερθεί, στη θέση αυτή, η συνεισφορά της συναδέλφου κ. Πηνελόπης Νικολαΐδου, χημικού, για τις εύστοχες υποδείξεις της σε πολλά από τα θιγόμενα θέματα του βιβλίου.

Για μια άλλη φορά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου κ. Φιλομένη Μ. Σαρίδου-Θεμελή, για την πολύπλευρη βοήθειά της στην ολοκλήρωση του πονήματος αυτού.

Τις εκδόσεις Π. Ζήτη & ΣΙΑ Ο.Ε. ευχαριστώ θερμά για την προσεκτική εργασία και την αρτιότητα της έκδοσης.

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 2007

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό αποτελεί ένα σύγχρονο εγχειρίδιο, το οποίο πρωταρχικώς σχεδιάστηκε προκειμένου να καλυφτεί το περιεχόμενο του μαθήματος «*Αρχές Αναλυτικής Χημείας*», που διδάσκεται στους φοιτητές του Τμήματος Χημείας, κατά το πρώτο εξάμηνο, σύμφωνα με το νέο πρόγραμμα προπτυχιακών σπουδών του Τμήματος Χημείας. Η παρούσα έκδοση απευθύνεται επίσης και στους προπτυχιακούς φοιτητές του πρώτου εξαμήνου του Τμήματος Φαρμακευτικής. Τέλος το βιβλίο απευθύνεται και σε επιστήμονες άλλων συγγενών κλάδων με την Αναλυτική Χημεία και σε οποιονδήποτε ασχολείται με τη χημική ανάλυση.

Γράφοντας το βιβλίο αυτό, είχα ως στόχο να δώσω στους φοιτητές τη δυνατότητα να αποκτήσουν ένα ισχυρό και στέρεο υπόβαθρο των «*Βασικών Αρχών της Αναλυτικής Χημείας*», που είναι ιδιαίτερος σημαντικές γι' αυτήν. 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 μου σκοπός είναι διπλός: αφενός να δώσω στους φοιτητές ένα κυριολεκτικά σύγχρονο βιβλίο, που να διαβάζεται εύκολα, ευχάριστα και να είναι ευκόλως κατανητό και αφετέρου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθόλη τη διάρκεια των σπουδών τους. Θα θεωρήσω 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.

Η παρουσιαζόμενη ύλη των «*Βασικών Αρχών της 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 οξειοβασικές και ιδιαίτερος 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 μοριακή 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 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 νερού και των ιόντων του, των ιζημάτων, των σύμπλοκων ιόντων και τέλος των οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

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).

Τέλος στο κεφάλαιο 12 παρέχεται ένας ικανοποιητικός αριθμός προσεκτικώς επιλεγμένων πειραματικών ασκήσεων που αφορούν τη θεματολογία των θεωρητικών κεφαλαίων 1-8, ώστε να γίνουν πιο κατανοητές οι έννοιες των κεφαλαίων αυτών.

Για την εξοικείωση των φοιτητών στον τρόπο προσέγγισης και επίλυσης κάθε προβλήματος, δίνεται στο τέλος κάθε κεφαλαίου ένας ικανοποιητικός αριθμός λυμένων και άλυτων προβλημάτων.

Στο τέλος του βιβλίου δίνονται εκτεταμένα παραρτήματα, όπως: 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 διαμέ-

τρων διάφορων εφυδατωμένων ιόντων και διάφορων σταθερών (διάστασης ασθενών οξέων και βάσεων, γινομένου διαλυτότητας, αστάθειας σύμπλοκων ιόντων, πρότυπων και τυπικών δυναμικών αναγωγής), που είναι απαραίτητοι για την επίλυση των διάφορων προβλημάτων· απαντήσεις άλυτων προβλημάτων. Τέλος παραθέτονται ευρετήρια συμβόλων και ξενόγλωσσων όρων, επιπροσθέτως του ευρετηρίου ελληνικών όρων.

Ακολούθησα σε όλο το βιβλίο της πρόσφατες προτάσεις της IUPAC, όσον αφορά την ονομασία των διάφορων φυσικών μεγεθών της Αναλυτικής Χημείας, και χρησιμοποίησα 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 1 L ορίστηκε ως ίσο με 1 dm^3 . Ομοίως ως υποπολλαπλάσια μονάδα όγκου για τα υγρά διαλύματα χρησιμοποίησα τον όρο χιλιοστόλιτρο, mL, αντί του κυβικού εκατοστόμετρου, cm^3 , το οποίο χρησιμοποίησα ως μονάδα όγκου των αερίων σωμάτων ενός χημικού συστήματος.

Πιστεύω ότι η συγγραφή ενός πανεπιστημιακού βιβλίου είναι μια διαδικασία η οποία απαιτεί τη συνεργασία πολλών επιστημόνων. Θα ήθελα, λοιπόν, από τη θέση αυτή, να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν, με πολλούς τρόπους, στο τελείωμα αυτού του βιβλίου. Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ, για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχα μαζί τους και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ειδικά: Τους καθηγητές κ.κ. Χρήστο Τσιάμη, Κωνσταντίνο Τσίπη και Δημήτριο Κεσίσογλου της Ανόργανης Χημείας, για θέματα *χημείας ενώσεων συναρμογής*. Τους καθηγητές κ.κ. Γεώργιο Παπαναστασίου και Μιχαήλ Παγίτσα της Φυσικής Χημείας, για θέματα *συμπεριφοράς των ισχυρών ηλεκτρολυτών*, με έμφαση στην έννοια της *ενεργότητας*. Την καθηγήτρια κ. Δήμητρα Σαζού και τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κοκκινίδη της Φυσικής Χημείας, καθώς επίσης τον καθηγητή κ. Αναστάσιο Βουλγαρόπουλο, την επίκουρη καθηγήτρια κ. Στυλιανή Γηρούση και τον επίκουρο καθηγητή κ. Αναστάσιο Οικονόμου της Αναλυτικής Χημείας, για *ηλεκτροχημικά θέματα και ισορροπιών σε οξειδοαναγωγικά συστήματα*. Τους αναπληρωτές καθηγητές κ.κ. Γεώργιο Ριτζούλη και Αχιλλέα Παπουτσή της Φυσικής Χημείας, για θέματα *χημικής κινητικής*. Επίσης τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Ζαχαριάδη της Αναλυτικής Χημείας και την κ. Ελευθερία Ντανούρα, Χημικό, για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχα μαζί τους για πολλά από τα θιγόμενα θέματα του βιβλίου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου κ. Φιλομένη Μ. Σαρίδου-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. για την προσεκτική εργασία, την προσοχή στη λεπτομέρεια και την αριότητα της έκδοσης.

Το βιβλίο αυτό ενδέχεται να περιέχει ατέλειες ή και τυπογραφικές αβλεψίες. Για το λόγο αυτό κάθε καλόπιστη κριτική, σχόλιο, υπόδειξη και επισημάνσεις θα ήταν δεκτές και χρήσιμες για τη βελτίωση της ποιότητας της έκδοσης.

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Γ. ΘΕΜΕΛΗΣ

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 2ης ΕΚΔΟΣΗΣ	vii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	ix

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Περιεχόμενο Αναλυτικής Χημείας	1
1.2. Τεχνικές χημικής ανάλυσης	1
1.3. Εφαρμογές Αναλυτικής Χημείας	2
1.4. Βασικές αρχές Αναλυτικής Χημείας	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

2.1. Χημικές αντιδράσεις	5
2.1.1. Αριθμός φορτίου	6
2.2. Χημικές εξισώσεις	6
2.2.1. Στοιχειομετρία	8
2.3. Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων	8
2.3.1. Οξεοβασικές αντιδράσεις	8
2.3.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	9
2.3.3. Αυτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	18
2.4. Οξειδοαναγωγικά συστήματα	18
2.4.1. Απλά οξειδοαναγωγικά συστήματα	20
2.4.2. Συνδυασμός οξειδοαναγωγικών και οξεοβασικών συστημάτων	20
2.5. Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα	21
2.5.1. Κυριότερα οξειδωτικά μέσα	22
2.5.2. Κυριότερα αναγωγικά μέσα	26
2.6. Ισοστάθμιση χημικών εξισώσεων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	29
2.6.1. Μέθοδος αριθμού οξείδωσης	29

2.6.2. Μέθοδος ημιαντιδράσεων	33
2.6.3. Αλγεβρική μέθοδος	38
Ερωτήσεις	39
Άλυτα προβλήματα	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΟΥΣΙΩΝ. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

3.1. Διαλύματα. Διαλυτότητα ουσιών	47
3.2. Συγκέντρωση διαλυμάτων	48
3.2.1. Ορισμοί κλασικών φυσικών μεγεθών	49
3.2.2. Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων	51
3.3. Ενεργότητα ή αποτελεσματική συγκέντρωση	57
3.3.1. Θεωρία Debye-Hückel	58
3.3.2. Ενεργότητα, συντελεστής ενεργότητας και ιοντική ισχύς	59
3.3.3. Οριακός και επεκτεταμένος νόμος Debye - Hückel	60
3.3.4. Συμπεράσματα της θεωρίας Debye-Hückel	63
3.4. Ισοστάθμιση φορτίου ή νόμος ηλεκτρικής ουδετερότητας	63
3.5. Ισοστάθμιση μάζας	65
Ερωτήσεις	68
Λυμένα προβλήματα	69
Άλυτα προβλήματα	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1. Ταχύτητα αντίδρασης. Βασικές αρχές	83
4.1.1. Έκταση αντίδρασης	84
4.1.2. Ταχύτητα μετατροπής	85
4.1.3. Ταχύτητα αντίδρασης	85
4.1.4. Ταχύτητες κατανάλωσης και σχηματισμού	87
4.1.5. Νόμος δράσης των μαζών ή νόμος ταχύτητας	87
4.1.6. Μοριακότητα στοιχειώδους αντίδρασης	89
4.1.7. Θεωρία συγκρούσεων. Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου ή μεταβατικής κατάστασης	90

4.1.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης	95
4.2. Χημική ισορροπία	102
4.2.1. Νόμος χημικής ισορροπίας	104
4.2.2. Κατεύθυνση αυθόρμητης διεξαγωγής χημικής αντίδρασης και χημική ισορροπία	113
4.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας	116
4.2.4. Ισορροπία κατανομής μεταξύ διαλυτών που δεν αναμειγνύονται	124
Ερωτήσεις	133
Λυμένα προβλήματα	137
Άλυτα προβλήματα	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

5.1. Ηλεκτρολύτες και μη ηλεκτρολύτες	159
5.2. Βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη	160
5.3. Θεωρίες οξέων και βάσεων	161
5.3.1. Θεωρία Arrhenius	161
5.3.2. Θεωρία Brønsted - Lowry	162
5.3.3. Θεωρία Lewis	170
5.4. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	171
5.4.1. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων	172
5.4.2. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών βάσεων	173
5.4.3. Συσχέτιση σταθερών οξύτητας και βασικότητας των ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	174
5.4.4. Εξάρτηση των σταθερών οξύτητας και βασικότητας των ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων από την ιοντική ισχύ	175
5.4.5. Νόμος αραίωσης Ostwald	176
5.4.6. Ισχύς οξέων και βάσεων	179
5.4.7. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων, παρουσία ισχυρών οξέων ή αλάτων, που έχουν κοινό ιόν με τα ασθενή οξέα	180
5.4.8. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών βάσεων, παρουσία ισχυρών βάσεων ή αλάτων που έχουν κοινό ιόν με τις ασθενείς βάσεις	182
5.5. Διάσταση ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	185
5.5.1. Βαθμοί διάστασης ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	187
5.5.2. Ισχύς ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	187

5.5.3. Υπολογισμός οξύτητας ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	187
5.5.4. Κατανομή διάφορων μορφών ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	188
5.6. Διάσταση H_2O. Κλίμακα pH	190
5.6.1. Αυτοδιάσταση ή αυτοπρωτόλυση H_2O	191
5.6.2. pH, pOH και κλίμακα pH	193
5.7. Υδροόλυση	195
5.7.1. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις	196
5.7.2. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις	197
5.7.3. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις	207
5.7.4. Υδροόλυση αλάτων που προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις	210
5.8. Ρυθμιστικά διαλύματα	219
5.8.1. Υπολογισμός pH ρυθμιστικών διαλυμάτων	220
5.8.2. Μηχανισμός ρυθμιστικής δράσης ρυθμιστικών διαλυμάτων	224
5.8.3. Ρυθμιστική περιοχή και χωρητικότητα ρυθμιστικών διαλυμάτων	226
5.8.4. Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων	228
Ερωτήσεις	228
Λυμένα προβλήματα	239
Άλυτα προβλήματα	262

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

6.1. Εισαγωγή	271
6.2. Διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών. Αρχή γινομένου διαλυτότητας	272
6.2.1. Διαλυτότητα και ενδογενής διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών	274
6.2.2. Γινομένα διαλυτότητας και ιόντων	274
6.2.3. Πρότυπα γινομένα διαλυτότητας και ιόντων	276

6.2.4. Ιοντική ισχύς και σταθερά γινομένου διαλυτότητας	278
6.3. Σχέση διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας	280
6.3.1. Δυσδιάλυτοι ασθενείς ηλεκτρολύτες	281
6.3.2. Δυσδιάλυτοι ισχυροί ηλεκτρολύτες	281
6.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ισχυρού ηλεκτρολύτη	282
6.5. Κλασματική καταβύθιση	298
6.5.1. Εφαρμογές κλασματικής καταβύθισης	300
6.6. Εφαρμογές της αρχής του γινομένου διαλυτότητας. Σχηματισμός και διάλυση ιζημάτων	308
6.6.1. Σχηματισμός ιζήματος	308
6.6.2. Διάλυση ιζήματος	309
Ερωτήσεις	312
Λυμένα προβλήματα	318
Άλυτα προβλήματα	341

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

7.1. Δομή σύμπλοκων ιόντων	349
7.2. Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων	351
7.3. Φύση δεσμού σύμπλοκων ιόντων	353
7.3.1. Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου ή ηλεκτροστατική θεωρία	354
7.3.2. Θεωρία μοριακών τροχιακών	354
7.4. Διάσταση σύμπλοκων ιόντων	355
7.5. Τέλεια και ατελή σύμπλοκα ιόντα	356
7.6. Ευκίνητα και αδρανή σύμπλοκα ιόντα	357
7.7. Είδη σύμπλοκων ιόντων	358
7.8. Κλάσματα συγκέντρωσης ποσότητας διάφορων μορφών σύμπλοκων ιόντων	361
7.9. Επίδραση συμπλοκοποίησης στη διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών	362
7.10. Εφαρμογές των σύμπλοκων ιόντων στη χημική ανάλυση	365
7.10.1. Ειδικές δοκιμασίες ανίχνευσης ιόντων	365

7.10.2. Άρση παρεμποδίσεων	365
7.10.3. Διαχωρισμός με εκχύλιση	367
Ερωτήσεις	368
Λυμένα προβλήματα	372
Άλυτα προβλήματα	383

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

8.1. Εισαγωγή	389
8.2. Ηλεκτροχημικές κυψέλες	390
8.2.1. Γαλβανικές κυψέλες	391
8.3. Δυναμικά ηλεκτροδίων	398
8.3.1. Ηλεκτρόδια αναφοράς	400
8.3.2. Μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου	402
8.3.3. Πρόσημο δυναμικού ηλεκτροδίου	404
8.3.4. Σειρά πρότυπων δυναμικών ηλεκτροδίων	405
8.4. Αναλογία οξειδοαναγωγικών και πρωτολυτικών αντιδράσεων	409
8.5. Εξίσωση Nernst	410
8.6. Υπολογισμός δυναμικού γαλβανικής κυψέλης	413
8.7. Παράγοντες που επιδρούν στο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου	416
8.8. Υπολογισμός σταθερών χημικής ισορροπίας	419
8.9. Ενδεικτικά ηλεκτρόδια	420
8.9.1. Μεταλλικά ενδεικτικά ηλεκτρόδια	420
8.10. Εφαρμογές της εξίσωσης Nernst	426
Ερωτήσεις	426
Λυμένα προβλήματα	431
Άλυτα προβλήματα	445

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

9.1. Εισαγωγή	451
9.2. Κανόνες ασφάλειας εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	452

9.3. Χαρακτηρισμός και ασφαλής χειρισμός επικίνδυνων τοξικών χημικών ουσιών	456
9.4. Διάθεση χημικών αποβλήτων	459

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΒΑΣΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

10.1. Εργαστηριακά σκεύη	463
10.1.1. Σκεύη γενικής χρήσης	464
10.1.2. Σκεύη μέτρησης όγκου	474
10.1.3. Καθαρισμός, στράγγισμα και ξήρανση γυάλινων σκευών	485
10.2. Εργαστηριακές συσκευές	489
10.2.1. Συσκευές θέρμανσης	489
10.2.2. Συσκευές ξήρανσης	492
10.2.3. Συσκευές ανάδευσης	495
10.2.4. Συσκευές διήθησης	495
10.2.5. Συσκευές ζύγισης	496

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

11.1. Χημικά αντιδραστήρια	499
11.1.1. Υπερκαθαρά αντιδραστήρια	500
11.1.2. Αναλυτικώς καθαρά αντιδραστήρια	500
11.1.3. Χημικώς καθαρά αντιδραστήρια	501
11.1.4. Φαρμακευτικώς καθαρά αντιδραστήρια	501
11.1.5. Εμπορικώς ή τεχνικώς καθαρά αντιδραστήρια	501
11.2. Πρότυπα διαλύματα	501
11.3. Λειτουργικότητα εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	503
11.3.1. Τάξη και καθαριότητα εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας	504
11.3.2. Κανόνες χειρισμού χημικών αντιδραστηρίων και διαλυμάτων	505
11.3.3. Οδηγίες εκτέλεσης χημικών εργαστηριακών ασκήσεων	507

11.3.4. Ημερολόγιο εργασίας	508
11.4. Βασικές πειραματικές τεχνικές	511
11.4.1. Ξήρανση χημικών ουσιών	511
11.4.2. Ζύγιση χημικών ουσιών	512
11.4.3. Θέρμανση διαλυμάτων	517
11.4.4. Εξάτμιση διαλυμάτων	518
11.4.5. Διάλυση χημικών ουσιών	519
11.4.6. Καταβύθιση χημικών ουσιών	520
11.4.7. Διήθηση ιζημάτων	521
11.4.8. Καθαρισμός χημικών ουσιών	526

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

12.1. Εισαγωγή	529
12.2. Χρήση αναλυτικού ζυγού	530
12.3. Χρήση και έλεγχος σιφωνίου και προχοϊδας	531
12.4. Παρασκευή διαλυμάτων	533
12.4.1. Παρασκευή διαλύματος $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	534
12.4.2. Παρασκευή διαλύματος $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$	535
12.5. Εύρεση στοιχειομετρίας της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης $\text{Fe}^{3+} - \text{NH}_3\text{OH}^+$	536
12.6. Κινητική αντίδραση μεταξύ I_2 και CH_3COCH_3	538
12.7. Κατανομή Br_2 μεταξύ $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ και προσδιορισμός της ολικής σταθεράς σχηματισμού του ιόντος $[\text{Br}_3]^-$	541
12.8. Χρήση διθειζόνης ως εκλεκτικού αντιδραστηρίου εκχύλισης	545
12.9. pH, ρυθμιστική ικανότητα και χωρητικότητα του ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$	547
12.10. Προσδιορισμός διαλυτότητας, σταθεράς γινομένου διαλυτότητας και πρότυπου γινομένου διαλυτότητας του $\text{Ca}(\text{OH})_2$	549
12.11. Επίδραση HCl στη διαλυτότητα κορεσμένου διαλύματος KCl	551
12.12. Κλασματική καταβύθιση PbCO_3 και PbI_2	553
12.13. Ισορροπίες σύμπλοκων ιόντων	555
12.14. Ισχύς οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων	557

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ελληνική βιβλιογραφία	563
2. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	564
3. Κυριότερα περιοδικά της Αναλυτικής Χημείας	566

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 ΠΙΝΑΚΕΣ

Π.1. Σχετικές ατομικές μάζες των χημικών στοιχείων, βασισμένες στη σχετική ατομική μάζα του ^{12}C , $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00$	569
Π.2. Πρότυπες σταθερές οξύτητας ασθενών οξέων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	572
Π.3. Πρότυπες σταθερές βασικότητας ασθενών βάσεων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	575
Π.4. Πρότυπες σταθερές γινομένου διαλυτότητας σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	576
Π.5. Πρότυπες ολικές σταθερές αστάθειας σύμπλοκων ιόντων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	581
Π.6. Πρότυπα και τυπικά δυναμικά αναγωγής ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία 298,15 K και πίεση 10^5 Pa, με ταυτόχρονη αλφαβητική και ηλεκτροχημική σειρά	584
Π.7. Παράμετροι μεγέθους εφυδατωμένων ιόντων σε θερμοκρασία 298,15 K	591

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο 2	593
Κεφάλαιο 3	594
Κεφάλαιο 4	596
Κεφάλαιο 5	597
Κεφάλαιο 6	599
Κεφάλαιο 7	600
Κεφάλαιο 8	601

ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ

Ευρετήριο συμβόλων	605
Ευρετήριο ελληνικών όρων	611
Ευρετήριο ξενόγλωσσων όρων	641

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. 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 πρόσμειξης 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 ποιοτική ή ποσοτική χημική ανάλυση* και σε *οργανική ποιοτική ή ποσοτική χημική ανάλυση*, όταν οι ενώσεις που εξετάζονται είναι ανόργανες ή οργανικές αντιστοίχως.

1.2. 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 αποτελεί-

ται 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 *σταγονοδοκίμασιες*, η *πυροχημική*, η *φασματοσκοπία εκπομπής*, η *φλογοφωτομετρία*, ο *φθορισμός με ακτίνες X*, η *χρωματογραφία*, η *πολαρογραφία* και η *νετρονική ενεργοποίηση*.

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

1.3. Εφαρμογές Αναλυτικής Χημείας

Η Αναλυτική Χημεία παρουσιάζει τεράστια επιστημονική και πρακτική σημασία και αποτελεί έναν από τους πλέον ενδιαφέροντες κλάδους της εφαρμοσμένης χημείας για τη μελέτη των ενώσεων και των μεταβολών που παρουσιάζουν αυτές. Επίσης είναι γνωστός ο σημαντικός ρόλος της σε τομείς της επιστήμης που συνδέονται με τη χημεία, όπως: η *Ορυκτολογία*, η *Γεωλογία*, η *Φυσιολογία*, η *Μικροβιολογία*, η *Ιατρική*, η *Κλινική Χημεία*, η *Φαρμακευτική Χημεία* και η *Περιβαλλοντική Χημεία*.

Ένας ερευνητής οφείλει να χρησιμοποιεί μεθόδους της Αναλυτικής Χημείας σχεδόν σε κάθε επιστημονική έρευνα που έχει σχέση με χημικά φαινόμενα. Η σημασία 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 και, ακόμη, να ελέγχουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων, που μπορεί να είναι: φάρμακα, τρόφιμα, αγροτικά προϊόντα, λιπάσματα, χημικά ορυκτά, συνθετικά προϊόντα κτλ.

1.4. 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, οι οποίες 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 και διάθεση χημικών αποβλήτων· 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, ενώ η έννοια του φυσικού μεγέθους *ποσότητα ουσίας* αναφέρεται λεπτομερέστερα στο τρίτο κεφάλαιο (σελίδα 49).

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* συναντιώνται 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. Επίσης 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:

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

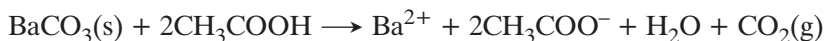
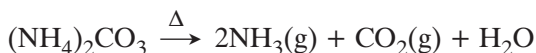
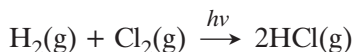
Ο αριθμός φορτίου είναι καθαρός ακέραιος αριθμός και είναι θετικός για τα κατιόντα και αρνητικός για τα ανιόντα. Για παράδειγμα, οι αριθμοί φορτίου των ιόντων Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- και SO_4^{2-} είναι $+1$, $+2$, -1 και -2 αντιστοίχως.

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 αντί-

δραση 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 άλατος 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 άλατα – 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, 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,

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

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

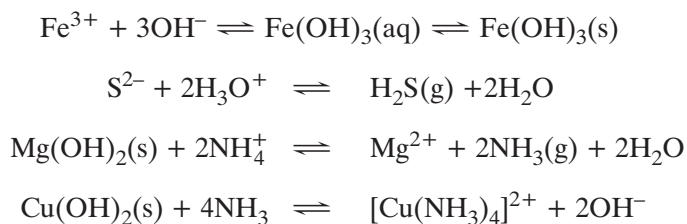
2.3. Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων

Οι χημικές αντιδράσεις ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες: τις *οξεοβασικές* και τις *οξειδοαναγωγικές*.

2.3.1. Οξεοβασικές αντιδράσεις

Στις αντιδράσεις αυτές δεν συμβαίνει μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης (*oxidation state*) ή του αριθμού οξείδωσης (*oxidation number*) ενός στοιχείου. Η έν-

νοια της οξειδωτικής κατάστασης ή του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου περιγράφεται αμέσως παρακάτω (σελίδα 10). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όλες οι χημικές αντιδράσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (π.χ. εξουδετερώσεις, καταβυθίσεις δυσδιάλυτων αλάτων, υδρολύσεις ιόντων κτλ.). Οι οξεοβασικές αντιδράσεις γίνονται εξαιτίας της απομάκρυνσης ενός ή περισσότερων από τα προϊόντα από τον κύκλο της αντίδρασης, με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετατοπίζεται δεξιά. Η απομάκρυνση ενός προϊόντος μπορεί να γίνει με σχηματισμό ιζήματος, αερίου ή ελάχιστα διασπώμενης ένωσης:

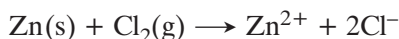


2.3.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Στις αντιδράσεις αυτές συμβαίνει μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης ή του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου.

Οξείδωση και αναγωγή

Σύμφωνα με την ηλεκτρονική θεωρία της δομής της ύλης, οξείδωση είναι η διεργασία κατά την οποία συμβαίνει αποβολή ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο, ενώ αναγωγή είναι η αντίστροφη διεργασία και χαρακτηρίζεται από την πρόσληψη ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο. Για παράδειγμα, με βάση τη θεωρία αυτή, η αντίδραση αναγωγής του χλωρίου από τον ψευδάργυρο,



εξηγείται με το μηχανισμό της μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων από τον ψευδάργυρο στο χλώριο, το οποίο διασπάται στην πλέον σταθερή δομή του ιόντος Cl^- .

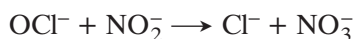
Από το παραπάνω παράδειγμα φαίνεται ότι, για να γίνει οξείδωση είναι απαραίτητη η παρουσία ενός οποιουδήποτε ηλεκτραρνητικότερου στοιχείου (Cl_2), που έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Με ανάλογο τρόπο, για να γίνει αναγωγή, είναι απαραίτητη η παρουσία ενός οποιουδήποτε ηλεκτροθετικότερου στοιχείου (Zn), που έχει μεγάλη τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Είναι φανερό ότι η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται πάντοτε ταυτόχρονα. Αυτό είναι ευνόητο, γιατί τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται από ένα στοιχείο,

πρέπει να προσλαμβάνονται από κάποιο άλλο, επειδή δεν είναι δυνατόν τα ηλεκτρόνια να παραμένουν ελεύθερα. Έτσι είναι λογικό να ομιλεί κανείς για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όταν αναφέρεται σε διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων.

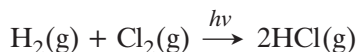
Οι ορισμοί της οξείδωσης και της αναγωγής είναι γενικοί και εφαρμόζονται επίσης και στις διεργασίες της στερεής και της αέριας κατάστασης, όπως επίσης και στην κατάσταση της τήξης.

Αν και πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πιστεύεται ότι γίνονται με το μηχανισμό της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το στοιχείο που οξειδώνεται στο στοιχείο που ανάγεται, ο χαρακτηρισμός των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, σύμφωνα με το μοντέλο της μεταφοράς ηλεκτρονίων, δεν ανταποκρίνεται πάντοτε προς την πραγματικότητα. Για παράδειγμα, κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ των ιόντων OCl^- και NO_2^- ,



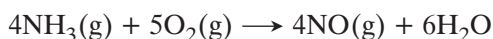
δεν γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων, αλλά μεταφορά ενός ατόμου οξυγόνου, οπότε σχηματίζεται το ενδιάμεσο σύμπλοκο ιόν $[\text{Cl}-\text{O}-\text{NO}_2]^{2-}$, το οποίο στη συνέχεια διίσταται στα ιόντα Cl^- και NO_3^- .

Επίσης στην αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου από το χλώριο προς σχηματισμό HCl ,



δεν συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων, αλλά απλή μετατόπιση αυτών, δηλαδή αλλαγή στο ποσοστό κυριότητας των ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς.

Πολλές φορές, ο μηχανισμός της μεταφοράς ηλεκτρονίων, αν πράγματι γίνεται μεταφορά, είναι άγνωστος. Π.χ. στην αντίδραση οξείδωσης του αζώτου της NH_3 από το οξυγόνο,



δεν δείχνεται με σαφήνεια αν συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων.

Οξειδωτική κατάσταση ή αριθμός οξείδωσης

Από τα παραπάνω παραδείγματα συμπεραίνεται ότι υπάρχει δυσκολία ορισμού των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Τελικά ο *Vanderwert* κατέληξε στον παρακάτω ορισμό: *οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι εκείνες, στις οποίες η οξειδωτική κατάσταση ή ο αριθμός οξείδωσης, Z, ενός ή περισσότερων στοιχείων αυξάνεται (οξείδωση) ή ελαττώνεται (αναγωγή).*

Η οξειδωτική κατάσταση ή ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου, σε μια συγκεκριμένη ένωση του, είναι ο αριθμός ο οποίος δείχνει την έκταση της οξείδωσης ή της αναγωγής η οποία απαιτείται, για να μετατρέψει το άτομο του στοιχείου από την ελεύθερη κατάστασή του s' αυτήν που βρίσκεται στην ένωση, και προκύπτει από τη σύγκριση των χημικών τύπων των αρχικών και τελικών ενώσεων σε μια αντίδραση, όπου συμμετέχει το στοιχείο. Επειδή η οξειδωτική κατάσταση ενός στοιχείου αναφέρεται s' ένα αριθμό (θετικό ή αρνητικό), ο όρος *αριθμός οξείδωσης* συχνά χρησιμοποιείται συνωνύμως. Για το λόγο αυτό οι δύο αυτοί όροι χρησιμοποιούνται στο κείμενο του βιβλίου εναλλακτικώς.

Με τη βοήθεια των αριθμών οξείδωσης αναγνωρίζονται αμέσως ποια στοιχεία οξειδώνονται και ποια ανάγονται. Όταν ένα στοιχείο οξειδώνεται, τότε ο αριθμός οξείδωσής του μεταβάλλεται σε περισσότερες θετικές τιμές, ενώ όταν ανάγεται, ο αριθμός οξείδωσής του μεταβάλλεται σε περισσότερες αρνητικές ή λιγότερο θετικές τιμές. Κοινή προϋπόθεση όλων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι ότι: η ολική αύξηση του αριθμού οξείδωσης πρέπει να είναι ίση με την ολική ελάττωση του αριθμού οξείδωσης.

Συμβατικοί κανόνες εύρεσης του αριθμού οξείδωσης

Ο αριθμός οξείδωσης βρίσκεται με τη βοήθεια των παρακάτω συμβατικών κανόνων:

1) Ο αριθμός οξείδωσης κάθε ελεύθερου στοιχείου, με την ατομική ή τη μοριακή του μορφή, είναι 0. Π.χ. στα στοιχεία Ne, H₂ και S₈ ο αριθμός οξείδωσης κάθε στοιχείου είναι 0.

2) Ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου στις ενώσεις του είναι συνήθως +1, εκτός από το στοιχείο H₂ (βλέπε πρώτο κανόνα) και ορισμένα υδρίδια, στα οποία το υδρογόνο είναι ενωμένο με άτομο λιγότερο ηλεκτραρνητικό (π.χ. NaH, LiH, CaH₂), όπου ο αριθμός οξείδωσής του είναι 0 και -1 αντιστοίχως.

3) Ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου στις ενώσεις του είναι συνήθως -2. Οι μόνες κοινές εξαιρέσεις είναι στα στοιχεία O₂, O₃ (βλέπε πρώτο κανόνα), στις ενώσεις HFO και F₂O, στα υπεροξειδία, όπως το H₂O₂, και άλλες ενώσεις με δεσμούς του τύπου -O-O-, και τέλος στα σουπεροξειδία, όπως π.χ. το KO₂, όπου ο αριθμός οξείδωσής του είναι 0, 0, 0, +2, -1 και -1/2 αντιστοίχως.

4) Ο αριθμός οξείδωσης των αλκαλιμετάλλων (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) στις ενώσεις τους είναι +1.

5) Ο αριθμός οξείδωσης των αλκαλικών γαιών (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) στις ενώσεις τους είναι +2.

6) Στις δυαδικές ενώσεις τους με τα μέταλλα, τα στοιχεία της VA ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν αριθμό οξείδωσης -3 και της VIA ομάδας -2 . Για παράδειγμα, στις ενώσεις Li_3N και Li_2S , οι αριθμοί οξείδωσης του αζώτου και του θείου είναι -3 και -2 αντιστοίχως.

7) Τα αλογόνα (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) στις ενώσεις τους με τα μέταλλα έχουν αριθμό οξείδωσης -1 . Το φθόριο έχει αριθμό οξείδωσης -1 σ' όλες τις ενώσεις του. Όμως, στις διαλογονούχες ενώσεις και στις ενώσεις εκείνες όπου ένα αλογόνο ενώνεται με περισσότερα από ένα άτομα, ο αριθμός οξείδωσης των αλογόνων είναι διαφορετικός. Στις διαλογονούχες ενώσεις ο αριθμός οξείδωσης -1 δίνεται στο πλέον ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Π.χ. στις ενώσεις IF_5 και ICl_3 ο αριθμός οξείδωσης του ιωδίου είναι $+5$ και $+3$ αντιστοίχως, ενώ του φθορίου και του χλωρίου είναι -1 . Τέλος, όταν τα αλογόνα, εκτός του φθορίου, ενώνονται με το οξυγόνο, τότε οι αριθμοί οξείδωσής τους είναι θετικοί. Για παράδειγμα, στις ενώσεις Cl_2O , BrO_3^- και I_2O_5 οι αριθμοί οξείδωσης του χλωρίου, του βρωμίου και του ιωδίου είναι $+1$, $+5$ και $+5$ αντιστοίχως.

8) Σε ενώσεις, το αργίλιο έχει αριθμό οξείδωσης $+3$ και το κάδμιο και ο ψευδάργυρος $+2$.

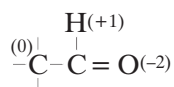
9) Το θείο στις ενώσεις με δεσμούς του τύπου $-\text{S}-\text{S}-$ έχει αριθμό οξείδωσης -1 (π.χ. στην κυστίνη $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CHCOOH}$), ενώ σε άλλες ενώσεις ενδέχεται να έχει διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης.

10) Σε ιόντα που περιέχουν μόνο ένα στοιχείο, ο αριθμός οξείδωσης του στοιχείου είναι ίσος με τον αριθμό φορτίου του ιόντος, διαιρούμενο δια του αριθμού των ατόμων του στοιχείου στο ιόν. Οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων κάλιο, θείο, μαγνήσιο, σίδηρος, ιώδιο και υδράργυρος στα ιόντα K^+ , S^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{I}_3]^-$ και Hg_2^{2+} είναι $+1$, -2 , $+2$, $+3$, $-1/3$ και $+1$ αντιστοίχως.

11) Η μέγιστη τιμή του αριθμού οξείδωσης ενός αμέταλλου στοιχείου είναι ο αριθμός της ομάδας G του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει, εκτός από τα στοιχεία οξυγόνο και φθόριο. Έτσι τα στοιχεία θείο, χλώριο, άζωτο και φωσφόρος στις ενώσεις SO_4^{2-} , ClO_4^- , HNO_3 και H_3PO_4 έχουν αριθμούς οξείδωσης $+6$, $+7$, $+5$ και $+5$ αντιστοίχως. Ο αριθμός οξείδωσης του θείου στο ιόν $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ φαίνεται να είναι $+7$, αλλά στην πραγματικότητα είναι $+6$, επειδή το ιόν αυτό περιέχει δεσμούς του τύπου $-\text{O}-\text{O}-$, $(\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3)^{2-}$, όπου το οξυγόνο εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης -1 και -2 . Η ελάχιστη τιμή του αριθμού οξείδωσης ενός αμέταλλου στοιχείου ισούται με $G-8$. Έτσι τα στοιχεία άζωτο, θείο και χλώριο στις ενώσεις NH_3 , H_2S και HCl έχουν αριθμούς οξείδωσης -3 , -2 και -1 αντιστοίχως.

12) Στα ιόντα ή μόρια με τρία τουλάχιστον είδη ατόμων, γίνεται διάκριση μεταξύ εξωτερικών και κεντρικών ατόμων. Αν το εξωτερικό άτομο είναι αμέταλλο, δίνεται σ' αυτό ο μικρότερος δυνατός αριθμός οξειδωσης, ο οποίος απλά ισούται με $G-8$. Ο κανόνας αυτός δεν ισχύει για το υδρογόνο. Όταν πλέον δοθεί ο αριθμός οξειδωσης για τα εξωτερικά άτομα, τότε στο εσωτερικό άτομο δίνεται τέτοιος αριθμός οξειδωσης, ώστε ο συνολικός αριθμός οξειδωσης όλων των ατόμων να ισούται με τον αριθμό φορτίου του ιόντος ή του μορίου. Π.χ. στο ιόν SCN^- τα εξωτερικά άτομα θείο και άζωτο έχουν αριθμούς οξειδωσης $6-8=-2$ και $5-8=-3$ αντιστοίχως, ενώ ο άνθρακας πρέπει να έχει αριθμό οξειδωσης $+4$ (δηλαδή $-2+Z_C-3=-1$ και $Z(C)=+4$). Στο θειονυλοχλωρίδιο, $O=SCl_2$, το οξυγόνο και το χλώριο έχουν αριθμούς οξειδωσης $6-8=-2$ και $7-8=-1$ αντιστοίχως, ενώ του θείου είναι $+4$. Στο χλωροφόρμιο, $HCCl_3$, οι αριθμοί οξειδωσης του υδρογόνου και του χλωρίου είναι $+1$ και $7-8=-1$ αντιστοίχως, ενώ του άνθρακα $+2$.

Ειδικώς, όπως φάνηκε στα προηγούμενα δύο παραδείγματα, το άτομο του άνθρακα παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία αριθμών οξειδωσης. Για να υπολογιστεί ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα σε μια ένωσή του, υπολογίζονται πρώτα οι αριθμοί οξειδωσης των άλλων ατόμων και στη συνέχεια ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα, σύμφωνα με τον παραπάνω κανόνα. Π.χ. στις ενώσεις CO , CO_2 , $C_{12}H_{22}O_{11}$, CH_4 , CH_3Cl και CN^- ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα είναι $+2$, $+4$, 0 , -4 , -2 , και $+2$ αντιστοίχως. Πρέπει να σημειωθεί ότι 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. Π.χ. στην ακεταλδεΐδη



ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας είναι $Z(C)=+1$ ($0+Z_C+1-2=0$ και $Z(C)=+1$).

13) Στα σύμπλοκα ιόντα, τα στοιχεία των *ligands* θεωρούνται ότι έχουν τον ίδιο αριθμό οξειδωσης, όπως όταν δεν είναι ενωμένα με το κεντρικό μεταλλοϊόν. Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξειδωσης των ατόμων σ' ένα σύμπλοκο ιόν ισούται με τον αριθμό φορτίου του ιόντος. Π.χ. το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ αποτελείται από το κεντρικό μεταλλοϊόν Cu^{2+} , όπου ο χαλκός έχει αριθμό οξειδωσης $+2$, και τέσσερα μόρια NH_3 , τα *ligands*, όπου οι αριθμοί οξειδωσης του αζώτου και του υδρογόνου είναι -3 και $+1$ αντιστοίχως. Η έννοια των συμπλοκών ιόντων περιγράφεται λεπτομερώς στο έβδομο κεφάλαιο (σελίδα 349).

14) Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης των στοιχείων ενός μορίου είναι ίσο με μηδέν, ενώ σ' ένα ιόν είναι ίσο με τον αριθμό φορτίου του.

15) Από τους παραπάνω αυθαίρετους κανόνες συμπεραίνεται ότι οι αριθμοί οξείδωσης των μετάλλων είναι θετικοί αριθμοί, ενώ των αμέταλλων είναι άλλοτε θετικοί και άλλοτε αρνητικοί. Γενικά ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου είναι θετικός, όταν το στοιχείο ενώνεται με ένα ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο, αρνητικός, όταν το στοιχείο ενώνεται με ένα λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, και μηδέν, όταν το στοιχείο ενώνεται με όμοιο στοιχείο.

Αριθμός οξείδωσης και σθένος ατόμου

Πρέπει να γίνει αντιδιαστολή μεταξύ του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου και του σθένους του. 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.

Φυσική έννοια ή αρχή του αριθμού οξείδωσης

Στη συνέχεια θα εξεταστεί, αν ο αριθμός οξείδωσης αντιπροσωπεύει κάποια φυσική έννοια ή αρχή. Στην περίπτωση απλών ιόντων, όπως π.χ. Na^+ , Al^{3+} κτλ., 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 καθαρώς συμβατική έννοια. Π.χ. στο ιόν ClO_4^- πειραματικά βρέθηκε ότι το ιόν έχει αριθμό φορτίου -1. Με τη χρήση των παραπάνω 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 κλα-

σηματική τιμή των αριθμών οξειδωσης δείχνει καθαρά ότι ο αριθμός οξειδωσης δεν αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία. Στο $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ($\text{NaO}_3\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3\text{Na}$), υπάρχει δεσμός του τύπου $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ και από τα τέσσερα άτομα του θείου, τα δύο έχουν αριθμό οξειδωσης 0 και τα δύο +5. Στο Fe_3O_4 , τα δύο από τα τρία άτομα του σιδήρου έχουν αριθμό οξειδωσης +3 και το τρίτο +2. Τέλος στο $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, τα δύο ακραία άτομα του άνθρακα έχουν αριθμό οξειδωσης -3 και τα δύο ενδιάμεσα -2. Εδώ φαίνεται ότι, χωρίς τη χρήση των αυθαίρετων κανόνων, δεν είναι δυνατό να εξηγηθεί, γιατί ο αριθμός οξειδωσης του άνθρακα στο $\text{CH}_4(-4)$ είναι διαφορετικός απ' ό,τι στο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(-2,5)$.

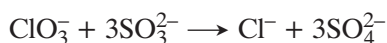
Μερικές φορές, είναι ανάγκη να *τεμαχιστεί* ο χημικός τύπος μιας χημικής ένωσης, πριν οριστούν οι αριθμοί οξειδωσης των στοιχείων που την απαρτίζουν. Για παράδειγμα, η ένωση NH_4NO_3 αποτελείται από τα ιόντα NH_4^+ και NO_3^- . Ο αριθμός οξειδωσης του αζώτου στο ιόν NH_4^+ είναι -3, ενώ στο ιόν NO_3^- +5. Πολλές φορές, είναι πολύ πιο χρήσιμη η ακριβής γνώση του αριθμού οξειδωσης του αζώτου στα παραπάνω ιόντα, παρά να χρησιμοποιηθεί η ένωση NH_4NO_3 σε μια χημική αντίδραση, λαμβάνοντας υπόψη το μέσο αριθμό οξειδωσης του αζώτου στην ένωση που είναι +1.

Με βάση αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, πραγματικά δεν έχει κανένα νόημα να προσπαθήσει κανείς να συσχετίσει τους αριθμούς οξειδωσης με κάποια βαθύτερη φυσική έννοια ή αρχή. *Οι αριθμοί οξειδωσης είναι αποτέλεσμα αυθαίρετων κανόνων και απλώς αποτελούν χρήσιμο μέσο για την εύρεση των στοιχειομετρικών αριθμών των εξισώσεων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.*

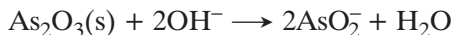
Χρήση αριθμών οξειδωσης

Παρά την αυθαίρετη φύση τους, οι αριθμοί οξειδωσης αποτελούν σημαντικό μέρος της χημικής ορολογίας και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα:

α) *Για την ταξινόμηση των αντιδράσεων σε οξειδοαναγωγικές ή μη.* Αν υπάρχουν μεταβολές στον αριθμό οξειδωσης, τότε, εξ ορισμού, η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική, ανεξαρτήτως αν γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων ή όχι. Κατά την αντίδραση των ιόντων ClO_3^- και SO_3^{2-} ,



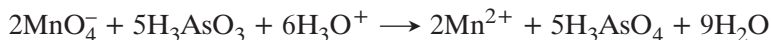
παρατηρείται μεταβολή του αριθμού οξειδωσης του χλωρίου από +5 σε -1 και του θείου από +4 σε +6, που σημαίνει ότι η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική. Σημειώνεται ότι στην αντίδραση αυτή δεν συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων, αλλά μεταφορά ατόμων οξυγόνου. Η διάλυση του As_2O_3 σε υδατικό διάλυμα NaOH γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση της αντίδρασης:



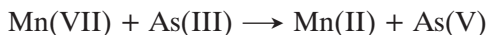
Παρατηρείται ότι κανένα στοιχείο της αντίδρασης αυτής δεν μεταβάλλει τον αριθμό οξείδωσής του, γεγονός που σημαίνει ότι η αντίδραση δεν είναι οξειδοαναγωγική.

β) Για το χαρακτηρισμό της χημικής κατάστασης ενός στοιχείου. Ο αριθμός οξείδωσης δείχνει αμέσως, αν ένα στοιχείο έχει οξειδωθεί (θετικές τιμές) ή αναχθεί (αρνητικές τιμές ή λιγότερο θετικές τιμές) σε σχέση με τη στοιχειακή χημική κατάσταση (μηδενική τιμή). Για παράδειγμα, το Cr(VI) φανερώνει ότι το χρώμιο βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση +6 και άρα έχει οξειδωθεί.

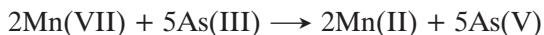
γ) Για την ισοστάθμιση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας μόνο τα σύμβολα των χημικών στοιχείων των διάφορων σωμάτων, ιόντων ή μορίων, που πραγματικά συμμετέχουν σ' αυτές. Η ισοστάθμιση γίνεται με βάση την αρχή ότι η ολική αύξηση και η ολική ελάττωση των αριθμών οξείδωσης πρέπει να είναι ίσες. Η αρχή αυτή είναι, επίσης, απαραίτητη για την εξαγωγή πειραματικών συμπερασμάτων, σχετικά με τα παραγόμενα προϊόντα της αντίδρασης. Π.χ. κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ του ιόντος MnO_4^- και του H_3AsO_3 σχηματίζεται το ιόν Mn^{2+} και το οξύ H_3AsO_4 :



Βεβαίως είναι πολύ εύκολο να γίνει η ισοστάθμιση της αντίδρασης, χρησιμοποιώντας τα πραγματικά σώματα που συμμετέχουν σ' αυτήν, αλλά για στοιχειομετρικούς μόνο σκοπούς, όπως π.χ. στις τιτλομετρήσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν απλώς τα σύμβολα των στοιχείων με τους αντίστοιχους αριθμούς οξείδωσης:



Παρατηρείται ότι ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου ελαττώνεται κατά 5 μονάδες ανά άτομο και του αρσενικού αυξάνεται κατά 2 μονάδες ανά άτομο. Η ολική αύξηση των αριθμών οξείδωσης πρέπει να είναι ίση με την ολική ελάττωσή τους. Το ελάχιστο κοινό πολλαπλάσιο των αριθμών οξείδωσης είναι ΕΚΠ (5,2) = 10, και άρα η απλουστευμένη ισοσταθμισμένη εξίσωση της αντίδρασης είναι η ακόλουθη:

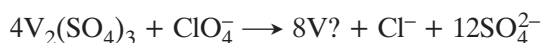


δ) Για την ταυτοποίηση ενός σώματος μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, όταν τα υπόλοιπα είναι γνωστά, και όταν από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει η στοιχειομετρία της αντίδρασης. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, μπορεί

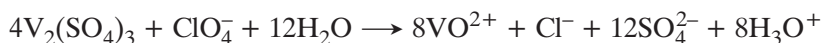
να υπολογιστεί ο αριθμός οξειδωσης ενός στοιχείου σ' ένα άγνωστο σώμα. Από τη γνώση του αριθμού οξειδωσης του περιεχόμενου στοιχείου, μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση του άγνωστου σώματος. Για παράδειγμα, βρέθηκε ότι ποσότητα 3,2 mmol $V_2(SO_4)_3$ αντιδρά με ποσότητα 0,8 mmol ιόντος ClO_4^- , αν το μείγμα θερμανθεί με διάλυμα $7 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$, παρουσία OsO_4 ως καταλύτη. Η μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι,



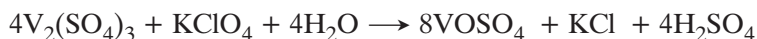
όπου $V?$ δείχνει το προϊόν της αντίδρασης που περιέχει βανάδιο, αλλά είναι άγνωστης ταυτότητας και το περιεχόμενο βανάδιο έχει ακαθόριστο αριθμό οξειδωσης. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, η αναλογία των αντιδρώντων σωμάτων είναι: $V_2(SO_4)_3/ClO_4^- = 3,2 \text{ mmol}/0,8 \text{ mmol} = 4/1$. Θεωρώντας ότι το προϊόν περιέχει μόνο ένα άτομο βαναδίου ανά ιόν ή μόριο, η παραπάνω εξίσωση της αντίδρασης μπορεί να γραφτεί:



Ο αριθμός οξειδωσης του χλωρίου μεταβάλλεται από +7, στο ιόν ClO_4^- , σε -1, στο ιόν Cl^- , δηλαδή συνολικώς μειώνεται κατά 8 μονάδες. Αυτό σημαίνει ότι η συνολική μεταβολή του αριθμού οξειδωσης του βαναδίου πρέπει να αυξηθεί κατά 8 μονάδες. Ο αριθμός οξειδωσης του βαναδίου στο $V_2(SO_4)_3$ είναι +3. Υπάρχουν οκτώ άτομα βαναδίου στα οποία πρέπει να διαμοιραστούν οι οκτώ μονάδες, πράγμα που σημαίνει ότι ο αριθμός οξειδωσης κάθε ατόμου αυξάνεται κατά μία μονάδα. Άρα συμπεραίνεται ότι ο αριθμός οξειδωσης του βαναδίου στο προϊόν της αντίδρασης είναι +4. Όμως τα προϊόντα οξειδωσης του βαναδίου σε υδατικά διαλύματά του είναι τα ακόλουθα: V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} και VO_2^{2+} . Απ' αυτά μόνο στο ιόν VO_2^{2+} το βανάδιο έχει τον απαιτούμενο αριθμό οξειδωσης +4 και επομένως το ιόν αυτό είναι το προϊόν της αντίδρασης. Η πλήρης ισοσταθμισμένη εξίσωση της αντίδρασης είναι η ακόλουθη:



ή



Απ' όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο χαρακτηρισμός των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης και όχι με τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται πληρέστερα προς την πραγματικότητα.

2.3.3 Αυτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής αποτελούν ειδικό τύπο οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Σε μια αυτοοξειδοαναγωγική αντίδραση (*disproportionation reaction*), ένα στοιχείο που βρίσκεται σε μια ορισμένη οξειδωτική κατάσταση, ταυτοχρόνως οξειδώνεται και ανάγεται. Ένα αντιδρών σώμα σε μια τέτοια αντίδραση περιέχει πάντοτε ένα στοιχείο, το οποίο έχει τουλάχιστον τρεις οξειδωτικές καταστάσεις. Το ίδιο το αντιδρών σώμα βρίσκεται σε μια ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση. Δηλαδή, και η υψηλότερη και η χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση υφίσταται στο στοιχείο αυτό.

Η αποσύνθεση υδατικών διαλυμάτων H_2O_2 αποτελεί παράδειγμα μιας αυτοοξειδοαναγωγικής αντίδρασης:

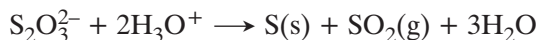


Στην αντίδραση αυτή, ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου στο αντιδρών σώμα H_2O_2 , από -1 , ταυτοχρόνως αυξάνεται σε 0 στο O_2 (οξείδωση) και ελαττώνεται σε -2 στο H_2O (αναγωγή). Άλλο παράδειγμα αντιδράσεως της κατηγορίας αυτής αποτελεί η αντίδραση μεταξύ του Cl_2 και του NaOH :



Στην αντίδραση αυτή, ο αριθμός οξείδωσης του χλωρίου στο αντιδρών σώμα Cl_2 , από 0 , ταυτοχρόνως αυξάνεται σε $+1$ στο NaClO (οξείδωση) και ελαττώνεται σε -1 στο NaCl (αναγωγή).

Επίσης η διάσπαση της $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ σε S και SO_2 , σε όξινο περιβάλλον, ανήκει στις αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής:



Στην αντίδραση αυτή, ο αριθμός οξείδωσης του S στο ιόν $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, από $+2$, ταυτοχρόνως αυξάνεται σε $+4$ στο $\text{SO}_2(\text{g})$ (οξείδωση) και ελαττώνεται σε 0 στο $\text{S}(\text{s})$ (αναγωγή).

Τα στοιχεία, τα οποία, κατά πάσα πιθανότητα, υφίστανται αυτοοξειδοαναγωγή είναι τα ακόλουθα: άζωτο, φωσφόρος, οξυγόνο, θείο, χλώριο, βρώμιο, ιώδιο, μαγγάνιο, χαλκός, χρυσός και υδράργυρος.

2.4. Οξειδοαναγωγικά συστήματα

Προηγουμένως αναφέρθηκε ότι κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να θεω-

ρηθεί ως το αποτέλεσμα δύο αντιδράσεων που γίνονται ταυτόχρονα, μιας οξειδω-
σης και μιας αναγωγής. Επίσης, αν και πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δεν
γίνονται με το μηχανισμό της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το στοιχείο που οξειδώ-
νεται στο στοιχείο που ανάγεται, εντούτοις τις περισσότερες φορές γίνεται δεκτή η
λειτουργική υπόθεση της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Έτσι μια οξειδοαναγωγική
αντίδραση χωρίζεται σε δύο ημιαντιδράσεις: την *ημιαντίδραση οξειδωσης* και την
ημιαντίδραση αναγωγής.

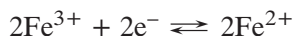
Έστω η αντίδραση μεταξύ των ιόντων Sn^{2+} και Fe^{3+} :



Η αντίδραση περιλαμβάνει την ημιαντίδραση οξειδωσης του κασσιτέρου του ιόν-
τος Sn^{2+}



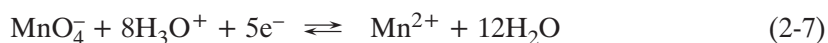
και την ημιαντίδραση αναγωγής του σιδήρου του ιόντος Fe^{3+} :



Είναι σημαντικό να κατανοηθεί ότι ο όρος *ημιαντίδραση* είναι μια καθαρώς
θεωρητική έννοια, επειδή δεν μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά μια απομονω-
μένη ημιαντίδραση, καθόσον, όπως τονίστηκε παραπάνω, πρέπει πάντοτε να συ-
νυπάρχει στο μελετώμενο οξειδοαναγωγικό σύστημα και μια δεύτερη ημιαντί-
δραση, η οποία θα είναι η πηγή ή ο δέκτης των μετακινούμενων ηλεκτρονίων.

Όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του τύπου (2-4) γίνονται αυθόρμητα
προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, π.χ. ο σίδηρος του ιόντος Fe^{3+} ανάγεται από
τον κασσίτερο του ιόντος Sn^{2+} , ενώ η αντίθετη πορεία, η οξείδωση του σιδήρου
του ιόντος Fe^{2+} από τον κασσίτερο του ιόντος Sn^{4+} , *δεν μπορεί να γίνει*. Αυτή εί-
ναι η αιτία που χρησιμοποιείται ένα βέλος, για να δηλωθεί η φορά της αντίδρασης.

Όμως μια ημιαντίδραση θερμοδυναμικώς είναι αντιστρεπτή, όπως φαίνεται
από τα ακόλουθα παραδείγματα:

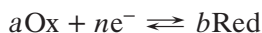


Στις αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές ημιαντιδράσεις παρατηρούνται ανταλλαγές ηλεκτρονίων και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και ανταλλαγές πρωτονίων (αντίδραση 2-7).

Τα σώματα που συμμετέχουν σ' ένα σύστημα μιας αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής ημιαντίδρασης αποτελούν ένα *οξειδοαναγωγικό σύστημα*. Οι παραπάνω εξισώσεις αποτελούν τα οξειδοαναγωγικά συστήματα Cu^{2+} - Cu(s) , I_2 - I^- και MnO_4^- - Mn^{2+} . Για πρακτικούς λόγους τα οξειδοαναγωγικά συστήματα ταξινομούνται στις παρακάτω δύο κατηγορίες.

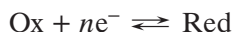
2.4.1. Απλά οξειδοαναγωγικά συστήματα

Ως απλά οξειδοαναγωγικά συστήματα χαρακτηρίζονται τα συστήματα εκείνα, στα οποία μεταξύ της οξειδωμένης και της ανηγμένης μορφής ενός στοιχείου ανταλλάσσονται μόνο ηλεκτρόνια. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται οι ημιαντιδράσεις (2-5) και (2-6). Τέτοια συστήματα, γενικώς περιγράφονται από την παρακάτω εξίσωση της γενικής αντίδρασης,



όπου Ox και Red είναι η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή ενός στοιχείου αντιστοίχως, a και b είναι οι στοιχειομετρικοί αριθμοί των Ox και Red αντιστοίχως και n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται.

Αν οι ποσότητες στα δύο σκέλη της εξίσωσης της αντίδρασης ισορροπίας είναι ίσες, $a = b$, τότε το οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι *ομοιογενές*, όπως στην ημιαντίδραση (2-5). Όταν $a \neq b$, τότε το οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι *ανομοιογενές*, όπως στην ημιαντίδραση (2-6). Στην απλούστερη περίπτωση, όταν $a = b = 1$, τότε το οξειδοαναγωγικό σύστημα παριστάνεται από την εξίσωση της ημιαντίδρασης:



2.4.2. Συνδυασμός οξειδοαναγωγικών και οξεοβασικών συστημάτων

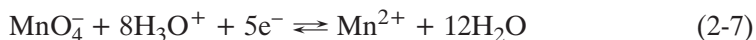
Τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν, όχι μόνο ανταλλαγές ηλεκτρονίων, αλλά και πρωτονίων (ión H_3O^+), όπως σε κάθε οξεοβασικό σύστημα. Τέτοιο σύστημα περιγράφεται από την εξίσωση της ημιαντίδρασης (2-7). Σύμφωνα με την ημιαντίδραση αυτή, ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου στο íον MnO_4^- είναι +7 και η ανταλλαγή των ηλεκτρονίων μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση της ημιαντίδρασης,



η οποία, στην πραγματικότητα, παριστάνει το καθαρό στάδιο της οξειδοαναγωγής. Όμως το ιόν Mn^{7+} είναι ασταθές σε υδατικά διαλύματα, οπότε υδρολύεται με μια οξεοβασική διαδικασία και σχηματίζεται το ιόν MnO_4^- :

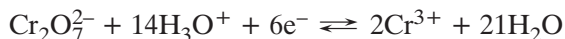


Ο συνδυασμός των δύο αυτών σταδίων δίνει την ημιαντίδραση:

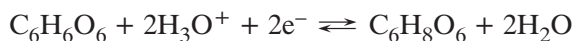


Το σύστημα $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$ είναι ομοιογενές, γιατί από ένα ιόν MnO_4^- σχηματίζεται ένα ιόν Mn^{2+} , δηλαδή δεν υπάρχει μεταβολή της ποσότητας των ιόντων.

Ένα ανομοιογενές συνδυασμένο οξειδοαναγωγικό και οξεοβασικό σύστημα είναι το σύστημα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cr}^{3+}$, επειδή από ένα ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σχηματίζονται δύο ιόντα Cr^{3+} :



Πρέπει να τονιστεί ότι τα συστήματα οξειδοαναγωγής δεν αποτελούνται απαραίτητως μόνο από ιόντα. 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. 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.

2.5. Οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα

Οξειδωτικό μέσο είναι εκείνο που περιέχει στο μόριό του ένα στοιχείο του οποίου ο αριθμός οξείδωσης ελαττώνεται, δηλαδή το στοιχείο ανάγεται, προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια. Αναγωγικό μέσο είναι εκείνο που περιέχει στο μόριό του ένα στοιχείο του οποίου ο αριθμός οξείδωσης αυξάνεται, δηλαδή το στοιχείο οξειδώνεται, απο-

βάλλοντας ηλεκτρόνια, κατά τη διάρκεια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Μερικές φορές, το αναγωγικό μέσο περιέχει στο μόριό του περισσότερα στοιχεία (π.χ. Cu_2S , FeCrO_2), των οποίων ο αριθμός οξείδωσης αυξάνεται, κατά τη διάρκεια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Το οξειδωτικό μέσο προκαλεί την οξείδωση ενός στοιχείου μιας οντότητας, ενώ το αναγωγικό μέσο προκαλεί την αναγωγή του.

Ένα οξειδωτικό μέσο είναι τόσο ισχυρότερο, όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του στοιχείου που ανάγεται να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια και ένα αναγωγικό μέσο είναι τόσο ισχυρότερο, όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του στοιχείου που οξειδώνεται να αποβάλλει ηλεκτρόνια. Η ισχύς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων εκφράζεται ποσοτικά από το πρότυπο δυναμικό τους (*standard potential*). Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των πρότυπων δυναμικών του οξειδωτικού και του αναγωγικού μέσου, τόσο πληρέστερη είναι η οξειδοαναγωγική αντίδραση. Η έννοια του πρότυπου δυναμικού αναφέρεται εκτεταμένα στο όγδοο κεφάλαιο (σελίδα 402).

Ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο σχηματίζει ένα ασθενές συζυγές αναγωγικό μέσο, όταν το στοιχείο που ανάγεται προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Ομοίως, η απόδοση ηλεκτρονίων από το στοιχείο ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου συνεπάγεται το σχηματισμό ενός ασθενούς συζυγούς οξειδωτικού μέσου. Για παράδειγμα, το κάλιο είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και αποβάλλει εύκολα ένα ηλεκτρόνιο,



αλλά το κάλιο του ιόντος K^+ έχει ελάχιστη τάση να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο προς επανασηματισμό του στοιχειακού καλίου, πράγμα που σημαίνει ότι το ιόν K^+ είναι ασθενές οξειδωτικό μέσο. Τέλος, το κατά πόσο μια οντότητα θα λειτουργήσει ως οξειδωτικό ή ως αναγωγικό μέσο, εξαρτάται από το είδος της οντότητας με την οποία αντιδρά.

2.5.1. Κυριότερα οξειδωτικά μέσα

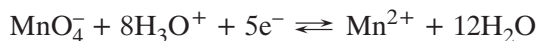
Τα κυριότερα οξειδωτικά μέσα είναι τα ιόντα των μετάλλων, στα οποία τα μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται σε υψηλές καταστάσεις οξείδωσης, τα ελεύθερα αμέταλλα και οι ενώσεις του οξυγόνου. Μερικά οξειδωτικά μέσα περιέχουν ένα στοιχείο, το οποίο μπορεί να αναχθεί σε διαφορετικά προϊόντα, αναλόγως με τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα κυριότερα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη χημική ανάλυση είναι τα ακόλουθα:

KMnO_4

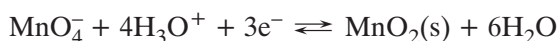
Το KMnO_4 είναι στερεό, σκούρου πορφυρού χρώματος. Όταν διαλύεται στο H_2O , λαμβάνεται βιολετί διάλυμα, χαρακτηριστικό για το ιόν MnO_4^- . Είναι

ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η συμπεριφορά του εξαρτάται από την οξύτητα του διαλύματος.

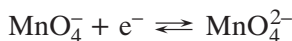
α) Σε *όξινα διαλύματα*, το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται στο ιόν Mn^{2+} , οπότε με μια διεργασία πέντε ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου μεταβάλλεται από +7 σε +2:



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



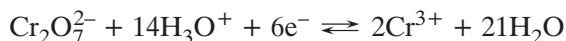
γ) Σε *ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα*, ($\text{pH} \geq 13$), το ιόν MnO_4^- μετατρέπεται στο ιόν MnO_4^{2-} , οπότε με μια διεργασία ενός ηλεκτρονίου, ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου μεταβάλλεται από +7 σε +6:



Το διάλυμα που περιέχει το ιόν MnO_4^{2-} έχει χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Είναι στερεό σώμα, πορτοκαλέρυθρου χρώματος. Όταν διαλύεται στο H_2O , λαμβάνεται πορτοκαλί διάλυμα. Είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και σε ισχυρώς όξινα διαλύματα το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μετατρέπεται στο ιόν Cr^{3+} , οπότε ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου μεταβάλλεται από +6 σε +3:

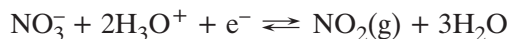


Το λαμβανόμενο διάλυμα του ιόντος Cr^{3+} έχει χρώμα ανοικτό πράσινο. Το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ είναι ασθενέστερο οξειδωτικό μέσο απ' ό,τι το KMnO_4 .

HNO_3

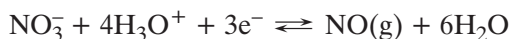
Τα δυνατά προϊόντα αναγωγής του αζώτου του HNO_3 είναι τα ακόλουθα: $\text{NO}_2(\text{s})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, NH_2OH , N_2H_4 και NH_4^+ . Η οξειδωτική ισχύς του HNO_3 και το είδος των προϊόντων αναγωγής του αζώτου εξαρτώνται από τη συγκέντρωσή του, τη θερμοκρασία και τα αναγωγικά μέσα. Συνήθως σχηματίζεται ως κύριο προϊόν ένα μόνο από τα παραπάνω δυνατά προϊόντα αναγωγής:

α) Σε πυκνά διαλύματα, ψυχρά ή θερμά, σχηματίζεται $\text{NO}_2(\text{g})$, με μια διεργασία ενός ηλεκτρονίου, οπότε ο αριθμός οξειδωσης του αζώτου μεταβάλλεται από +5 σε +4:



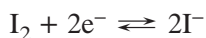
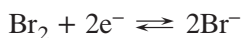
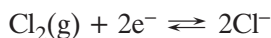
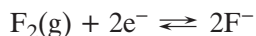
Στο περιβάλλον αυτό το HNO_3 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η δράση του είναι πολύ γρήγορη.

β) Σε αραιά διαλύματα, ιδιαίτερα θερμά, το HNO_3 είναι ασθενέστερο οξειδωτικό μέσο και η ταχύτητα δράσης του είναι μικρότερη. Το προϊόν αναγωγής του αζώτου είναι το $\text{NO}(\text{g})$, το οποίο προκύπτει με μια διεργασία τριών ηλεκτρονίων, οπότε ο αριθμός οξειδωσης του αζώτου μεταβάλλεται από +5 σε +2:



$\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$

Η οξειδωτική δράση των αλογόνων βασίζεται στη μετατροπή των ηλεκτρικώς ουδέτερων μορίων τους σε αλογονούχα ιόντα, με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, οπότε ο αριθμός οξειδωσης κάθε αλογόνου μεταβάλλεται από 0 σε -1:

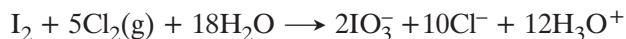


Η οξειδωτική ισχύς των αλογόνων ελαττώνεται με αύξηση της σχετικής ατομικής τους μάζας. Το I_2 είναι αρκετά ισχυρό οξειδωτικό μέσο και μπορεί να συμμετάσχει σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, παρουσία ενός ισχυρού έως μετρίως ισχυρού αναγωγικού μέσου. Μπορεί όμως να δράσει και ως αναγωγικό μέσο.

Η οξειδωτική ή η αναγωγική ικανότητα του I_2 εξαρτάται από την αναγωγική ή την οξειδωτική ικανότητα του σώματος με το οποίο αντιδρά. Παρουσία H_2SO_3 , η δράση του είναι οξειδωτική,



ενώ παρουσία χλωρίου η δράση του είναι αναγωγική:



Βασιλικό νερό

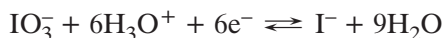
Είναι μείγμα τριών όγκων πυκνού HCl και ενός όγκου πυκνού HNO₃ και είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Οξειδώνει (και διαλύει) τα ευγενή μέταλλα, όπως το χρυσό και το λευκόχρυσο. Η δράση του βασίζεται στο σχηματισμό χλωρίου:



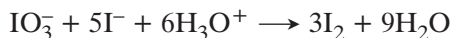
Στην πραγματικότητα, η αντίδραση είναι πιο πολύπλοκη και, εκτός του χλωριούχου νιτροζιλίου, NOCl(g), έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί και άλλα προϊόντα. Η οξειδωτική δράση του χλωρίου βασίζεται στη διεργασία που περιγράφηκε προηγουμένως.

KBrO₃, KIO₃

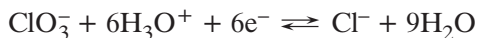
Είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα, ιδιαίτερος σε όξινα διαλύματα. Το KBrO₃ είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο απ'ό,τι το KIO₃. Παρουσία ισχυρών αναγωγικών σωμάτων, τα ιόντα BrO₃⁻ και IO₃⁻ μετατρέπονται στα ιόντα Br⁻ και I⁻, οπότε με μια διεργασία έξι ηλεκτρονίων, οι αριθμοί οξείδωσης του βρωμίου και του ιωδίου μεταβάλλονται από +5 σε -1 αντιστοίχως:



Τα σχηματιζόμενα ιόντα Br⁻ και I⁻, παρουσία περίσσειας των αντίστοιχων οξειδωτικών μέσων, σε όξινα διαλύματα, μετατρέπονται σε Br₂ και I₂ αντιστοίχως:

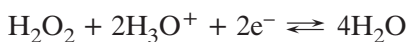
**KClO₃**

Είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η οξειδωτική του ικανότητα οφείλεται στη μετατροπή του ιόντος ClO₃⁻ στο ιόν Cl⁻, οπότε με μια διεργασία έξι ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξείδωσης του χλωρίου μεταβάλλεται από +5 σε -1:

**H₂O₂**

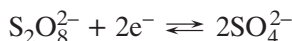
Το H₂O₂ είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Η οξειδωτική του δράση, σε όξινο ή αλ-

καλικό περιβάλλον, βασιζεται σε μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων με σχηματισμό H_2O , οπότε ο μέσος αριθμός οξειδωσης κάθε ατόμου οξυγόνου μεταβάλλεται από -1 σε -2 και η συνολική απόλυτη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης του οξυγόνου, για κάθε μόριο H_2O_2 , είναι 2:



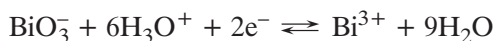
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Από τη δομή του υπερθειικού ιόντος, $(\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3)^{2-}$, προκύπτει ότι ο αριθμός οξειδωσης του θείου είναι $+6$ και, εξαιτίας του δεσμού $-\text{O}-\text{O}-$, τα δύο άτομα του οξυγόνου που συμμετέχουν σ' αυτόν έχουν αριθμό οξειδωσης -1 . Η ισχυρή οξειδωτική δράση του ιόντος $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, σε όξινα διαλύματα, βασιζεται στη μετατροπή του στο ιόν SO_4^{2-} , με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, οπότε ο αριθμός οξειδωσης των δύο ατόμων του οξυγόνου του δεσμού $-\text{O}-\text{O}-$ μεταβάλλεται από -1 σε -2 :



NaBiO_3

Είναι ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά σώματα και σε όξινα διαλύματα το βισμούθιο ιόν, BiO_3^- , μετατρέπεται στο ιόν Bi^{3+} , οπότε με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξειδωσης του βισμούθιου μεταβάλλεται από $+5$ σε $+3$:



2.5.2. Κυριότερα αναγωγικά μέσα

Τα κυριότερα αναγωγικά μέσα είναι τα ιόντα των μετάλλων, στα οποία τα μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλές καταστάσεις οξειδωσης, τα μέταλλα, τα ανιόντα των αμετάλλων, καθώς επίσης και τα μόρια ή ιόντα που περιέχουν κάποιο στοιχείο ενωμένο με το οξυγόνο και το οποίο βρίσκεται σε χαμηλή κατάσταση οξειδωσης. Τα κυριότερα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται στη χημική ανάλυση είναι τα εξής:

H_2O_2

Προηγουμένως αναφέρθηκε ότι το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Μπορεί όμως να δράσει και ως ισχυρό αναγωγικό μέσο, τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Η αναγωγική του δράση οφείλεται στο σχηματισμό αερίου O_2 , με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων:



Ο αριθμός οξειδωσης κάθε ατόμου οξυγόνου μεταβάλλεται από -1 σε 0 , και η συνολική απόλυτη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης του οξυγόνου, για κάθε μόριο H_2O_2 , είναι 2 .

Γενικά ο ρόλος του H_2O_2 στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής εξαρτάται από τη σχετική ισχύ του οξειδωτικού ή του αναγωγικού μέσου με το οποίο αντιδρά, καθώς επίσης και από το pH του διαλύματος.

$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3$

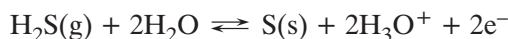
Το $\text{SO}_2(\text{g})$, όταν διαλύεται στο H_2O , σχηματίζει H_2SO_3 . Είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και η αναγωγική του ικανότητα βασίζεται στη μετατροπή του ιόντος SO_3^{2-} στο ιόν SO_4^{2-} . Ο αριθμός οξειδωσης του θείου μεταβάλλεται από $+4$ σε $+6$, με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων:



Για την αναγωγή χρησιμοποιείται κυρίως το Na_2SO_3 σε όξινο περιβάλλον.

H_2S

Το $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ή κορεσμένο διάλυμά του χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη χημική ανάλυση ως μέσο καταβύθισης. Παρουσία οξειδωτικών ιόντων, όπως π.χ. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Fe^{3+} και AsO_4^{3-} ή οξειδωτικών ουσιών, όπως HNO_3 , Br_2 ή Cl_2 , το $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ μετατρέπεται σε στοιχειακό S . Ο αριθμός οξειδωσης του θείου μεταβάλλεται από -2 σε 0 , με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων:



Επομένως τα σχηματιζόμενα θειούχα ιζήματα θα περιέχουν επίσης μερική ποσότητα ελεύθερου θείου.

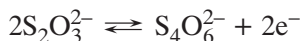
Ενδέχεται όμως το προϊόν μετατροπής να είναι το ιόν SO_4^{2-} , οπότε ο αριθμός οξειδωσης του θείου μεταβάλλεται από -2 σε $+6$, με μια διεργασία οκτώ ηλεκτρονίων:



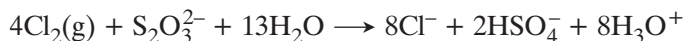
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Είναι σπουδαίο αναγωγικό μέσο και χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική ανάλυση. Η αναγωγική του δράση οφείλεται στη μετατροπή του ιόντος $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ στο ιόν

$S_4O_6^{2-}$, σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον, οπότε με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, ο μέσος αριθμός οξειδωσης κάθε ατόμου θείου μεταβάλλεται από +2 σε +2,5, και η συνολική απόλυτη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης του θείου είναι 2 :



Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την καταστροφή του υπολειμματικού χλωρίου, μετά τη λεύκανση των ινών,



οπότε ο αριθμός οξειδωσης του θείου μεταβάλλεται από +2 σε +6 και του χλωρίου από 0 σε -1.

HI, I⁻

Το ιόν I⁻ ανάγει ένα σημαντικό αριθμό ενώσεων, ενώ το ίδιο μετατρέπεται σε I₂, οπότε με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων ο αριθμός οξειδωσης του ιωδίου μεταβάλλεται από -1 σε 0:



Το ιόν I⁻ συνήθως προσθέεται σ' ένα διάλυμα με τη μορφή KI. Αν διάλυμα KI οξιניστεί με πυκνό διάλυμα HCl και εκτεθεί στον αέρα, τότε το χρώμα του γίνεται κίτρινο και στη συνέχεια καστανό, εξαιτίας της οξειδωτικής δράσης του αέρα:



SnCl₂

Το ιόν Sn²⁺ είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο σε όξινο περιβάλλον και μετατρέπεται στο ιόν Sn⁴⁺, οπότε με μια διεργασία δύο ηλεκτρονίων, ο αριθμός οξειδωσης του κασσιτέρου μεταβάλλεται από +2 σε +4:

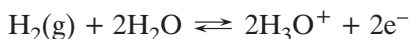


Τα διαλύματα του SnCl₂ είναι ασταθή παρουσία του αέρα, εξαιτίας της οξειδωσης του ιόντος Sn²⁺ από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο:

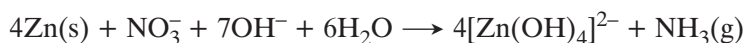
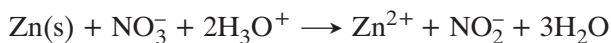


Μέταλλα, H₂

Η αναγωγική δράση των μετάλλων και του υδρογόνου βασίζεται στη μετατροπή τους σε κατιόντα με τη χαμηλότερη βαθμίδα οξειδωσής τους. Η μετατροπή γίνεται με αποβολή ηλεκτρονίων, π.χ.:



Η αναγωγή μπορεί να γίνει σε ουδέτερο, όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Για παράδειγμα, ο ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό μέσο σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον:



2.6. Ισοστάθμιση χημικών εξισώσεων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

Πολλές εξισώσεις οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων δεν μπορούν εύκολα να ισοσταθμιστούν με μια απλή προσεκτική παρατήρηση. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι ισοστάθμισης των πιο πολύπλοκων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Είναι η *μέθοδος του αριθμού οξειδωσης*, η *μέθοδος των ημιαντιδράσεων* και η *αλγεβρική μέθοδος*. Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στο γεγονός ότι η οξείδωση και η αναγωγή γίνονται ταυτόχρονα και ότι το οξειδωτικό και το αναγωγικό μέσο πρέπει να αντιδρούν με ισοδύναμες ποσότητες. Προϋπόθεση όλων των μεθόδων είναι η βαθειά γνώση της συμπεριφοράς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων και των προϊόντων της αντίδρασης.

Καμιά από τις μεθόδους αυτές δεν δίνει την αληθινή εικόνα του μηχανισμού της αντίδρασης, απλώς αποτελούν τεχνάσματα για την εύκολη ισοστάθμιση των εξισώσεων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Οι τελικές ισοσταθμισμένες εξισώσεις πρέπει να παρουσιάζουν, όχι μόνο ισοσταθμίσεις ατόμων, αλλά και ιοντικών φορτίων. Επίσης δεν πρέπει σ' αυτές να εμφανίζονται ηλεκτρόνια.

2.6.1. Μέθοδος αριθμού οξειδωσης

Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι η ολική ελάττωση των αριθμών οξειδωσης των στοιχείων που ανάγονται πρέπει να είναι ίση με την ολική αύξηση των αριθμών οξειδωσης των στοιχείων που οξειδώνονται.

Είναι η μόνη μέθοδος για την ισοστάθμιση των εξισώσεων των μοριακών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, χρησιμοποιείται όμως εξίσου καλά και για τις ιοντικές αντιδράσεις. Περιλαμβάνει τα ακόλουθα οκτώ στάδια:

1) Γράφεται η ελλιπής εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με τους χημικούς τύπους του οξειδωτικού και του αναγωγικού μέσου στο πρώτο σκέλος και τα προϊόντα της οξειδοαναγωγικής δράσης στο δεύτερο σκέλος της εξίσωσης.

2) Σημειώνονται οι αριθμοί οξείδωσης των ατόμων που οξειδώνονται ή ανάγονται.

3) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων που οξειδώνονται ή ανάγονται.

4) Καθορίζεται η απόλυτη τιμή της συνολικής μεταβολής των αριθμών οξείδωσης, $|\Delta Z|$, των ατόμων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση.

5) Ρυθμίζονται οι συντελεστές του οξειδωτικού και του αναγωγικού, ώστε να υπάρχει ισοστάθμιση της μεταβολής των αριθμών οξείδωσης. Αν οι συντελεστές έχουν κοινό διαιρέτη, τότε διαιρούνται μ' αυτόν, ώστε οι συντελεστές να είναι όσο το δυνατό μικρότεροι.

6) Ισοσταθμίζονται οι αριθμοί φορτίου με προσθήκη του ακριβούς αριθμού ιόντων H_3O^+ ή OH^- στο κατάλληλο σκέλος της εξίσωσης της αντίδρασης, όταν η αντίδραση γίνεται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον αντιστοίχως.

7) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων υδρογόνου με προσθήκη του ακριβούς αριθμού μορίων H_2O στο κατάλληλο σκέλος της εξίσωσης της αντίδρασης. Στη συνέχεια γίνεται αναγωγή των όμοιων όρων των μορίων του H_2O , όταν εμφανίζονται σ' ένα ή και στα δύο σκέλη της εξίσωσης.

8) Ελέγχεται η τελική εξίσωση της αντίδρασης, ώστε να υπάρχει ισοστάθμιση ατόμων και αριθμών φορτίου των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτήν.

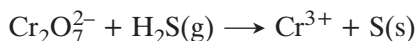
Όταν ισοσταθμίζεται η εξίσωση μιας μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, θα πρέπει να είναι γνωστή η ταυτότητα των ενώσεων που παρέχουν τα ιόντα που συμμετέχουν στην αντίστοιχη καθαρά ιοντική εξίσωση.

Παράδειγμα 1

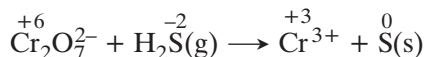
Σε όξινο διάλυμα, το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και το H_2S αντιδρούν και σχηματίζονται το ιόν Cr^{3+} και στοιχειακό S. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Λύση

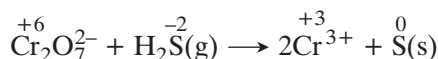
1) Γράφεται η ελλιπής εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, που περιλαμβάνει τους χημικούς τύπους του οξειδωτικού και του αναγωγικού μέσου, καθώς επίσης και τα προϊόντα της οξειδοαναγωγικής τους δράσης:



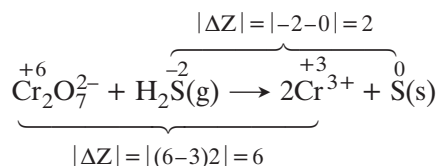
2) Σημειώνονται οι αριθμοί οξείδωσης των ατόμων που οξειδώνονται ή ανάγονται:



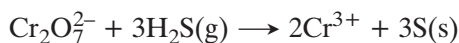
3) Ισοσταθμίζονται τα άτομα που οξειδώνονται ή ανάγονται:



4) Καθορίζεται η απόλυτη τιμή της συνολικής μεταβολής των αριθμών οξείδωσης των ατόμων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση:



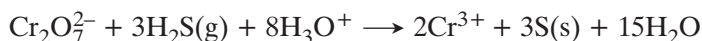
5) Το ελάχιστο κοινό πολλαπλάσιο των αριθμών που παριστάνουν την απόλυτη τιμή της συνολικής μεταβολής των αριθμών οξείδωσης των ατόμων του οξειδοαναγωγικού συστήματος είναι ΕΚΠ(2,6) = 6. Άρα ο συντελεστής του ιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είναι 1 και του H_2S 3:



6) Ισοσταθμίζονται οι αριθμοί φορτίου, με προσθήκη $8\text{H}_3\text{O}^+$ στο πρώτο σκέλος της εξίσωσης της αντίδρασης:

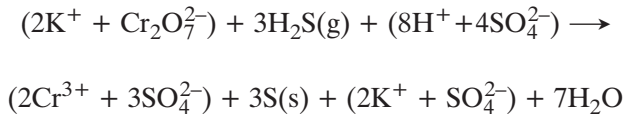


7) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων υδρογόνου, με προσθήκη $15\text{H}_2\text{O}$ στο δεύτερο σκέλος της εξίσωσης της αντίδρασης:



8) Ελέγχεται η τελική εξίσωση της αντίδρασης για την ισοστάθμιση ατόμων και αριθμών φορτίου των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτήν. Πράγματι είναι ορθή, γιατί σε κάθε σκέλος της εξίσωσης υπάρχει ίδιος αριθμός ατόμων από κάθε στοιχείο και οι αριθμοί φορτίου είναι +6 για κάθε σκέλος της εξίσωσης.

Αν οι ενώσεις που αντιδρούν είναι το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και το H_2S και η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον με H_2SO_4 , τότε η ισοσταθμισμένη εξίσωση της μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι



ή:

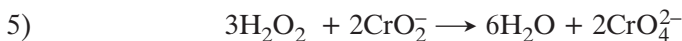
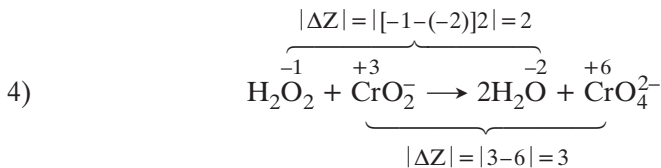
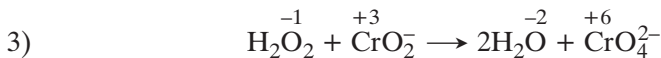
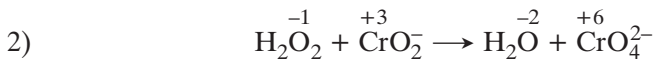
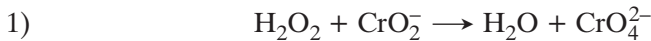


Παράδειγμα 2

Το ιόν CrO_2^- μετατρέπεται στο ιόν CrO_4^{2-} , από το H_2O_2 , σε αλκαλικό περιβάλλον. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Λύση

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, εκτός από το στάδιο 6, το οποίο διαφοροποιείται, επειδή η αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον:



6) Γίνεται ισοστάθμιση των αριθμών φορτίου, με προσθήκη 2OH^- στο πρώτο σκέλος της εξίσωσης της αντίδρασης:





ή:



8) Η τελική εξίσωση της αντίδρασης είναι ορθή, γιατί υπάρχει ισοστάθμιση ατόμων και αριθμών φορτίου των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτήν. Οι αριθμοί φορτίου είναι -4 για κάθε σκέλος της εξίσωσης.

Αν οι ενώσεις που αντιδρούν είναι ο χρωμίτης, KCrO_2 , και το H_2O_2 , και η αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον με KOH , τότε η ισοσταθμισμένη εξίσωση της μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι



ή:



2.6.2. Μέθοδος ημιαντιδράσεων

Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παρέχονται από το αναγωγικό μέσο είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνονται από το οξειδωτικό μέσο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως στις ιοντικές αντιδράσεις, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί εξίσου καλά και στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες, στην πραγματικότητα, δεν περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος παρουσιάζει, έναντι της μεθόδου του αριθμού οξείδωσης, τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1) Δεν είναι απαραίτητος ο αυθαίρετος καθορισμός των αριθμών οξείδωσης των ατόμων στα ιόντα ή τα μόρια σε κάθε στάδιο της οξειδοαναγωγικής διεργασίας, εκτός αν υπάρχει δυσκολία στον καθορισμό των στοιχείων που υφίστανται οξείδωση ή αναγωγή.

2) Τονίζει τον ιοντικό χαρακτήρα των αντιδράσεων και το ρόλο του διαλυτικού μέσου, μέσα στο οποίο γίνεται η αντίδραση.

3) Αποφεύγει τη χρησιμοποίηση τύπων, οι οποίοι, ενδεχομένως, δεν αντιπροσωπεύουν πραγματικές χημικές ουσίες, καθόσον χρησιμοποιεί φορτία για τα ιόντα που αποδειγμένα υπάρχουν.

4) Πολλές φορές παρέχει και το μηχανισμό της αντίδρασης.

Με τη μέθοδο αυτή η οξειδοαναγωγική αντίδραση χωρίζεται σε δύο ημιαντιδράσεις: την ημιαντίδραση οξείδωσης και την ημιαντίδραση αναγωγής, και για κάθε μία γράφεται μία μερική εξίσωση. Η μέθοδος περιλαμβάνει τα ακόλουθα οκτώ στάδια:

α) Γράφονται οι ελλειπείς μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής. Οι εξισώσεις αυτές περιλαμβάνουν *μόνο* τα στοιχεία ή τις ενώσεις που περιέχουν τα στοιχεία που οξειδώνονται ή ανάγονται, καθώς επίσης και τα προϊόντα οξείδωσης ή αναγωγής τους.

β) Γίνεται ισοστάθμιση *μόνο* των ατόμων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση.

γ) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων οξυγόνου σε κάθε μια από τις μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, με προσθήκη του ακριβούς αριθμού μορίων H_2O στο κατάλληλο σκέλος κάθε εξίσωσης.

δ) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων υδρογόνου σε κάθε μια από τις μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, με προσθήκη του ακριβούς αριθμού ιόντων H_3O^+ στο σκέλος κάθε εξίσωσης, όπου παρουσιάζεται έλλειψη ατόμων υδρογόνου, ενώ παραλλήλως προσθέτεται ίσος αριθμός μορίων H_2O στο άλλο σκέλος της εξίσωσης. Τονίζεται ότι το στάδιο αυτό δεν προκαλεί αναστάτωση του προηγούμενου σταδίου, δηλαδή του σταδίου ισοστάθμισης των ατόμων οξυγόνου.

ε) Γίνεται ισοστάθμιση των αριθμών φορτίου σε κάθε μια από τις μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, με προσθήκη του ακριβούς αριθμού ηλεκτρονίων στο κατάλληλο σκέλος κάθε εξίσωσης.

ζ) Πολλαπλασιάζεται η ισοσταθμισμένη μερική εξίσωση της ημιαντίδρασης αναγωγής με τον αριθμό των ηλεκτρονίων της ημιαντίδρασης οξείδωσης και αντιστρόφως, ώστε να υπάρχει ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων και στις δύο εξισώσεις. Αν οι συντελεστές έχουν κοινό διαιρέτη, τότε αυτοί διαιρούνται μ' αυτόν, ώστε να είναι όσο το δυνατό μικρότεροι.

η) Προσθέτονται κατά μέλη οι μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που προκύπτουν και γίνεται αναγωγή των όμοιων όρων είτε πρόκειται για ηλεκτρόνια είτε για ιόντα H_3O^+ και μόρια H_2O , όταν αυτά εμφανίζονται και στα δύο σκέλη της τελικής εξίσωσης.

θ) Γίνεται έλεγχος της τελικής εξίσωσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, ώστε να υπάρχει ισοστάθμιση ατόμων και αριθμών φορτίου των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτήν.

Όταν μια οξειδοαναγωγική αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον, τότε το ιόν H_3O^+ δεν πρέπει να εμφανίζεται στις δύο ημιαντιδράσεις ή στην ολική

αντίδραση. Για την ισοστάθμιση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε αλκαλικό περιβάλλον, μετά την ολοκλήρωση του πέμπτου σταδίου, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, προσθέτεται στη συνέχεια ο κατάλληλος αριθμός των ιόντων OH^- σε κάθε σκέλος της ημιαντίδρασης, ώστε να εξουδετερωθεί ο αριθμός των ιόντων H_3O^+ που υπάρχουν σ' αυτές. Με τη διαδικασία αυτή, κάθε ιόν H_3O^+ αντιδρά με κάθε ιόν OH^- και παράγονται δύο μόρια H_2O . Τέλος γίνεται απλοποίηση των μορίων του H_2O και στα δύο σκέλη της εξίσωσης. Η απλοποίηση μπορεί να γίνει στο σημείο αυτό ή στο στάδιο (η). Στη συνέχεια ακολουθείται η διαδικασία των σταδίων (ζ-θ), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

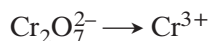
Όταν ζητείται η ισοστάθμιση της εξίσωσης μιας μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, θα πρέπει να είναι γνωστές οι ενώσεις που παρέχουν τα ιόντα που συμμετέχουν στην αντίστοιχη καθαρά ιοντική εξίσωση.

Παράδειγμα 1

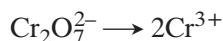
Σε όξινα διαλύματα, το ιόν Fe^{2+} μετατρέπεται στο ιόν Fe^{3+} από το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, το οποίο μετατρέπεται στο ιόν Cr^{3+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Λύση

α) Γράφονται οι ελλιπείς μερικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, οι οποίες περιλαμβάνουν άτομα ή ενώσεις που οξειδώνονται ή ανάγονται, καθώς επίσης και τα προϊόντα οξείδωσης ή αναγωγής τους:



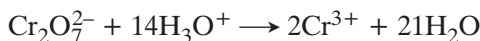
β) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση:



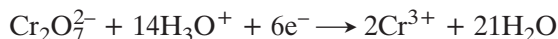
γ) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων οξυγόνου, με προσθήκη $7\text{H}_2\text{O}$ στο δεύτερο σκέλος της εξίσωσης της δεύτερης ημιαντίδρασης:



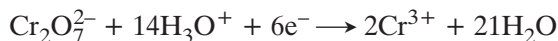
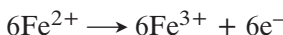
δ) Γίνεται ισοστάθμιση των ατόμων υδρογόνου, με προσθήκη $14\text{H}_3\text{O}^+$ στο πρώτο σκέλος της εξίσωσης της δεύτερης ημιαντίδρασης, ενώ παραλλήλως προσθέτονται $14\text{H}_2\text{O}$ στο δεύτερο σκέλος της:



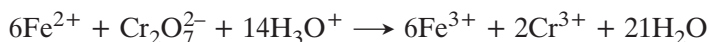
ε) Γίνεται ισοστάθμιση των αριθμών φορτίου, με προσθήκη $1e^-$ στο δεύτερο σκέλος της εξίσωσης της πρώτης ημιαντίδρασης και $6e^-$ στο πρώτο σκέλος της εξίσωσης της δεύτερης ημιαντίδρασης:



ζ) Το ελάχιστο κοινό πολλαπλάσιο των αριθμών των ηλεκτρονίων των δύο ημιαντιδράσεων είναι: ΕΚΠ (1,6) = 6. Πολλαπλασιάζονται οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων με τους αριθμούς 6 και 1 αντιστοίχως, ώστε να υπάρχει ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων και στις δύο ημιαντιδράσεις:

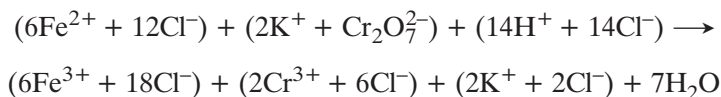


η) Προσθέτονται οι εξισώσεις των ημιαντιδράσεων κατά μέλη και γίνεται αναγωγή των όμοιων όρων:

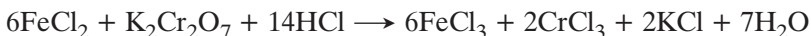


θ) Ελέγχεται η τελική εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης για την ορθότητα της ισοστάθμισης των ατόμων και των αριθμών φορτίου των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτήν. Πράγματι είναι ορθή, επειδή σε κάθε σκέλος της εξίσωσης υπάρχει ίδιος αριθμός ατόμων από κάθε στοιχείο και οι αριθμοί φορτίου είναι +24 για κάθε σκέλος της εξίσωσης.

Αν ζητείται η ισοστάθμιση της εξίσωσης της μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης που να περιλαμβάνει τα ιόντα της παραπάνω ιοντικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, πρέπει να είναι γνωστή η ταυτότητα των ενώσεων από τις οποίες προέρχονται τα ιόντα αυτά. Αν οι ενώσεις είναι το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ο FeCl_2 και το HCl , τότε η ισοσταθμισμένη εξίσωση της μοριακής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι



ή:



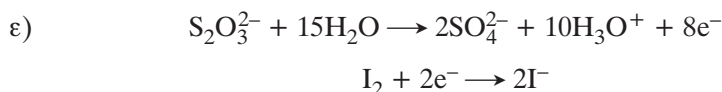
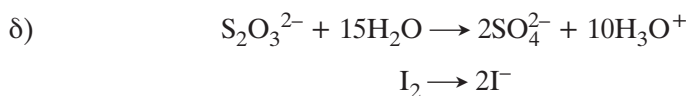
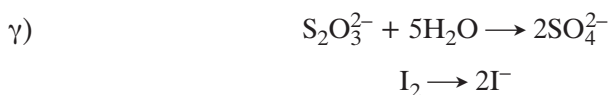
Τα ιόντα K^+ και Cl^- προσθέτονται και στα δύο σκέλη της εξίσωσης. Αξίζει να σημειωθεί πως κατανέμεται το ιόν Cl^- στο δεξιό σκέλος της εξίσωσης.

Παράδειγμα 2

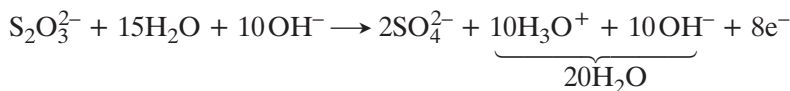
Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μετατροπής του I_2 στο ιόν I^- , από το ιόν $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, σε αλκαλικό περιβάλλον.

Λύση

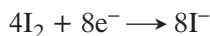
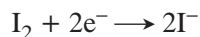
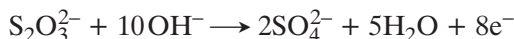
Ακολουθείται η ίδια διαδικασία, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, εκτός του σταδίου (ε), το οποίο διαφοροποιείται, γιατί η αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον:



Γίνεται προσθήκη 10OH^- 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 ,

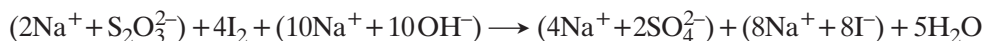


οπότε:

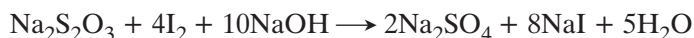


θ) Από τον έλεγχο της τελικής εξίσωσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης προκύπτει ότι είναι ορθή, επειδή υπάρχει ισοστάθμιση ατόμων και οι αριθμοί φορτίου είναι -12 για κάθε σκέλος της εξίσωσης.

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.

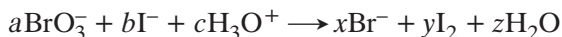
Για κάθε χημική αντίδραση προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων που έχει μία εξίσωση λιγότερη από τον αριθμό των άγνωστων. Επειδή όμως οι συντελεστές της εξίσωσης συνδέονται με αναλογία, ορίζεται ένας από τους άγνωστους ίσος με τη μονάδα και στη συνέχεια γίνεται επίλυση του συστήματος με γνωστή μεθοδολογία. 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:

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

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

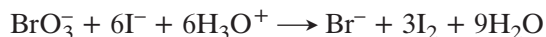
$$\text{Για το H:} \quad 3c = 2z \quad (3)$$

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

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

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.

- α) Ο αριθμός φορτίου είναι κλασματικός αριθμός, θετικός ή αρνητικός.
- β) Σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, γίνεται πάντοτε μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο που οξειδώνεται σ' ένα στοιχείο που ανάγεται.
- γ) Οι έννοιες αριθμός οξείδωσης και σθένος ενός ατόμου είναι ταυτόσημες.
- δ) Ο αριθμός οξείδωσης αντιπροσωπεύει πραγματικά φορτία.
- ε) Σε μια αυτοοξειδωτική αντίδραση, σ' ένα αντιδρών σώμα, περιέχεται πάντοτε ένα στοιχείο που έχει τουλάχιστον τρεις οξειδωτικές καταστάσεις.

- ζ) Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις γίνονται αυθόρμητα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση.
- η) Τα συστήματα οξειδοαναγωγής αποτελούνται απαραίτητως μόνο από ιόντα.
- θ) Η ισχύς ενός οξειδωτικού μέσου και η τάση πρόσληψης ηλεκτρονίων από το στοιχείο που ανάγεται είναι έννοιες ταυτόσημες.
- ι) 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 οποιαδήποτε συνθήκες οξύτητας του διαλύματος.
- λ) Τα προϊόντα αναγωγής του αζώτου του HNO_3 είναι συνήθως το $\text{NO}(\text{g})$ 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*;

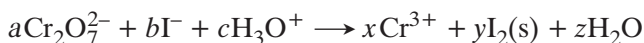
Άλυτα προβλήματα

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

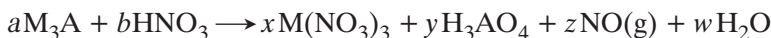
6) Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ του ιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και του H_2SO_3 σε όξινο διάλυμα.

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.

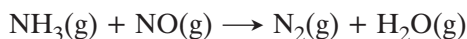
10) Να ισοσταθμιστεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης,



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 ιόντος H_2O_2 , λαμβάνεται το ιόν Mn^{2+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 14) Όταν διάλυμα ιόντος Sn^{2+} σε αραιό διάλυμα HNO_3 κατεργάζεται με διάλυμα ιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, λαμβάνονται τα ιόντα Sn^{4+} και Cr^{3+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 15) Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μετατροπής του ιόντος Cr^{3+} στο ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από το ιόν MnO_4^- , παρουσία H_2SO_4 .
- 16) Όταν κατεργάζεται PbS(s) με διάλυμα H_2O_2 , τότε λαμβάνεται PbSO_4 . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 17) Ίζημα CdS διαλύεται σε διάλυμα αραιού και θερμού HNO_3 . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 18) Αραιό διάλυμα ιόντος Mn^{2+} θερμαίνεται με διάλυμα PbO_2 και πυκνό διάλυμα HNO_3 , οπότε λαμβάνονται τα ιόντα MnO_4^- και Pb^{2+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 19) Σε όξινα διαλύματα, το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μετατρέπεται στο ιόν Cr^{3+} από το ιόν $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, το οποίο μετατρέπεται σε $\text{CO}_2(\text{g})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 20) Η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ αντιδρά με το ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον, οπότε λαμβάνονται το ιόν Cr^{3+} και το CH_3COOH . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- 21) Σε αλκαλικά διαλύματα, το $\text{Br}_2(\text{l})$ μετατρέπεται στα ιόντα BrO_3^- και Br^- . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

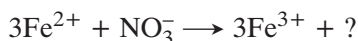
22) Να ισοσταθμιστεί η παρακάτω οξειδοαναγωγική αντίδραση:



23) Σε όξινα διαλύματα, το ιόν SO_3^{2-} μετατρέπεται στο ιόν SO_4^{2-} από το ιόν MnO_4^- , το οποίο μετατρέπεται στο ιόν Mn^{2+} . Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

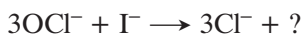
24) Σε αλκαλικά διαλύματα, το ιόν CN^- μετατρέπεται στο ιόν OCN^- από το ιόν MnO_4^- , το οποίο μετατρέπεται σε $\text{MnO}_2(\text{s})$. Να γραφτεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

25) Στη θερμοκρασία δωματίου, η αντίδραση μεταξύ διαλυμάτων ιόντων Fe^{2+} και NO_3^- είναι αργή. Όταν όμως το διάλυμα θερμαίνεται παρουσία μολυβδαινικού ιόντος, MoO_4^{2-} , που δρα καταλυτικά, τότε το άζωτο του ιόντος NO_3^- ανάγεται, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Να βρεθεί η ταυτότητα του προϊόντος αναγωγής του αζώτου του ιόντος NO_3^- και να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

26) Η αντίδραση μεταξύ διαλυμάτων ιόντων OCl^- και I^- οδηγεί στο σχηματισμό του ιόντος Cl^- και ενός ιόντος που περιέχει το στοιχείο ιώδιο, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του ιόντος που περιέχει το στοιχείο ιώδιο και να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

27) Αλκαλικό διάλυμα βισμούθιδους ιόντος, BiO_2^- , αντιδρά με διάλυμα ιόντος βαναδυλίου, VO^{2+} , προς βαναδικό ιόν, VO_3^- . Αν ποσότητα 1 mmol διαλύματος BiO_2^- αντιδρά ακριβώς με ποσότητα 3 mmol διαλύματος VO^{2+} , να βρεθεί η ταυτότητα του προϊόντος αναγωγής του βισμούθιου του ιόντος BiO_2^- και να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

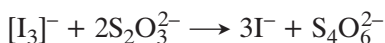
28) Σε ισχυρό όξινο διάλυμα, ποσότητα 0,75 mmol υδροξυλαμίνης, NH_2OH , αντιδρά με ποσότητα 1,25 mmol ιόντος BrO_3^- , σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Επειδή η ποσότητα του ιόντος BrO_3^- βρίσκεται σε περίσσεια θεωρείται ότι η NH_2OH οξειδώνεται πλήρως. Η πλεονάζουσα ποσότητα του ιόντος BrO_3^- αντιδρά με περίσσεια διαλύματος ιόντος I^- , σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:

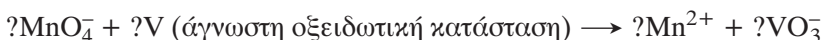


Τέλος η παραγόμενη ποσότητα του ιόντος $[I_3]^-$ αντιδρά με ποσότητα 3 mmol διαλύματος ιόντος $S_2O_3^{2-}$, σύμφωνα με την εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του προϊόντος οξείδωσης του αζώτου της NH_2OH , με δεδομένο ότι τα πιθανά προϊόντα οξείδωσής του σε υδατικά διαλύματα είναι τα ακόλουθα: $N_2(g)$, $N_2O(g)$, $NO(g)$, NO_2^- , $NO_2(g)$ και NO_3^- . Επίσης να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

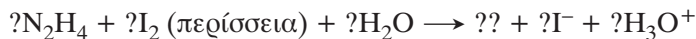
29) Όταν το πεντοξείδιο του βαναδίου, V_2O_5 , διαλύεται σε διάλυμα ισχυρού οξέος, λαμβάνεται κίτρινο διάλυμα ιόντος βαναδίου, όπου η οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου είναι +5. Στο κίτρινο διάλυμα, που περιέχει ποσότητα 1,65 mmol του ιόντος, διαβιβάζεται $SO_2(g)$, οπότε το χρώμα του διαλύματος γίνεται γαλάζιο, εξαιτίας της αναγωγής του βαναδίου του ιόντος βαναδίου. Η περίσσεια του $SO_2(g)$ απομακρύνεται με θέρμανση και στη συνέχεια το βανάδιο επανοξειδώνεται στην αρχική του οξειδωτική κατάσταση +5 με ποσότητα 0,33 mmol διαλύματος ιόντος MnO_4^- , σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



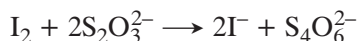
Να βρεθεί η ταυτότητα του ιόντος βαναδίου στο γαλάζιο διάλυμα, αν είναι γνωστό ότι τα προϊόντα οξείδωσης του βαναδίου σε υδατικά διαλύματα είναι τα ακόλουθα: VO_2^+ ή VO_3^- (κίτρινο), VO^{2+} , V^{3+} και V^{2+} . Επίσης να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

30) Προκειμένου να προσδιοριστεί η στοιχειομετρία της αντίδρασης μεταξύ της υδραζίνης, N_2H_4 , και του I_2 , ποσότητα 0,24 mmol διαλύματος N_2H_4 αντιδρά με

ποσότητα 0,72 mmol διαλύματος I_2 . Με δεδομένο ότι υπάρχει περίσσεια διαλύματος I_2 , θεωρείται ότι η N_2H_4 αντιδρά πλήρως, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Μετά την περάτωση της αντίδρασης, η περίσσεια του I_2 αντιδρά με ποσότητα 0,48 mmol διαλύματος $S_2O_3^{2-}$, σύμφωνα με την εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του προϊόντος οξείδωσης του αζώτου της N_2H_4 , με δεδομένο ότι τα πιθανά προϊόντα οξείδωσής του, σε υδατικά διαλύματα, είναι τα ακόλουθα: NH_2OH , $N_2(g)$, $N_2O(g)$, $NO(g)$, NO_2^- , $NO_2(g)$ και NO_3^- . Επίσης να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

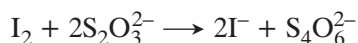
31) Με τη χρησιμοποίηση *μόνο* των παρακάτω πειραματικών δεδομένων να ισοσταθμιστεί η εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ του Cl_2 και του ιόντος $S_2O_3^{2-}$: $Cl_2(g)$ διαβιβάζεται σε διάλυμα ιόντος $S_2O_3^{2-}$, μέχρι να περατωθεί η αντίδραση και η περίσσεια του Cl_2 απομακρύνεται με διαβίβαση αερίου N_2 . Βρέθηκε ότι ποσότητα 1,25 mmol διαλύματος ιόντος $S_2O_3^{2-}$:

α) Απαιτεί 12,5 mmol διαλύματος KOH για την εξουδετέρωση των όξινων συστατικών του διαλύματος.

β) Απαιτεί 10 mmol διαλύματος $AgNO_3$ για την πλήρη καταβύθιση της ποσότητας του ιόντος Cl^- του διαλύματος.

γ) Δίνει 2,5 mmol λευκού ιζήματος, όταν κατεργάζεται με περίσσεια υδατικού διαλύματος $BaCl_2$.

Το I_2 αντιδρά με το ιόν $S_2O_3^{2-}$, σύμφωνα με την εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Να συγκριθούν οι μεταβολές των αριθμών οξείδωσης του χλωρίου και του θείου στην πρώτη εξίσωση, με εκείνες του ιωδίου και του θείου στη δεύτερη. Ποια εξήγηση μπορεί να δοθεί για τη διαφορετική συμπεριφορά των αλογόνων αυτών;

32) Διάλυμα υδροξυλαμίνης, NH_2OH , που περιέχει 1,295 mmol αυτής, προσθέτεται σε όξινο διάλυμα $1 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$, που περιέχει ποσότητα ιόντος Fe^{3+} σε πε-

ρίσσεια. Το διάλυμα κατόπιν αραιώνεται με αποσταγμένο H_2O , ψύχεται και η σχηματιζόμενη ποσότητα του ιόντος Fe^{2+} αντιδρά με ποσότητα 0,518 mmol διαλύματος ιόντος MnO_4^- . Να προσδιοριστεί η ταυτότητα του προϊόντος οξειδωσης του αζώτου της NH_2OH , δεδομένου ότι τα πιθανά προϊόντα οξειδωσής του σε υδατικά διαλύματα είναι τα ακόλουθα: $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$, HNO_2 , $\text{NO}_2(\text{g})$ και NO_3^- . Επίσης να γραφτεί η ισοσταθμισμένη εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.