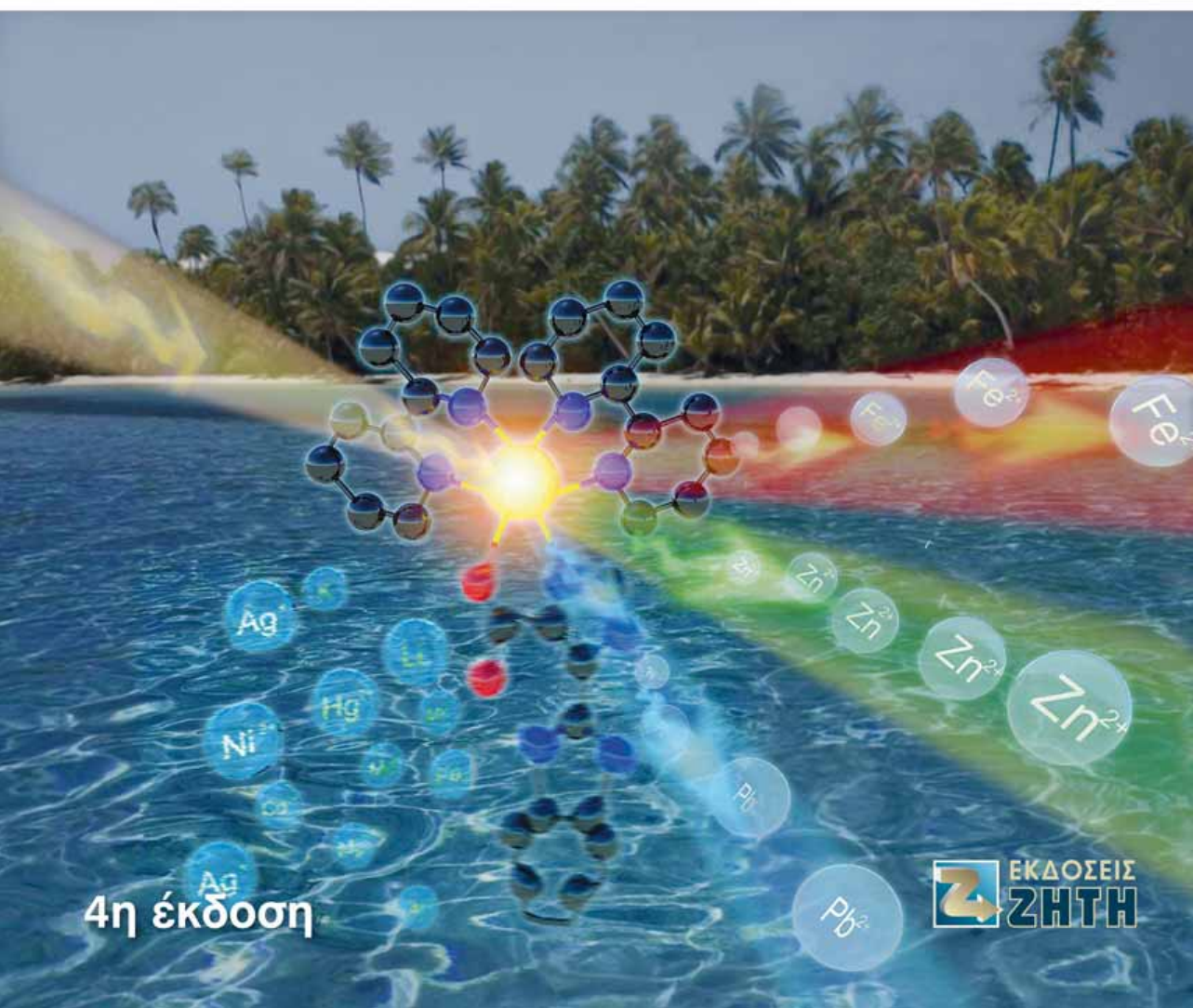


Δημήτριος Γ. Θεμελής

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



4η έκδοση

ΕΚΔΟΣΕΙΣ  
ΖΗΤΗ

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

ISBN 978-960-456-444-6

© Copyright: Δ. Γ. Θεμελίας, 4η έκδοση, Σεπτέμβριος 2015, Θεσσαλονίκη.

---

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

---

**Φωτοστοιχειοθεσία**

**Εκτύπωση**  
**Βιβλιοδεσία**

**Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ**

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας  
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19  
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



**www.ziti.gr**

**ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:**

Αρμενοπούλου 27, 546 35 Θεσσαλονίκη  
Τηλ.: 2310.203.720, Fax: 2310.211.305 • e-mail: sales@ziti.gr

**ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΩΛΗΣΗ ΛΙΑΝΙΚΗ-ΧΟΝΔΡΙΚΗ:**

Χαριλάου Τρικούπη 22, 106 79 Αθήνα  
Τηλ.-Fax: 210.3816.650 • e-mail: athina@ziti.gr

**ΣΤΟΑ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:**

Πεσμαζόγλου 5, 105 64 Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210.3211.097

**ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ:** www.ziti.gr

*Σε όλους εκείνους  
που με τις άοκνες  
προσπάθειές τους  
συντέλεσαν τα μέγιστα  
στην ανάπτυξη  
της Αναλυτικής Χημείας*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Το βιβλίο αυτό αποτελεί ένα σύγχρονο εγχειρίδιο και στόχος του είναι να δώσει στους φοιτητές τη δυνατότητα να αποκτήσουν ένα ισχυρό και στέρεο υπόβαθρο εκείνων των βασικών αρχών της χημείας που πρωτίστως ενδιαφέρουν την Αναλυτική Χημεία. Κατανοώντας τις αρχές αυτές, πιστεύω ότι οι φοιτητές θα μπορούν να τις εφαρμόσουν όχι μόνο σε όλους τους κλάδους της χημείας, αλλά και σε συγγενείς μ' αυτήν επιστημονικούς κλάδους, όπως: η Ιατρική, η Βιολογία, η Βιοχημεία, η Γεωλογία κτλ. Ο τελικός σκοπός του βιβλίου είναι διπλός: αφενός να δώσει στους φοιτητές ένα κυριολεκτικά σύγχρονο βιβλίο που να διαβάζεται εύκολα, ευχάριστα και να είναι ευκόλως κατανοητό και αφετέρου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθόλη τη διάρκεια των σπουδών τους. Θα θεωρηθεί ότι θα είναι πετυχημένο το βιβλίο, αν θα μπορέσει να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης των φοιτητών για τη λύση νέων προβλημάτων της Αναλυτικής Χημείας. Επιπροσθέτως, ελπίζω ότι με τη βοήθεια των γνώσεων που θα αποκτηθούν από τη μελέτη του βιβλίου αυτού οι φοιτητές να μπορέσουν να αναπτύξουν τις απαραίτητες δεξιότητες, ώστε να επιλύουν προβλήματα Αναλυτικής Χημείας μ' ένα ποσοτικό τρόπο.

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

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

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

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

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

Στη συνέχεια εξετάζονται, με αναλυτικό και εμπειριστατωμένο τρόπο, θέματα της ταχύτητας 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.

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

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

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

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

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

τους εφοδιάσουν με αυτοπεποίθηση και ικανότητες, ώστε να λαμβάνουν αναλυτικά πειραματικά δεδομένα υψηλής πιστότητας. Έτσι στο κεφάλαιο 12 παραθέτονται 14 προσεκτικώς επιλεγμένες εργαστηριακές ασκήσεις που αφορούν τη θεματολογία των θεωρητικών κεφαλαίων 1-8, ώστε να γίνουν πιο κατανοητές οι έννοιες των κεφαλαίων αυτών. Κάθε μια από τις ασκήσεις αυτές περιλαμβάνει την αρχή και τις χημικές αντιδράσεις που συμμετέχουν σ' αυτήν, τα σκεύη και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, τη λεπτομερή πορεία εργασίας που ακολουθείται και τελικώς την επεξεργασία των ληφθέντων πειραματικών δεδομένων. Επιπροσθέτως, στο ίδιο κεφάλαιο παρέχονται οι έννοιες και μεθοδολογίες της Ανόργανης Στοιχειακής Ποιοτικής Χημικής Ανάλυσης με την Υγροχημική Τεχνική, περιγράφοντας λεπτομερώς, ως τυπικό παράδειγμα συστηματικής Υγροχημικής Ανόργανης Στοιχειακής Ποιοτικής Χημικής Ανάλυσης των κατιόντων, μόνο την Πρώτη Αναλυτική Ομάδα αυτών, ενώ δίνονται μόνο μερικές επιλεγμένες αντιδράσεις ανίχνευσης ορισμένων κατιόντων των υπόλοιπων Αναλυτικών Ομάδων.

Στο τέλος του βιβλίου δίνονται 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 διαμέτρων διάφορων εφυδατωμένων ιόντων και διάφορων σταθερών (διάστασης ασθενών οξέων και βάσεων, γινομένου διαλυτότητας, αστάθειας σύμπλοκων ιόντων, πρότυπων και τυπικών δυναμικών) που είναι απαραίτητοι για την επίλυση των διάφορων προβλημάτων και απαντήσεις άλυτων προβλημάτων. Επιπροσθέτως, προκειμένου να βοηθηθούν οι φοιτητές στη βαθειά κατανόηση των εννοιών που διδάχτηκαν, δίνονται απαντήσεις επιλεγμένων ερωτήσεων, λύσεις επιλεγμένων άλυτων προβλημάτων και απαντήσεις άλυτων προβλημάτων. Τέλος παραθέτονται ευρετήρια συμβόλων και ξενόγλωσσων όρων, επιπροσθέτως του ευρετηρίου των ελληνικών όρων.

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

Ένα βιβλίο αυτής της έκτασης και της πολυσυνθετότητας είναι το αποτέλεσμα της συνεργασίας πολλών επιστημόνων. Θα ήθελα από τη θέση αυτή, να ευ-

χαριστήσω αφενός όλους τους συναδέλφους μου στο Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ και αφετέρου τους αγαπημένους μου φοιτητές που με τις εύστοχες υποδείξεις τους σε πολλά από τα θιγόμενα θέματα του βιβλίου συνέβαλαν στο τελείωμα αυτού του βιβλίου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου 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.

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 2015

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

vii

## 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**

<b>3.1.</b> Διαλύματα. Διαλυτότητα ουσιών	47
<b>3.2.</b> Συγκέντρωση διαλυμάτων	48
3.2.1. Ορισμοί κλασικών φυσικών μεγεθών	49
3.2.2. Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων	51
<b>3.3.</b> 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
<b>3.4.</b> Ισοστάθμιση φορτίου ή νόμος ηλεκτρικής ουδετερότητας	63
<b>3.5.</b> Ισοστάθμιση μάζας	65
Ερωτήσεις	68
Λυμένα προβλήματα	69
Άλυτα προβλήματα	78

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

#### **ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ**

<b>4.1.</b> 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
<b>4.2. Χημική ισορροπία</b>	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**

<b>5.1. Ηλεκτρολύτες και μη ηλεκτρολύτες</b>	159
<b>5.2. Βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη</b>	160
<b>5.3. Θεωρίες οξέων και βάσεων</b>	161
5.3.1. Θεωρία Arrhenius	161
5.3.2. Θεωρία Brønsted - Lowry	162
5.3.3. Θεωρία Lewis	170
<b>5.4. Διάσταση ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων</b>	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
<b>5.5. Διάσταση ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων</b>	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
<b>5.6. Διάσταση <math>H_2O</math>. Κλίμακα pH</b>	190
5.6.1. Αυτοδιάσταση ή αυτοπρωτόλυση $H_2O$	191
5.6.2. pH, pOH και κλίμακα pH	193
<b>5.7. Υδροόλυση</b>	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
<b>5.8. Ρυθμιστικά διαλύματα</b>	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

<b>6.1. Εισαγωγή</b>	271
<b>6.2. Διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών. Αρχή γινομένου διαλυτότητας</b>	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
<b>6.3. Σχέση διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας</b>	280
6.3.1. Δυσδιάλυτοι ασθενείς ηλεκτρολύτες	280
6.3.2. Δυσδιάλυτοι ισχυροί ηλεκτρολύτες	281
<b>6.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ισχυρού ηλεκτρολύτη</b>	282
<b>6.5. Κλασματική καταβύθιση</b>	298
6.5.1. Εφαρμογές κλασματικής καταβύθισης	300
<b>6.6. Εφαρμογές της αρχής του γινομένου διαλυτότητας. Σχηματισμός και διάλυση ιζημάτων</b>	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

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

<b>9.3.</b> Χαρακτηρισμός και ασφαλής χειρισμός επικίνδυνων τοξικών χημικών ουσιών	456
<b>9.4.</b> Διάθεση χημικών αποβλήτων	459

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10**

### **ΒΑΣΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ**

### **ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

<b>10.1.</b> 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
<b>10.2.</b> 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**

<b>11.1.</b> 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
<b>11.2.</b> Πρότυπα διαλύματα	501
<b>11.3.</b> 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
<b>11.4. Βασικές πειραματικές τεχνικές</b>	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

<b>12.1.</b> Εισαγωγή	529
<b>12.2.</b> Χρήση αναλυτικού ζυγού	530
<b>12.3.</b> Χρήση και έλεγχος σιφωνίου και προχοϊδας	531
<b>12.4.</b> 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
<b>12.5.</b> Εύρεση στοιχειομετρίας της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης $\text{Fe}^{3+} - \text{NH}_3\text{OH}^+$	536
<b>12.6.</b> Κινητική αντίδραση μεταξύ $\text{I}_2$ και $\text{CH}_3\text{COCH}_3$	538
<b>12.7.</b> Κατανομή $\text{Br}_2$ μεταξύ $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ και προσδιορισμός της ολικής σταθεράς σχηματισμού του ιόντος $[\text{Br}_3]^-$	541
<b>12.8.</b> Χρήση διθειζόνης ως εκλεκτικού αντιδραστήριου εκχύλισης	545
<b>12.9.</b> pH, ρυθμιστική ικανότητα και χωρητικότητα του ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$	547
<b>12.10.</b> Προσδιορισμός διαλυτότητας, σταθεράς γινομένου διαλυτότητας και πρότυπου γινομένου διαλυτότητας του $\text{Ca}(\text{OH})_2$	549
<b>12.11.</b> Επίδραση $\text{HCl}$ στη διαλυτότητα κορεσμένου διαλύματος $\text{KCl}$	551
<b>12.12.</b> Κλασματική καταβύθιση $\text{PbCO}_3$ και $\text{PbI}_2$	553
<b>12.13.</b> Ισορροπίες σύμπλοκων ιόντων	555
<b>12.14.</b> Ισχύς οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων	557

<b>12.15.</b> Ποιοτική Χημική Ανάλυση	559
12.5.1. Γενικοί ορισμοί υγροχημικής ποιοτικής χημικής ανάλυσης	559
12.5.2. Ορισμός ιζήματος, Σχηματισμός και είδη ιζημάτων	560
12.5.3. Ταξινόμηση ανόργανων κατιόντων σε αναλυτικές ομάδες	561
12.5.4. Πρώτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	562
12.5.5. Δεύτερη αναλυτική ομάδα κατιόντων	570
12.5.6. Τρίτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	573
12.5.7. Τέταρτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	575
12.5.8. Πέμπτη αναλυτική ομάδα κατιόντων	576

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ελληνική βιβλιογραφία	579
2. Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	582
3. Κυριότερα επιστημονικά περιοδικά όπου δημοσιεύονται θέματα της Αναλυτικής Χημείας	584

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 ΠΙΝΑΚΕΣ

<b>Π.1.</b> Σχετικές ατομικές μάζες των χημικών στοιχείων, βασισμένες στη σχετική ατομική μάζα του $^{12}\text{C}$ , $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00$	587
<b>Π.2.</b> Πρότυπες σταθερές οξύτητας ασθενών οξέων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	590
<b>Π.3.</b> Πρότυπες σταθερές βασικότητας ασθενών βάσεων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	593
<b>Π.4.</b> Πρότυπες σταθερές γινομένου διαλυτότητας σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	594
<b>Π.5.</b> Πρότυπες ολικές σταθερές αστάθειας σύμπλοκων ιόντων σε μηδενική ιοντική ισχύ και θερμοκρασία 298,15 K	599
<b>Π.6.</b> Πρότυπα και τυπικά δυναμικά ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία 298,15 K και πίεση $10^5$ Pa, με ταυτόχρονη αλφαβητική και ηλεκτροχημική σειρά	602
<b>Π.7.</b> Παράμετροι μεγέθους εφυδατωμένων ιόντων σε θερμοκρασία 298,15 K	609



**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3**  
**ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ**

Κεφάλαιο 2	611
Κεφάλαιο 3	614
Κεφάλαιο 4	620
Κεφάλαιο 5	626
Κεφάλαιο 6	640
Κεφάλαιο 7	650
Κεφάλαιο 8	660

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4**  
**ΛΥΣΕΙΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ**

Κεφάλαιο 2	667
Κεφάλαιο 3	672
Κεφάλαιο 4	680
Κεφάλαιο 5	686
Κεφάλαιο 6	697
Κεφάλαιο 7	707
Κεφάλαιο 8	721

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5**  
**ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ**

Κεφάλαιο 2	729
Κεφάλαιο 3	730
Κεφάλαιο 4	732
Κεφάλαιο 5	733
Κεφάλαιο 6	735
Κεφάλαιο 7	736
Κεφάλαιο 8	737

**ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ**

Ευρετήριο συμβόλων	741
Ευρετήριο ελληνικών όρων	747
Ευρετήριο ξενόγλωσσων όρων	777

# 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 αντίστοιχως.

### 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  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  και  $\text{NaClO}_3$  γίνεται η ανίχνευση των ιόντων  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  και  $\text{NO}_3^-$ , αλλά δεν συμπεραίνεται ότι η αρχική ένωση του μολύβδου είναι:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$  ή  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Ομοίως, για το στοιχείο χλώριο, ενώ ανιχνεύεται με τη μορφή των ιόντων  $\text{Cl}^-$  και  $\text{ClO}_3^-$ , 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, χρήσιμα 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 που βρίσκουν εφαρμογή στη χημική ανάλυση.

Οι βασικές αρχές που περιγράφονται διακρίνονται σε *θεωρητικές και πρακτικές*. Οι θεωρητικές βασικές αρχές αναφέρονται στις εξής έννοιες: *χημικές αντιδράσεις και χημικές εξισώσεις· διαλύματα, διαλυτότητα ουσιών και συγκέντρωση διαλυμάτων· ταχύτητα αντίδρασης και χημική ισορροπία· ισορροπίες ασθενών οξέων και βάσεων· ετερογενής χημική ισορροπία και γινόμενο διαλυτότητας· ισορροπίες σύμπλοκων ιόντων· ισορροπίες οξειδοαναγωγικών συστημάτων*.

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

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

# ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΟΥΣΙΩΝ. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

### 3.1. Διαλύματα. Διαλυτότητα ουσιών

*Διαλύματα ονομάζονται τα ομογενή μονοφασικά συστήματα δύο ή περισσότερων χημικών ουσιών, τα οποία έχουν την ίδια χημική σύσταση και τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες σ' όλη τη μάζα τους.*

Η σύσταση ενός διαλύματος μπορεί να ποικίλλει μέσα σε εκτεταμένα όρια. Γι' αυτό και τα διαλύματα κατατάσσονται στα *μείγματα*, σε αντίθεση με τις *χημικές ενώσεις*, οι οποίες έχουν ορισμένη σταθερή σύσταση.

Τα διαλύματα, αναλόγως με τη φάση τους (αέρια, υγρή, στερεή), ταξινομούνται σε *αέρια, υγρά και στερεά διαλύματα*.

*Μια ουσία που διαλύεται σε μια άλλη ονομάζεται διαλυμένη ουσία, ενώ η ουσία στην οποία διαλύθηκε η διαλυμένη ουσία ονομάζεται διαλύτης. Ως διαλύτης χαρακτηρίζεται η ουσία που βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα μέσα στο διάλυμα, ενώ ως διαλυμένη ουσία χαρακτηρίζεται εκείνη που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα. Στην περίπτωση όμως που το ένα συστατικό του διαλύματος είναι υγρό και το άλλο στερεό ή αέριο, θεωρείται διαλύτης πάντοτε το υγρό συστατικό, ανεξαρτήτως από την αναλογία του στο διάλυμα.*

*Ένα διάλυμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως κορεσμένο, ακόρεστο και υπέρκορο.*

*Κορεσμένο χαρακτηρίζεται εκείνο το διάλυμα, το οποίο περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας που προβλέπεται θερμοδυναμικά σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Παρασκευάζεται έτσι, ώστε να βρίσκεται σε ισορροπία με ποσότητα αδιάλυτης ουσίας.*

*Ακόρεστο χαρακτηρίζεται το διάλυμα εκείνο, το οποίο περιέχει μικρότερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας απ' αυτήν που απαιτείται, για να προκύψει κορεσμένο διάλυμα στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Στο διάλυμα αυτό μπορεί να διαλυθεί επιπλέον ποσότητα ουσίας.*

Υπέρκορο χαρακτηρίζεται το διάλυμα εκείνο, το οποίο περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας απ' αυτήν που απαιτείται, για να προκύψει κορεσμένο διάλυμα στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα διαλύματα αυτά είναι ασταθή και μεταπίπτουν ευκόλως σε κορεσμένα.

Στην Αναλυτική Χημεία ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υγρά διαλύματα και ο όρος *διάλυμα*, όταν αναφέρεται χωρίς ιδιαίτερες εξηγήσεις, περιορίζεται συνήθως στα υγρά διαλύματα. Επίσης, όταν δεν αναφέρεται η φύση του διαλύματος, εννοείται ότι πρόκειται για υδατικό διάλυμα. Στην πραγματικότητα, στις περισσότερες διεργασίες μιας χημικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται τα υδατικά διαλύματα.

Οι διάφορες χημικές ουσίες διακρίνονται σε *ευδιάλυτες* και *δυσδιάλυτες*.

*Ευδιάλυτες ουσίες* ονομάζονται εκείνες που διαλύονται αφθόνως σ' ένα διαλύτη, ενώ *δυσδιάλυτες* εκείνες που διαλύονται ελάχιστα σ' ένα διαλύτη.

*Διαλυτότητα (solubility), s*, χημικής ουσίας ονομάζεται η συγκέντρωση ποσότητας κορεσμένου διαλύματός της σε ορισμένη θερμοκρασία. Όπως αναφέρεται και στη σελίδα 54, η διαλυτότητα μιας χημικής ουσίας εκφράζεται και σε  $\text{g L}^{-1}$ . Η διαλυτότητα μιας ουσίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως π.χ. την πίεση, το μέγεθος των σωματιδίων, τη φύση του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας, τη θερμοκρασία κτλ. Οι παράγοντες αυτοί θα αναφερθούν λεπτομερώς στο κεφάλαιο της ετερογενούς ισορροπίας και του γινομένου διαλυτότητας.

### 3.2. Συγκέντρωση διαλυμάτων

Πριν την ανάπτυξη του όρου *συγκέντρωση (concentration) διαλύματος* συμφώνως με τις πρόσφατες προτάσεις της επιτροπής αναλυτικής ορολογίας της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), κρίνεται σκόπιμο, στο σημείο αυτό, να γίνει η επαναδιατύπωση ορισμένων φυσικών μεγεθών που χρησιμοποιούνται ευρύτατα, όχι μόνο στην Αναλυτική Χημεία, αλλά και σε κάθε κλάδο της χημείας, ώστε να φανεί ξεκάθαρα η σχέση μεταξύ των σύγχρονων και παλαιών εννοιών για τα μεγέθη αυτά. Τούτο θεωρείται απαραίτητο μετά την παγκόσμια αποδοχή του διεθνούς συστήματος μονάδων (SI), που είχε σαν αποτέλεσμα την κατάργηση ή τη διαφοροποίηση πολλών φυσικών μεγεθών της Αναλυτικής Χημείας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στο παρελθόν. Αναμφιβόλως, ορισμένα από τα μεγέθη αυτά χρησιμοποιήθηκαν, για να εκφράσουν έννοιες, οι οποίες όχι μόνο δεν ήταν σε συμφωνία με την ακριβή χρήση του συστήματος SI, αλλά, πολλές φορές, ήταν ακόμη και σε αντίθεση μ' αυτό. Για το λόγο αυτό προτείνεται από την IUPAC η σημερινή αποδεκτή έννοια των παρακάτω κλασικών φυσικών μεγεθών, η σωστή έννοια των οποίων θα βοηθήσει στην κατανόηση του όρου *συγκέντρωση διαλύματος*.

### 3.2.1. Ορισμοί κλασικών φυσικών μεγεθών

#### Σχετική ατομική μάζα

Ως *σχετική ατομική μάζα* (*relative atomic mass*),  $A_r$ , ενός στοιχείου ορίζεται η μέση μάζα των ατόμων του στοιχείου με τη φυσική του ισοτοπική σύσταση σε σχέση με τη σταθερά της ατομικής μάζας (*atomic mass constant*). Για ένα στοιχείο X ισχύει η εξίσωση,

$$A_{r,x} = \frac{\bar{m}_{a,x}}{m_u} \quad (3-1)$$

όπου  $\bar{m}_{a,x}$  είναι η μέση μάζα των ισοτόπων του στοιχείου X και  $m_u$  η σταθερά της ατομικής μάζας, η οποία είναι ίση με την *ενοποιημένη μονάδα ατομικής μάζας* (*unified atomic mass unit*), u, και ισούται με το 1/12 της μάζας του ατόμου άνθρακα-12:

$$m_u = 1u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} \approx 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g} \approx 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Για παράδειγμα:  $A_r(\text{H})=1,01$ ,  $A_r(\text{Br})=79,90$ ,  $A_r(\text{Fe})=55,85$ .

#### Σχετική μοριακή μάζα

Όπως είναι γνωστό, η μάζα ενός μορίου είναι ίση με το άθροισμα των μαζών όλων των ατόμων που το συγκροτούν. Η *σχετική μοριακή μάζα* (*relative molecular mass*),  $M_r$ , μιας χημικής ένωσης είναι ίση με το άθροισμα των σχετικών ατομικών μαζών όλων των ατόμων στο μόριο της ένωσης. Ως σχετική μοριακή μάζα μιας χημικής ένωσης ορίζεται η μέση μάζα της ένωσης που αντιστοιχεί στο χημικό της τύπο και στην οποία ένωση τα άτομα που την αποτελούν έχουν τη φυσική ισοτοπική τους σύσταση σε σχέση με τη σταθερά της ατομικής μάζας. Για μια χημική ένωση X ισχύει η εξίσωση,

$$M_{r,x} = \frac{\bar{m}_{f,x}}{m_u} \quad (3-2)$$

όπου  $\bar{m}_{f,x}$  είναι η μέση μάζα της ένωσης. Για παράδειγμα:  $M_r(\text{KCl})=74,55$ ,  $M_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)=472,08$ .

#### Ποσότητα ουσίας

Στο σύστημα SI το φυσικό μέγεθος *ποσότητα ουσίας* (*amount of substance*),  $n$ , είναι θεμελιώδες. Μονάδα της ποσότητας ουσίας είναι το *mole* με σύμβολο mol, το

οποίο ορίζεται ως η ποσότητα ουσίας ενός συστήματος που περιέχει τόσες στοιχειώδεις οντότητες (*elementary entities*), όσα άτομα υπάρχουν σε 0,012 kg του ισότοπου του άνθρακα-12. Ο αριθμός των στοιχειωδών οντοτήτων ανά mole,  $6,0221367 \cdot 10^{23}$  οντότητες  $\text{mol}^{-1}$ , ονομάζεται *αριθμός Avogadro, L*. Όταν χρησιμοποιείται η έννοια του mole, οι στοιχειώδεις οντότητες πρέπει να καθορίζονται με ακρίβεια και μπορεί να είναι άτομα, μόρια, ιόντα, ηλεκτρόνια, άλλα σωματίδια ή καθορισμένες ομάδες σωματιδίων. Π.χ.  $6,0221367 \cdot 10^{23}$  άτομα αργιλίου είναι 1 mol αργιλίου,  $6,0221367 \cdot 10^{23}$  μόρια υδρογόνου είναι 1 mol υδρογόνου και  $6,0221367 \cdot 10^{23}$  ηλεκτρόνια είναι 1 mol ηλεκτρονίων. Αντί του όρου *ποσότητα ουσίας*, αναφέρεται συχνά ο συντομογραφικός όρος *ποσότητα*, ο οποίος υιοθετήθηκε και χρησιμοποιείται σ' όλη την έκταση του βιβλίου. Π.χ., αντί της έκφρασης «ποσότητα ουσίας του HCl», αναφέρεται η έκφραση «ποσότητα του HCl». Πρέπει επίσης με έμφαση να τονιστεί ότι το φυσικό μέγεθος *ποσότητα ουσίας* δεν θα πρέπει πια να ονομάζεται *αριθμός moles*.

Με πρόσθεση των σχετικών ατομικών μαζών των ατόμων που απαρτίζουν μια οντότητα υπολογίζεται η μάζα της. Για παράδειγμα:

$$\begin{aligned} n(\text{Mg}^{2+}) &= 5 \text{ mmol} & , & & m(\text{Mg}^{2+}) &= 0,1215 \text{ g} \\ n(\text{KMnO}_4) &= 0,1 \text{ mol} & , & & m(\text{KMnO}_4) &= 15,8040 \text{ g} \\ n(\text{F}) &= 6 \text{ mmol} & , & & m(\text{F}) &= 0,1140 \text{ g} \\ n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 1 \text{ kmol} & , & & m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 46,0800 \text{ kg} \end{aligned}$$

Αν και η θεμελιώδης μονάδα μάζας στο σύστημα SI είναι το kg, η χρήση υποπολλαπλάσιων μονάδων, όπως π.χ. g, mg, είναι αποδεκτή.

### Μολαρική μάζα

*Μολαρική μάζα (molar mass), M*, είναι η μάζα 1 mol μιας οποιασδήποτε οντότητας (*entity*). Για μια οντότητα X η μολαρική της μάζα ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας της δια της ποσότητάς της:

$$M_x = \frac{m_x}{n_x} \quad (3-3)$$

Στο σύστημα SI μονάδα της μολαρικής μάζας είναι το  $\text{kg mol}^{-1}$ , αλλά η πρακτική μονάδα συνήθως είναι το  $\text{g mol}^{-1}$ . Π.χ.  $M(\text{Cu})=63,55 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}^+)=1,01 \text{ g mol}^{-1}$  και  $M(\text{Cl}_2)=70,90 \text{ g mol}^{-1}$ .

Σύμφωνα με τον ορισμό της μολαρικής μάζας, για τις μολαρικές μάζες ενός στοιχείου X και μιας ένωσης X ισχύουν οι εξισώσεις:



$$M_x = \bar{m}_{a,x} L \quad (3-4)$$

$$M_x = \bar{m}_{f,x} L \quad (3-5)$$

Με βάση τις εξισώσεις (3-1) και (3-2), οι εξισώσεις (3-4) και (3-5) γίνονται αντιστοίχως,

$$M_x = A_{r,x} m_u L = A_{r,x} \cdot 1 \text{ g mol}^{-1} \quad (3-6)$$

$$M_x = M_{r,x} m_u L = M_{r,x} \cdot 1 \text{ g mol}^{-1} \quad (3-7)$$

επειδή  $m_u L = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .

Από τις εξισώσεις (3-6) και (3-7) προκύπτει ότι, όταν η μοριακή μάζα  $M_x$  μιας οντότητας X εκφράζεται σε  $\text{g mol}^{-1}$ , τότε η αριθμητική της τιμή ταυτίζεται με τη σχετική ατομική μάζα  $A_{r,x}$  ή τη σχετική μοριακή μάζα  $M_{r,x}$  της οντότητας X. Για παράδειγμα:

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ g mol}^{-1} \quad , \quad A_r(\text{Ca}^{2+}) = 40,08$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g mol}^{-1} \quad , \quad M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$$

### 3.2.2. Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων

Μετά την κατανόηση των παραπάνω βασικών κλασικών φυσικών μεγεθών, δίνονται ο ορισμός της συγκέντρωσης ενός διαλύματος και οι κυριότεροι τρόποι έκφρασής της.

Ως *συγκέντρωση διαλύματος* ορίζεται το μέγεθος της διαλυμένης οντότητας (εκφράζεται σε ποσότητα, μάζα ή όγκο) που περιέχεται σε ορισμένη ποσότητα ή ορισμένο όγκο ή ορισμένη μάζα διαλύματος ή διαλύτη.

Οι κυριότεροι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων είναι οι παρακάτω:

#### Συγκέντρωση ποσότητας ουσίας

Ως *συγκέντρωση ποσότητας ουσίας* (*amount of substance concentration*),  $c$ , ορίζεται η *ποσότητα ουσίας ανά όγκο διαλύματος*. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας το σύμβολο της συγκέντρωσης ποσότητας ουσίας είναι το  $[ ]$ . Αντί της συγκέντρωσης ποσότητας ουσίας, αναφέρονται συνήθως οι συντομογραφικές εκφράσεις: *συγκέντρωση ποσότητας* (*amount concentration*) ή *συγκέντρωση* (*concentration*) αν δεν υπάρχει κίνδυνος σύγχυσης. Σ' όλη την έκταση του βιβλίου υιοθετήθηκε και χρησιμοποιείται η πλέον δόκιμη έκφραση *συγκέντρωση ποσότητας*.

Η μονάδα συγκέντρωσης ποσότητας στο σύστημα SI είναι το  $\text{mol m}^{-3}$ , αλλά οι αποδεκτές από την IUPAC πρακτικές μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι το  $\text{mol dm}^{-3}$  και το  $\text{mol L}^{-1}$ . Οι δύο μονάδες  $\text{mol dm}^{-3}$  και  $\text{mol L}^{-1}$  είναι ταυτόσημες, γιατί το 1 L ορίστηκε ως ίσο με  $1 \text{ dm}^3$ . Επίσης η συγκέντρωση ποσότητας εκφράζεται και σε  $\text{mmol mL}^{-1}$ .

Για κάθε διάλυμα οντότητας X ισχύουν οι εξισώσεις:

$$c_x = \frac{n_x \text{ (ποσότητα, σε moles, της διαλυμένης οντότητας X)}}{V \text{ (λίτρα διαλύματος)}} \quad (3-8)$$

ή

$$c_x = \frac{n_x \text{ (ποσότητα, σε mmoles, της διαλυμένης οντότητας X)}}{V \text{ (χιλιοστόλιτρα διαλύματος)}} \quad (3-9)$$

Οι εξισώσεις αυτές, με βάση την εξίσωση,

$$n_x = \frac{m_x}{M_x} \quad (3-10)$$

μετασχηματίζονται στη γενική εξίσωση:

$$c_x = \frac{m_x}{M_x V} \quad (3-11)$$

Στην εξίσωση αυτή η συγκέντρωση ποσότητας της οντότητας X εκφράζεται σε  $\text{mol L}^{-1}$  ή  $\text{mmol mL}^{-1}$ , όταν η μάζα της εκφράζεται σε g ή mg, η μοριακή της μάζα σε  $\text{g mol}^{-1}$  ή  $\text{mg mmol}^{-1}$  και ο όγκος  $V$  του διαλύματος σε L ή mL αντιστοίχως.

Η συγκέντρωση ποσότητας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, γιατί ο όγκος του διαλύματος μεταβάλλεται μ' αυτήν. Επομένως η συγκέντρωση ποσότητας πρέπει να αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία.

Οι εξισώσεις (3-8) και (3-9) μετασχηματίζονται στη γενική εξίσωση:

$$n_x = c_x V \quad (3-12)$$

Στην εξίσωση αυτή η ποσότητα της οντότητας X εκφράζεται σε moles ή mmoles, όταν η συγκέντρωση ποσότητάς της εκφράζεται σε  $\text{mol L}^{-1}$  ή  $\text{mmol mL}^{-1}$  και ο όγκος του διαλύματος σε L ή mL αντιστοίχως.

Η εξίσωση (3-12) χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην Αναλυτική Χημεία στις παρακάτω περιπτώσεις:

α) Όταν γίνεται ανάμειξη διαλυμάτων της ίδιας οντότητας ή οντοτήτων που δεν αντιδρούν μεταξύ τους, όπως π.χ. κατά την ανάμειξη διαλυμάτων διάφορων οξέων ή βάσεων. Αν τα αρχικά διαλύματα έχουν όγκους  $V_1, V_2, \dots$  και συγκεντρώσεις ποσότητας  $c_1, c_2, \dots$  αντιστοίχως και το τελικό διάλυμα έχει όγκο  $V$  και συγκέντρωση ποσότητας  $c$ , τότε ισχύει η εξίσωση:

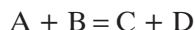
$$c_1V_1 + c_2V_2 + \dots = cV \quad (3-13)$$

Όταν ένα διάλυμα με όγκο  $V_1$  και συγκέντρωση ποσότητας  $c_1$  με προσθήκη ενός διαλύτη αραιώνεται ή με απομάκρυνση ενός διαλύτη συμπυκνώνεται και μετατρέπεται σε διάλυμα με όγκο  $V_2$  και συγκέντρωση ποσότητας  $c_2$ , τότε ισχύει η εξίσωση:

$$c_1V_1 = c_2V_2 \quad (3-14)$$

Η ισχύς των εξισώσεων (3-13) και (3-14) βασίζεται στο γεγονός ότι οι ποσότητες, σε moles ή mmoles, των οντοτήτων που αναμειγνύονται ή αραιώνονται είναι ίδιες και στο τελικό διάλυμα, απλά εκείνο που μεταβάλλεται είναι η συγκέντρωση ποσότητάς τους, εξαιτίας της μεταβολής του όγκου.

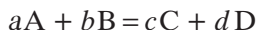
β) Σε μια στοιχειομετρική αντίδραση της μορφής,



όπου οι οντότητες A και B αντιδρούν με στοιχειομετρική αναλογία 1/1, η ποσότητα, σε moles ή mmoles, της οντότητας A θα είναι ίση με την ποσότητα, σε moles ή mmoles, της οντότητας B:

$$c_A V_A = c_B V_B \quad (3-15)$$

γ) Σε μια στοιχειομετρική αντίδραση της μορφής,



όπου οι οντότητες A και B αντιδρούν με στοιχειομετρική αναλογία moles ή mmoles  $a/b$ , ισχύει η εξίσωση:

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (3-16)$$

### Μολαλικότητα

Ως *μολαλικότητα* (*molality*),  $b$ , ορίζεται η ποσότητα μιας οντότητας X ανά μάζα διαλύτη. Μονάδα της συγκέντρωσης αυτής στο σύστημα SI είναι το  $\text{mol kg}^{-1}$ .

Για κάθε διάλυμα οντότητας X ισχύει η εξίσωση:

$$b_x = \frac{n_x (\text{ποσότητα, σε moles, της διαλυμένης οντότητας X})}{m (\text{χιλιόγραμμα διαλύτη})} \quad (3-17)$$

Η μολαλικότητα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, χρησιμοποιείται για μετρήσεις υψηλής ακρίβειας, ιδιαιτέρως στη Φυσικοχημεία, και μάλιστα για τη μελέτη των προσθετικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων.

### Συγκέντρωση μάζας

Ως *συγκέντρωση μάζας* (*mass concentration*),  $\gamma$ , ορίζεται ο λόγος της μάζας της διαλυμένης οντότητας προς τον όγκο του διαλύματος. Π.χ. για τη διαλυμένη οντότητα X ισχύει η εξίσωση:

$$\gamma = \frac{m_x}{V} \quad (3-18)$$

Η συγκέντρωση μάζας χρησιμοποιείται στους παρακάτω τύπους διαλυμάτων: στερεό/υγρό, στερεό/αέριο, υγρό/αέριο, υγρό/υγρό και αέριο/αέριο.

Συνήθως η συγκέντρωση μάζας εκφράζεται σε  $\text{mg mL}^{-1}$  και η έκφραση αυτή ονομάζεται *τίτλος διαλύματος* (*titer*),  $T$ . *Τίτλος διαλύματος είναι η μάζα της οντότητας που προσδιορίζεται, σε mg, που αντιδρά με 1 mL πρότυπου διαλύματος, το οποίο είναι διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης.* Ο τίτλος διαλύματος χρησιμοποιείται συχνά στην Αναλυτική Χημεία για την έκφραση της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων. Ο τίτλος διαλύματος δίνεται από την εξίσωση,

$$T = cM_x \quad (3-19)$$

όπου  $c$  είναι η συγκέντρωση ποσότητας του πρότυπου διαλύματος και  $M_x$  η μολαρική μάζα της προσδιοριζόμενης οντότητας X.

Επίσης η συγκέντρωση μάζας εκφράζεται και σε  $\text{g L}^{-1}$ . Η μονάδα αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές, ειδικώς στη βιομηχανία. Στην Αναλυτική Χημεία χρησιμοποιείται μόνο για την έκφραση διαλυτοτήτων.

Στην πράξη, συνήθως η συγκέντρωση μάζας εκφράζει τα *γραμμάρια της διαλυμένης οντότητας σε 100 χιλιοστόλιτρα διαλύματος*. Σύμφωνα με τις προτάσεις της IUPAC, για το αδιάστατο μέγεθος *επί τοις εκατό* (*percent*), με σύμβολο % και αριθμητική τιμή  $10^{-2}$ , γίνεται ακόμη αποδεκτή η χρήση του ως μονάδα φυσικών μεγεθών, παρόλο που συστήνεται η εγκατάλειψή του. Η συγκέντρωση μάζας χρησιμοποιείται κυρίως για την έκφραση της συγκέντρωσης αραιών διαλυμάτων στε-

ρεών αντιδραστηρίων. Επίσης η συγκέντρωση μάζας συχνά χρησιμοποιείται για την έκφραση της συγκέντρωσης εμπορικών υδατικών διαλυμάτων.

Για ιχνοσυγκεντρώσεις της προσδιοριζόμενης οντότητας χρησιμοποιούνται και οι παρακάτω εκφράσεις:

$$\text{mg L}^{-1}, \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}, \text{ }\mu\text{g L}^{-1}, \text{ ng mL}^{-1}$$

### Κλάσμα ποσότητας

Το κλάσμα ποσότητας (*amount or mole fraction*),  $x$ , μιας οντότητας, διαλυμένη ουσία ή διαλύτης, σ' ένα διάλυμα είναι ο λόγος της ποσότητας της οντότητας προς τη συνολική ποσότητα όλων των οντοτήτων του διαλύματος. Π.χ. για τη διαλυμένη οντότητα X (διαλυμένη ουσία ή διαλύτης) ισχύει η εξίσωση,

$$x_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} \quad (3-20)$$

όπου  $\sum_i n_i$  είναι η συνολική ποσότητα όλων των οντοτήτων του διαλύματος.

Το άθροισμα των κλασμάτων ποσότητας όλων των οντοτήτων του διαλύματος είναι πάντοτε ίσο με τη μονάδα:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (3-21)$$

### Κλάσμα μάζας

Ως κλάσμα μάζας (*mass fraction*),  $w$ , ορίζεται ο λόγος της μάζας της διαλυμένης οντότητας προς τη συνολική μάζα του διαλύματος. Π.χ. για τη διαλυμένη οντότητα X ισχύει η εξίσωση,

$$w_x = \frac{m_x}{\sum_i m_i} \quad (3-22)$$

όπου  $m_x$  είναι η μάζα της οντότητας X και η  $\sum_i m_i$  η συνολική μάζα του διαλύματος.

Το κλάσμα μάζας χρησιμοποιείται σε όλους τους τύπους των γνωστών διαλυμάτων, δηλαδή: στερεό/στερεό, στερεό/υγρό, στερεό/αέριο, υγρό/αέριο, υγρό/υγρό και αέριο/αέριο.

Συνήθως στην πράξη, το κλάσμα μάζας εκφράζει τα γραμμάρια της διαλυμένης οντότητας σε 100 γραμμάρια συνολικού διαλύματος. Π.χ. διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  κλάσματος μάζας 3% περιέχει 3 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε 100 g συνολικού διαλύματος ή 3 g  $\text{H}_2\text{O}_2$

αναμειγνύονται με 97 g διαλύτη. Σημειώνεται ότι οι μάζες της διαλυμένης οντότητας και του διαλύτη είναι προσθετικές. Το κλάσμα μάζας είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία. Για να ληφθεί ορισμένη μάζα διαλυμένης οντότητας X, απαιτείται είτε ζύγιση ορισμένης μάζας διαλύματος είτε μέτρηση ορισμένου όγκου διαλύματος, αν είναι γνωστή η *πυκνότητα μάζας* (*mass density*),  $\rho_x$ , της διαλυμένης οντότητας X.

Ως πυκνότητα μάζας μιας οντότητας ορίζεται το *πηλίκο της μάζας της ανά μονάδα όγκου*. Για μια διαλυμένη οντότητα X η πυκνότητα μάζας της  $\rho_x$  ισούται με το πηλίκο της μάζας  $m$  του διαλύματός της προς τον όγκο του διαλύματός της  $V$ :

$$\rho_x = \frac{m}{V} \quad (3-23)$$

Η μάζα  $m_x$  της διαλυμένης οντότητας X, σε g, ο όγκος  $V$  του διαλύματός της, σε mL, η πυκνότητα μάζας της  $\rho_x$ , σε g mL<sup>-1</sup>, και το κλάσμα μάζας της  $w_x$  συνδέονται με την εξίσωση:

$$m_x = V \rho_x w_x \quad (3-24)$$

Για παράδειγμα, 50 mL διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κλάσματος μάζας 94% και πυκνότητας μάζας 1,831 g mL<sup>-1</sup> περιέχουν μάζα  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ mL} \cdot 1,831 \text{ g mL}^{-1} \cdot 94 \cdot 10^{-2} = 86,057 \text{ g}$ .

Επίσης το κλάσμα μάζας χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην ποσοτική χημική ανάλυση για την έκφραση της περιεκτικότητας μιας προσδιοριζόμενης οντότητας X σ' ένα δείγμα. Ορίζεται δε ως ο *λόγος της μάζας της προσδιοριζόμενης οντότητας X προς τη μάζα του δείγματος*.

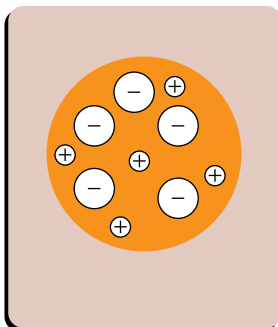
Παρόλο που το κλάσμα μάζας σύμφωνα με τις προτάσεις της IUPAC είναι καθαρός αριθμός και έτσι πρέπει να χρησιμοποιείται, εντούτοις για ιχνοσυγκεντρώσεις της προσδιοριζόμενης οντότητας γίνεται ακόμη αποδεκτή από την IUPAC η έκφραση του κλάσματος μάζας με κατάλληλες αναλογίες μονάδων του συστήματος SI, όπως στις παρακάτω εκφράσεις:

$$\text{mg kg}^{-1}, \mu\text{g g}^{-1}, \mu\text{g kg}^{-1}, \text{ng g}^{-1}$$

Για παράδειγμα, για την οντότητα X ισχύουν οι εκφράσεις:

$$w(\text{X}) = 1 \cdot 10^{-6} = 1 \text{ mg kg}^{-1} = 1 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$w(\text{X}) = 1 \cdot 10^{-9} = 1 \mu\text{g kg}^{-1} = 1 \text{ ng g}^{-1}$$



**Σχήμα 3.1.** Κατανομή ιόντων σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

τερη από εκείνη απουσία των ιοντικών ατμοσφαιρών. Τούτο σημαίνει ότι παρεμποδίζεται τελικώς η κινητικότητα και η δραστηκότητα των κατιόντων και των ανιόντων και συμπεριφέρονται σαν να ήταν λιγότερα ανά μονάδα όγκου απ' ό,τι είναι στην πραγματικότητα. Το διάλυμα λοιπόν του ισχυρού ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται σαν η συγκέντρωσή του να είναι μικρότερη της στοιχειομετρικής.

### 3.3.2. Ενεργότητα, συντελεστής ενεργότητας και ιοντική ισχύς

Για να υπάρχει συμφωνία μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων ποσότητας των ισχυρών ηλεκτρολυτών, ο Lewis εισήγαγε μια νέα θερμοδυναμική έννοια, την *ενεργότητα* (*activity*),  $a$ , η οποία ονομάζεται *αποτελεσματική* ή *ενεργός συγκέντρωση* (*effective or active concentration*). Η ενεργότητα ενός ιόντος  $X$  είναι αδιάστατο μέγεθος, η τιμή της είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος και δίνεται από την εξίσωση,

$$a_x = \gamma_x \frac{c_x}{c^\ominus} \quad (3-26)$$

όπου  $\gamma_x$  είναι ο *συντελεστής ενεργότητας* (*activity coefficient*) του ιόντος  $X$ , ο οποίος είναι καθαρός αριθμός,  $c_x$  η συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος  $X$  και  $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$  η *πρότυπη συγκέντρωση ποσότητας* (*standard amount concentration*). Οι ενεργότητες των καθαρών στερεών και υγρών σωμάτων είναι ίσες με τη μονάδα.

Ο *συντελεστής ενεργότητας αποτελεί μέτρο της απόκλισης ενός ηλεκτρολύτη από την ιδανική συμπεριφορά*, εξαιτίας των ενδοϊοντικών δυνάμεων. Οι συντελεστές ενεργότητας των μη διστάμενων μορίων δεν διαφέρουν αισθητά από τη μονάδα, ακόμα και σε πυκνά διαλύματα. Σε αραιά διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών οι διαφορές μεταξύ των ενεργοτήτων και των συγκεντρώσεων ποσότητας που υπολογίζονται από το βαθμό διάστασης είναι αμελητέες. Επίσης σε πολύ αραιά

διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών, συγκέντρωσης ποσότητας μικρότερης των  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, οι ενδοϊοντικές δυνάμεις είναι αμελητέες, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων του ηλεκτρολύτη να είναι περίπου ίσοι με τη μονάδα, και η ενεργότητα είναι προσεγγιστικά ίση με τη συγκέντρωση ποσότητας του ηλεκτρολύτη. Π.χ. για ένα ιόν X του ηλεκτρολύτη ισχύει η εξίσωση:

$$\lim_{c_x \rightarrow 0} \gamma_x = 1, \text{ \textit{οπότε} } a_x = \frac{c_x}{c^\ominus}$$

Σε μετρίως πυκνά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος X είναι μικρότερος από τη μονάδα, ενώ σε πολύ πυκνά διαλύματα αυτών είναι  $\gamma_x > 1$  και  $a_x > c_x/c^\ominus$ , γιατί, για σταθερό όγκο διαλύτη, εφόσον αυξάνεται η ποσότητα του διαλυμένου ηλεκτρολύτη, θα αυξάνεται και το ποσοστό επιδιαλύτωσης των ιόντων του. Εξαιτίας του γεγονότος αυτού, παρατηρείται μείωση της διαθέσιμης ποσότητας του ελεύθερου (αδέσμευτου) διαλύτη, πράγμα που σημαίνει ότι ελαττώνεται η ενεργότητά του, ενώ αυξάνονται οι ενεργότητες των ιόντων του διαλυμένου ηλεκτρολύτη. Εφόσον αυξάνονται οι ενεργότητες των ιόντων του ηλεκτρολύτη, τότε από την εξίσωση (3-26) προκύπτει ότι θα αυξάνεται και ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος X για δεδομένη συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος X.

Ο συντελεστής ενεργότητας μεταβάλλεται με τη σύσταση, τη συγκέντρωση ποσότητας και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Η μεταβολή αυτή είναι μάλλον πολύπλοκη και ο συντελεστής ενεργότητας ενός συγκεκριμένου ιόντος εξαρτάται από τον αριθμό φορτίου του και από τη συνολική συγκέντρωση ποσότητας όλων των ειδών των ιόντων του διαλύματος.

Μέτρο της συνολικής συγκέντρωσης ποσότητας των ειδών των ιόντων ενός διαλύματος αποτελεί η *ιοντική ισχύς (ionic strength)*,  $I$ , η οποία επίσης αποτελεί μέτρο του ηλεκτρικού πεδίου του διαλύματος. Η ιοντική ισχύς ορίζεται ως το ημί-θροισμα των γινομένων της συγκέντρωσης ποσότητας κάθε είδους ιόντων  $i$  επί το τετράγωνο του αριθμού φορτίου τους:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3-27)$$

### 3.3.3. Οριακός και επεκτεταμένος νόμος Debye-Hückel

Σε πολύ αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών ( $I \leq 0,01$  mol L<sup>-1</sup>), στους 25 °C, για ένα ιόν X ισχύει ο οριακός νόμος Debye-Hückel (Debye-Hückel limiting law),

$$-\lg \gamma_x = A z_x^2 I^{1/2} \quad (3-28)$$



## Ερωτήσεις

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

- α) Ίσοι όγκοι διαλυμάτων HCl και CH<sub>3</sub>COOH της ίδιας συγκέντρωσης ποσότητας δεν απαιτούν τον ίδιο όγκο διαλύματος 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH για την εξουδετέρωσή τους.
- β) Ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος είναι ανεξάρτητος από την παρουσία άλλων ιόντων στο διάλυμα.
- γ) Σε αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών οι διαφορές μεταξύ ενεργότητας και συγκέντρωσης ποσότητας είναι σημαντικές.
- δ) Στην περιοχή ιοντικής ισχύος 0 – 0,1 mol L<sup>-1</sup> οι συντελεστές ενεργότητας ελαττώνονται με: i) αύξηση της ιοντικής ισχύος, ii) αύξηση του αριθμού φορτίου, iii) ελάττωση της παραμέτρου μεγέθους των ιόντων.
- ε) Όσο μεγαλύτερο σε απόλυτη τιμή είναι το φορτίο ενός ιόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδρασή του στο συντελεστή ενεργότητας ενός άλλου ιόντος.
- ζ) Η ιοντική ισχύς αποτελεί μέτρο της ολικής συγκέντρωσης ποσότητας όλων των ειδών των ιόντων ενός διαλύματος.
- η) Ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος δεν εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.
- θ) Όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τόσο μικρότερη είναι η απόκλιση του ηλεκτρολύτη από την ιδανική συμπεριφορά.
- ι) Για ορισμένη συγκέντρωση ποσότητας ενός ηλεκτρολύτη, όσο αυξάνεται η ενεργότητα, τόσο αυξάνεται και ο συντελεστής ενεργότητας.
- κ) Σε πολύ αραιά διαλύματα ο συντελεστής ενεργότητας ενός δεδομένου ιόντος εξαρτάται από τον τύπο του ισχυρού ηλεκτρολύτη από τον οποίο προέρχεται, αλλά δεν εξαρτάται από την τιμή της ιοντικής ισχύος.
- λ) Ο συντελεστής ενεργότητας αποτελεί μέτρο της απόκλισης ενός ηλεκτρολύτη από την ιδανική συμπεριφορά.
- μ) Ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος σε διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών είναι πάντοτε μικρότερος της μονάδας.
- ν) Ουδέτερο διάλυμα είναι το διάλυμα όπου ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας.

- 2) Τι ονομάζεται *ιοντική ατμόσφαιρα*, πώς σχηματίζεται και πώς επιδρά στην κινητικότητα και τη δραστηριότητα των ιόντων ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη σε διαλύματά του;
- 3) Να γίνει διαφοροποίηση των εννοιών *συγκέντρωση ποσότητας διαλύματος* και *ιοντική ισχύς διαλύματος*.
- 4) Τι ονομάζεται *συντελεστής ενεργότητας* ενός ιόντος και τι *αποτελεσματική ή ενεργός συγκέντρωση* ή *ενεργότητα* του ιόντος. Να εξηγηθεί η διαφορά των εννοιών αυτών. Πώς συνδέονται τα μεγέθη αυτά;
- 5) Θεωρώντας ασήμαντες τις μεταβολές του όγκου, να εξηγηθεί πώς μεταβάλλεται η ιοντική ισχύς των παρακάτω διαλυμάτων μετά την πλήρη εξουδετέρωσή τους με προσθήκη διαλύματος NaOH: α)  $\text{MgCl}_2$ , β)  $\text{HCl}$ , γ)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- 6) Να αναφερθούν οι αρχές της *ηλεκτρικής ουδετερότητας* και της *ισοστάθμισης της μάζας*.
- 7) Τι ονομάζεται *αναλυτική συγκέντρωση ποσότητας* και τι ακριβώς αντιπροσωπεύει;
- 8) Να εξηγηθεί, γιατί οι συγκεντρώσεις ποσότητας μερικών σωμάτων στην εξίσωση ισοστάθμισης φορτίου πολλαπλασιάζονται με τον αριθμό φορτίου τους;

## Λυμένα προβλήματα

### Πρόβλημα 1

Έστω ότι αναμειγνύονται 300 mL διαλύματος  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  και 200 mL διαλύματος  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ . Να βρεθούν οι ποσότητες των ιόντων που παραμένουν ελεύθερες στο τελικό διάλυμα. Η διάσταση του ιζήματος θεωρείται αμελητέα.

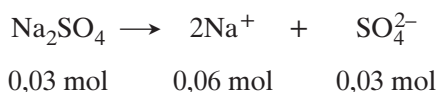
### Λύση

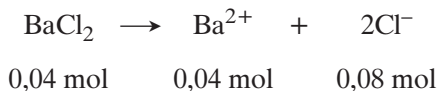
Πριν από την ανάμειξη, οι αρχικές ποσότητες των αλάτων  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{BaCl}_2$  είναι αντιστοίχως ίσες με:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = c(\text{Na}_2\text{SO}_4) V(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,03 \text{ mol}$$

$$n(\text{BaCl}_2) = c(\text{BaCl}_2) V(\text{BaCl}_2) = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,04 \text{ mol}$$

Τα άλατα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{BaCl}_2$  είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και διίστανται πλήρως:



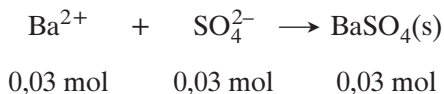


Σύμφωνα με τις εξισώσεις αυτές, οι ποσότητες των ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  είναι ίσες με:

$$n(\text{Na}^+) = \mathbf{0,06 \text{ mol}}, \quad n(\text{Cl}^-) = \mathbf{0,08 \text{ mol}}$$

Οι ίδιες ποσότητες των ιόντων αυτών παραμένουν ελεύθερες στο τελικό διάλυμα, γιατί τα ιόντα αυτά δεν αντιδρούν μεταξύ τους.

Κατά τη στιγμή της ανάμειξης των διαλυμάτων  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{BaCl}_2$ , γίνεται αντίδραση μεταξύ των ιόντων  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι η αρχική ποσότητα του ιόντος  $\text{SO}_4^{2-}$  δεσμεύεται πλήρως, ενώ υπάρχει περίσσεια του ιόντος  $\text{Ba}^{2+}$ , ίση με:

$$n(\text{Ba}^{2+}) = 0,04 \text{ mol} - 0,03 \text{ mol} = \mathbf{0,01 \text{ mol}}$$

Άρα οι ποσότητες κάθε ιόντος που παραμένουν ελεύθερες στο τελικό διάλυμα είναι ίσες με:

$$n(\text{Na}^+) = \mathbf{0,06 \text{ mol}}, \quad n(\text{Cl}^-) = \mathbf{0,08 \text{ mol}}, \quad n(\text{Ba}^{2+}) = \mathbf{0,01 \text{ mol}}$$

## Πρόβλημα 2

Πόση μάζα, σε g,  $\text{BaCl}_2$  απαιτείται για την παρασκευή 250 mL διαλύματος  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  και πόσος όγκος, σε mL, διαλύματος  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  απαιτείται για την πλήρη καταβύθιση του ιόντος  $\text{Cl}^-$  που περιέχεται σε 21 mL του παραπάνω διαλύματος  $\text{BaCl}_2$ ;

### Λύση

Η μάζα του  $\text{BaCl}_2$ , σε g, που απαιτείται για την παρασκευή 250 mL διαλύματος  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  υπολογίζεται από την εξίσωση,

$$c(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2) V}$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

---

# ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

### 6.1. Εισαγωγή

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

Ενδιαφέρον παρουσιάζει στην Αναλυτική Χημεία η ετερογενής ισορροπία ενός δυσδιάλυτου ασθενούς ή ισχυρού ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε επαφή με κορεσμένο υδατικό διάλυμά του, μέσα στο οποίο έχει διασταθεί μερικώς ή πλήρως αντιστοίχως. Στις ισορροπίες της κατηγορίας αυτής περιλαμβάνεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό και τη διάλυση *ιζημάτων*. *Ίζημα (precipitate)* είναι η *σχηματιζόμενη στερεή φάση από ένα ομογενές διάλυμα και μπορεί να ληφθεί, αν το διάλυμα γίνει υπέρκορο*. Η διεργασία *σχηματισμού ενός ιζήματος ονομάζεται καταβύθιση (precipitation)* και η *χημική αντίδραση με την οποία πραγματοποιείται ονομάζεται αντίδραση καταβύθισης (precipitation reaction)*. Η κινούσα δύναμη μιας αντίδρασης καταβύθισης οφείλεται στην ισχυρή έλξη μεταξύ των κατιόντων και των ανιόντων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα και το σχηματισμό ιζήματος. Ένα ίζημα μπορεί να σχηματιστεί με:

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

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

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

## 6.2. Διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών.

### Αρχή γινομένου διαλυτότητας

Η διαδικασία διάλυσης ενός δυσδιάλυτου άλατος σε υδατικό διάλυμα περιλαμβάνει βασικά την απομάκρυνση των ιόντων του από το κρυσταλλικό του πλέγμα στο υδατικό διάλυμα. Η οργανωμένη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος του άλατος αντιπροσωπεύει μια κατάσταση ισορροπίας χαμηλής σχετικώς ενέργειας. Η απομάκρυνση των ιόντων του άλατος από το πλέγμα του απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας. Η μορφή της ενέργειας αυτής ονομάζεται *ενέργεια πλέγματος (lattice energy)*. Απεναντίας, απελευθερώνεται ενέργεια, όταν τα απομακρυνόμενα ιόντα εφυδατώνονται. Η μορφή της ενέργειας αυτής ονομάζεται *ενέργεια εφυδάτωσης (hydration energy)*. Επομένως η έκταση της διάλυσης ενός δυσδιάλυτου άλατος σε υδατικό διάλυμα εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών πλέγματος και εφυδάτωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια εφυδάτωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της διάλυσης του άλατος. Οι ενέργειες πλέγματος και εφυδάτωσης παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές τους στα ιόντα μικρού μεγέθους και υψηλού φορτίου.

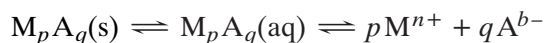
Σε πολλούς δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες η ενέργεια πλέγματος είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την ενέργεια εφυδάτωσης, πράγμα που σημαίνει ότι για τη διάλυσή τους απαιτείται επιπρόσθετη ενέργεια από την ενέργεια εφυδάτωσης τους. Επομένως οι ηλεκτρολύτες αυτοί είναι περισσότερο διαλυτοί σε υψηλές θερμοκρασίες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

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

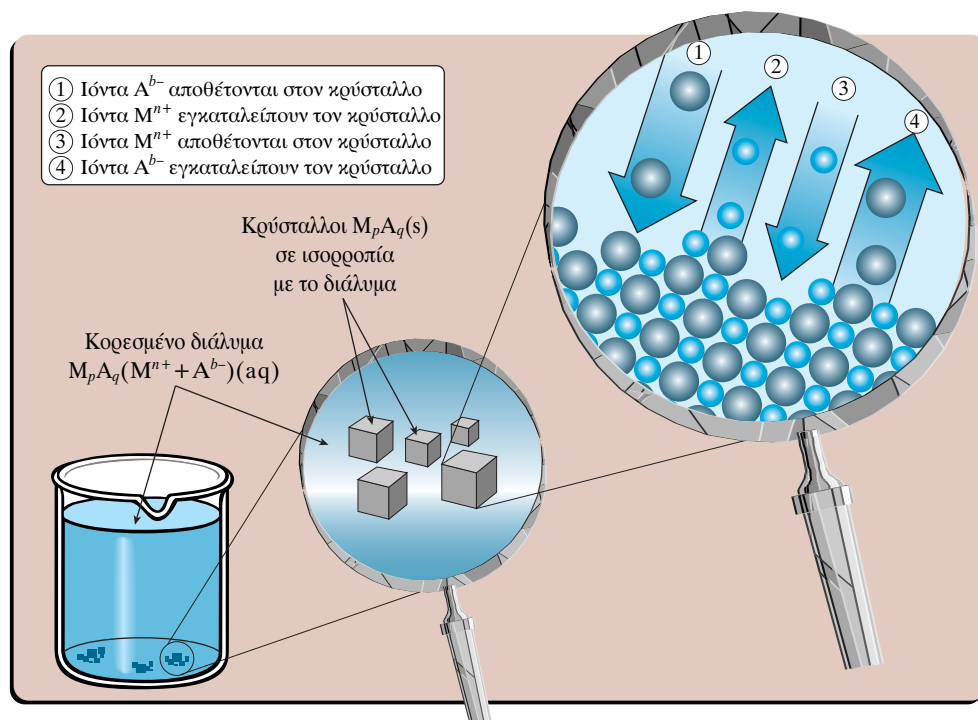
Όταν ένα δυσδιάλυτο άλας  $M_pA_q$  προστεθεί στο  $H_2O$ , τότε τα ιόντα  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$  που απαρτίζουν τον κρύσταλλο του έλκονται από τα γειτονικά δίπολα του  $H_2O$ , με αποτέλεσμα μια μικρή ποσότητα του άλατος να διαλύεται και στη συνέχεια ολόκληρη ή ένα μέρος αυτής να διίσταται, οπότε εμφανίζονται στο διάλυμα τα εφυδατωμένα ιόντα  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$ . Αυτή η διαδικασία διάλυσης συνοδεύεται από την αντίθετη διαδικασία απόθεσης. Τα εφυδατωμένα ιόντα  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$ , κινού-

μενα στο διάλυμα, συγκρούονται με την επιφάνεια του κρυστάλλου  $M_pA_q$  και έλκονται από τα αντιθέτως φορισμένα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε κάποια στιγμή αφυδατώνονται και αποθέτονται στην κρυσταλλική επιφάνεια.

Οι δύο αυτές αντίθετες διαδικασίες οδηγούνται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, όταν η ταχύτητα διάλυσης εξισώνεται με την ταχύτητα απόθεσης. Η παραπάνω διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 6.1. Το σύστημα στην κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης,



όπου με το σύμβολο  $M_pA_q(aq)$  υποδηλώνεται και το αδιάστατο ουδέτερο μόριο του άλατος  $M_pA_q$  και το αδιάστατο ζεύγος των ιόντων του  $M^{n+}A^{b-}$  στο υδατικό διάλυμα. Επειδή το φορτίο του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι ίσο με μηδέν, σημαίνει ότι  $np - qb = 0$ . Σημειώνεται ότι στα διφασικά αυτά συστήματα η ταχύτητα επίτευξης της



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

κατάστασης χημικής ισορροπίας είναι μικρότερη εκείνης σε μονοφασικά συστήματα. Τούτο σημαίνει ότι η διάλυση ή ο σχηματισμός ενός ιζήματος δεν είναι ακαριαίος.

### 6.2.1. Διαλυτότητα και ενδογενής διαλυτότητα δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών

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

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

Το άλας έχει μια καθορισμένη διαλυτότητα,  $s$ , η οποία ορίστηκε (σελ. 48) ως η συγκέντρωση ποσότητας κορεσμένου διαλύματός του σε ορισμένη θερμοκρασία. Για ένα κορεσμένο διάλυμα σε ορισμένη θερμοκρασία, η συγκέντρωση ποσότητας του αδιάστατου μορίου  $M_pA_q(aq)$  είναι σταθερή, ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$  (εξίσωση 6-2, σελίδα 275) και ονομάζεται *ενδογενής διαλυτότητα*  $s^\circ$  (*intrinsic solubility*).

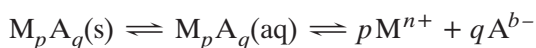
Αν στο χημικό σύστημα που εξετάστηκε δεν περιλαμβάνονται άλλες χημικές ισορροπίες, όπως π.χ. σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων ή φαινόμενα υδρόλυσης, τότε η διαλυτότητα  $s$ , σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του ηλεκτρολύτη  $M_pA_q$  ισούται με :

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

### 6.2.2. Γινόμενα διαλυτότητας και ιόντων

#### Γινόμενο διαλυτότητας

Για τη χημική ισορροπία του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη  $M_pA_q$



η ενεργότητα του στερεού  $M_pA_q(s)$  για πιέσεις μερικών δεκάτων του MPa είναι ίση με  $a(M_pA_q(s)) = 1$ . Επίσης  $\gamma(M_pA_q(aq)) = 1$ . Αν το διάλυμα είναι αμελητέας ιοντικής ισχύος, τότε  $\gamma(M^{n+}) = 1$ ,  $\gamma(A^{b-}) = 1$  και αν ληφθεί υπόψιν η εξίσωση,

$$a_x = \gamma_x \frac{c_x}{c^\ominus} \quad (3-26)$$

τότε οι πρότυπες σταθερές ισορροπίας του συστήματος δίνονται από τις εξισώσεις:

$$K_y^\ominus = \frac{a(M_pA_q(aq))}{a(M_pA_q(s))} = \frac{\gamma(M_pA_q(aq)) \frac{[M_pA_q(aq)]}{c^\ominus}}{1}$$

και:

$$K_y^\ominus = \frac{[M_pA_q(aq)]}{c^\ominus} = \frac{s^\ominus}{c^\ominus} \quad (6-2)$$

$$K_d^\ominus = \frac{a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q}{a(M_pA_q(aq))} = \frac{\gamma(M^{n+})^p \left(\frac{[M^{n+}]}{c^\ominus}\right)^p \cdot \gamma(A^{b-})^q \left(\frac{[A^{b-}]}{c^\ominus}\right)^q}{\gamma(M_pA_q(aq)) \frac{[M_pA_q(aq)]}{c^\ominus}}$$

και,

$$K_d^\ominus = K_d (c^\ominus)^{1-(p+q)}$$

όπου  $K_y^\ominus$ ,  $K_d^\ominus$  και  $K_d$  είναι η πρότυπη υβριδισμένη σταθερά, η πρότυπη σταθερά διάστασης και η σταθερά διάστασης του ηλεκτρολύτη αντιστοίχως. Η σταθερά διάστασης του ηλεκτρολύτη δίνεται από την εξίσωση:

$$K_d = \frac{[M^{n+}]^p [A^{b-}]^q}{[M_pA_q(aq)]} \quad (6-3)$$

Η εξίσωση (6-3) ισχύει για κορεσμένα και ακόρεστα διαλύματα. Με βάση την εξίσωση (6-2), η εξίσωση (6-3) γίνεται

$$K_d = \frac{[M^{n+}]^p [A^{b-}]^q}{s^\ominus}$$

και:

$$K_s = K_d s^\ominus = [M^{n+}]^p [A^{b-}]^q \quad (6-4)$$



Η νέα σταθερά  $K_s$  ονομάζεται *σταθερά γινομένου διαλυτότητας* ή απλά *γινόμενο διαλυτότητας*. Από την εξίσωση (6-4) προκύπτει ότι σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, το γινόμενο των συγκεντρώσεων ποσότητας των ιόντων στα οποία διίσταται ο ηλεκτρολύτης, με κάθε συγκέντρωση ποσότητας υψωμένη σε δύναμη ίση με το στοιχειομετρικό αριθμό του ιόντος στην ισοσταθμισμένη εξίσωση της διάστασης του ηλεκτρολύτη, είναι σταθερό για μια ορισμένη θερμοκρασία. Η ονομασία *γινόμενο διαλυτότητας* προέρχεται από τη μαθηματική μορφή του νόμου δράσης των μαζών. Η φυσική σημασία του γινομένου διαλυτότητας είναι η ακόλουθη: Αν ένα υδατικό διάλυμα αφεθεί σε επαφή με περίσσεια  $M_pA_q(s)$ , το  $M_pA_q(s)$  διαλύεται, μέχρι να ικανοποιηθεί η εξίσωση (6-4). Κατόπιν η ποσότητα του αδιάλυτου  $M_pA_q(s)$  παραμένει σταθερή.

Στην εξίσωση (6-4) δεν εμφανίζεται η συγκέντρωση ποσότητας του τυχόν ενδιάμεσως σχηματιζόμενου αδιάστατου ζεύγους ιόντων  $M^{n+}A^{b-}$  και η εξίσωση ισχύει αδιάφορα από την παρουσία κάθε ενδιάμεσου αδιάστατου ζεύγους ιόντων  $M^{n+}A^{b-}$ , δηλαδή οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ελεύθερων ιόντων  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$  ορίζονται αυστηρώς από την εξίσωση αυτή και με βάση τις τιμές τους υπολογίζεται η διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη  $M_pA_q$ . Επίσης από την εξίσωση (6-4) προκύπτει ότι η  $K_s$  δεν είναι αδιάστατο μέγεθος, αλλά χαρακτηρίζεται από τη μονάδα  $(\text{mol L}^{-1})^{p+q}$ .

Το γινόμενο διαλυτότητας εκφράζει μια κατάσταση ισορροπίας, αλλά δεν παρέχει καμιά πληροφορία για την ταχύτητα με την οποία πετυχαίνεται η ισορροπία αυτή.

### Γινόμενο ιόντων

Την ίδια μορφή με την εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας έχει και το *γινόμενο ιόντων* (*ion product*),  $Q_{ip}$ , του ηλεκτρολύτη,

$$Q_{ip} = c(M^{n+})^p c(A^{b-})^q \quad (6-5)$$

με μόνη τη διαφορά ότι οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων που αναφέρονται σ' αυτό δεν είναι οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων σε κορεσμένο διάλυμα του ηλεκτρολύτη  $M_pA_q$ . Όταν το διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι κορεσμένο, τότε το γινόμενο των ιόντων του και το γινόμενο διαλυτότητάς του ταυτίζονται.

### 6.2.3. Πρότυπα γινομένα διαλυτότητας και ιόντων

#### Πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας

Όταν υπολογίζεται η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας με βάση τις ενεργότητες των σωμάτων στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, τότε ονομάζεται *πρότυπη*

σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας (*standard solubility product*),  $K_s^\ominus$ , και δίνεται από την εξίσωση:

$$K_s^\ominus = a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q \quad (6-6)$$

Το πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας είναι μια σταθερά που αναφέρεται σ' ένα συγκεκριμένο δυσδιάλυτο άλας σε ορισμένη θερμοκρασία και ορισμένο διαλύτη. Εκτός και αν ορίζεται διαφορετικά, ο διαλύτης είναι το  $H_2O$  στους  $25^\circ C$ . Επειδή καμιά ουσία δεν είναι απολύτως αδιάλυτη στο  $H_2O$ , η τιμή του πρότυπου γινομένου διαλυτότητας ποτέ δεν είναι ίση με το μηδέν.

Η εξίσωση (6-6) μπορεί επίσης να προκύψει και ως εξής: Σε ορισμένη θερμοκρασία η ταχύτητα  $v_1$  με την οποία το ιόν  $M^{n+}$  μεταβαίνει από τη στερεή φάση στο διάλυμα είναι ανάλογη της επιφάνειας της στερεής φάσης  $z$  που καλύπτεται από το ιόν  $M^{n+}$ ,

$$v_1 = k_1 z$$

όπου  $k_1$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Η ταχύτητα  $v_2$  με την οποία το ιόν  $M^{n+}$  αποθέεται στην επιφάνεια του στερεού είναι ανάλογη αφενός της ενεργότητάς του στο διάλυμα και αφετέρου του κλάσματος  $1-z$  της επιφάνειας που καλύπτεται από το ιόν  $A^{b-}$ , το οποίο έλκει το ιόν  $M^{n+}$ ,

$$v_2 = k_2(1-z) a(M^{n+})^p$$

όπου  $k_2$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, η ταχύτητα διάλυσης είναι ίση με την ταχύτητα απόθεσης

$$v_1 = v_2$$

ή:

$$k_1 z = k_2(1-z) a(M^{n+})^p \quad (6-7)$$

Με ανάλογο τρόπο, για το ιόν  $A^{b-}$  ισχύουν τα ακόλουθα: Η ταχύτητα μεταφοράς  $v_3$  του ιόντος  $A^{b-}$  στο διάλυμα είναι ίση με,

$$v_3 = k_3(1-z)$$

όπου  $k_3$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Η ταχύτητα απόθεσης  $v_4$  του ιόντος  $A^{b-}$  στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι ίση με,

$$v_4 = k_4 z a(A^{b-})^q$$

όπου  $k_4$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, η ταχύτητα διάλυσης είναι ίση με την ταχύτητα απόθεσης

$$v_3 = v_4$$

ή:

$$k_3(1-z) = k_4 z a(A^{b-})^q \quad (6-8)$$

Αν πολλαπλασιαστούν κατά μέλη οι εξισώσεις (6-7) και (6-8), λαμβάνεται η εξίσωση

$$k_1 k_3 z(1-z) = k_2 k_4 z(1-z) a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q$$

ή:

$$\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q$$

Από την εξίσωση αυτή, αν συνενωθούν οι σταθερές  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  και  $k_4$  σε μία σταθερά  $K_s^\ominus$ , λαμβάνεται η εξίσωση:

$$K_s^\ominus = a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q \quad (6-6)$$

### Πρότυπο γινόμενο ιόντων

Την ίδια μορφή με την εξίσωση (6-6) έχει και το πρότυπο γινόμενο ιόντων (*standard ion product*),  $Q_{ip}^\ominus$ , του ηλεκτρολύτη,

$$Q_{ip}^\ominus = a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q \quad (6-9)$$

με μόνη τη διαφορά ότι οι ενεργότητες των ιόντων που αναφέρονται σ' αυτό δεν είναι οι ενεργότητες των ιόντων σε κορεσμένο διάλυμα του ηλεκτρολύτη  $M_p A_q$ . Όταν το διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι κορεσμένο, τότε το πρότυπο γινόμενο των ιόντων του και το πρότυπο γινόμενο διαλυτότητάς του ταυτίζονται.

#### 6.2.4. Ιοντική ισχύς και σταθερά γινομένου διαλυτότητας

Η σταθερά  $K_s$ , όπως ορίστηκε από την εξίσωση (6-4), είναι μόνο κατά προσέγγιση ακριβής, γιατί η  $K_s$  αυξάνεται όταν αυξάνεται η συγκέντρωση ποσότητας των ιόντων του διαλύματος, δηλαδή όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς, παρεμποδίζεται η κίνηση των ιόντων, εξαιτίας των ενδοϊοντικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης του άλατος και κατά συνέπεια να αυξάνεται η διαλυτότητά του και φυσικά και το γινόμενο διαλυτότητάς του.

Πράγματι, από την εξίσωση (6-6), αν ληφθεί υπόψιν η εξίσωση,

$$a_x = \gamma_x \frac{c_x}{c^\ominus} \quad (3-26)$$

λαμβάνεται η εξίσωση

$$K_s^\ominus = [M^{n+}]^p [A^{b-}]^q \cdot \frac{\gamma(M^{n+})^p \gamma(A^{b-})^q}{(c^\ominus)^{p+q}}$$

ή:

$$K_s^\ominus = K_s \frac{\gamma(M^{n+})^p \gamma(A^{b-})^q}{(c^\ominus)^{p+q}} \quad (6-10)$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι, επειδή οι συντελεστές ενεργότητας  $\gamma(M^{n+})$  και  $\gamma(A^{b-})$  των ιόντων  $M^{n+}$  και  $A^{b-}$  αντιστοίχως εξαρτώνται από την ιοντική ισχύ  $I$  του διαλύματος σύμφωνα με τη θεωρία *Debye-Hückel*

$$-\lg \gamma_x = Az_x^2 I^{1/2} \quad , \quad \text{όταν } I \leq 0,01 \text{ mol L}^{-1} \quad (3-28)$$

$$-\lg \gamma_x = \frac{Az_x^2 I^{1/2}}{1 + Ba_x I^{1/2}} \quad , \quad \text{όταν } I > 0,01 \text{ mol L}^{-1} \quad (3-31)$$

και επειδή η  $K_s^\ominus$  είναι σταθερή σε ορισμένη θερμοκρασία, η  $K_s$  θα εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

Σε πολύ αραιά διαλύματα η ιοντική ισχύς είναι αμελητέα, οπότε  $\gamma(M^{n+}) \approx 1$  και  $\gamma(A^{b-}) \approx 1$ . Με το δεδομένο αυτό, η εξίσωση (6-10) γίνεται:

$$K_s^\ominus \approx \frac{K_s}{(c^\ominus)^{p+q}} \quad (6-11)$$

Παρόμοια εξίσωση με την (6-11) λαμβάνεται και για το πρότυπο γινόμενο ιόντων σε αμελητέα ιοντική ισχύ:

$$Q_{ip}^\ominus = a(M^{n+})^p a(A^{b-})^q \quad (6-9)$$

ή

$$Q_{ip}^\ominus = Q_{ip} \frac{\gamma(M^{n+})^p \gamma(A^{b-})^q}{(c^\ominus)^{p+q}}$$

και:

$$Q_{ip}^\ominus \approx \frac{Q_{ip}}{(c^\ominus)^{p+q}} \quad (6-12)$$

Από τις εξισώσεις (6-11) και (6-12) προκύπτει ότι οι τιμές των  $K_s^\ominus$  και  $Q_{ip}^\ominus$  είναι περίπου ίσες με τις αριθμητικές τιμές των  $K_s$  και  $Q_{ip}$  αντιστοίχως.

Εξαιτίας της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην τιμή της  $K_s$ , η αρχή του γινομένου διαλυτότητας δεν εφαρμόζεται στα κορεσμένα διαλύματα των ευδιάλυτων αλάτων. Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας των ευδιάλυτων αλάτων έχει σχετικά μεγάλη τιμή και χρησιμοποιείται σπάνια. Στα διαλύματα των αλάτων αυτών χρησιμοποιείται η απλή έννοια της διαλυτότητας.

Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας γίνεται ανεξάρτητη από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, αν για τον υπολογισμό της χρησιμοποιηθούν ενεργότητες, αντί των συγκεντρώσεων ποσότητας.

### 6.3. Σχέση διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας

Σε διαλύματα αμελητέας ιοντικής ισχύος η σχέση μεταξύ του γινομένου διαλυτότητας και της διαλυτότητας ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη  $M_pA_q$  δεν είναι απαραίτητως απλή. Η σχέση αυτή είναι διαφορετική για τους δυσδιάλυτους ασθενείς και δυσδιάλυτους ισχυρούς ηλεκτρολύτες.

#### 6.3.1. Δυσδιάλυτοι ασθενείς ηλεκτρολύτες

Πειραματικώς βρέθηκε ότι σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{CaSO}_4$  η διαλυτότητα του αλάτος είναι ίση με  $s = 0,0153 \text{ mol L}^{-1}$ , η ενδογενής διαλυτότητα του αδιάστατου ζεύγους των ιόντων του είναι ίση με  $s^\circ = 0,0086 \text{ mol L}^{-1}$  και οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι ίσες με  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0067 \text{ mol L}^{-1}$ . Από τα πειραματικά αυτά δεδομένα προκύπτει ότι η συμμετοχή της ενδογενούς διαλυτότητας στην ολική διαλυτότητα του αλάτος είναι σημαντική και περίπου το  $(0,0086/0,0153) = 0,5621 = 56,21\%$  του διαλυμένου αλάτος βρίσκεται με τη μορφή του αδιάστατου ζεύγους των ιόντων του, δηλαδή η διάσπαση του αλάτος γίνεται κατά 43,79%, πράγμα που σημαίνει ότι το  $\text{CaSO}_4$  είναι ασθενής ηλεκτρολύτης.

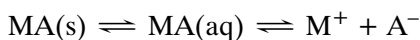
Από τα ίδια πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^2 = (0,0067 \text{ mol L}^{-1})^2 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

Η τιμή όμως αυτή είναι περίπου ίση με το 1/5 της τιμής του γινομένου διαλυτότητας, όταν ληφθεί υπόψη μόνο η διαλυτότητα του αλάτος, δηλαδή  $K_s = s^2 = (0,0153 \text{ mol L}^{-1})^2 = 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ . Με βάση τα δεδομένα αυτά, προκύπτει ότι πράγματι στα διαλύματα των δυσδιάλυτων αλάτων των ασθενών ηλεκτρολυτών η σχέση μεταξύ του γινομένου διαλυτότητας και της διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη δεν είναι απλή. Το ίδιο ισχύει και σε οργανικά ιζήματα, καθώς επίσης και σε διαλύτες μικρής σχετικής επιτρεπτότητας.

Όμως, η επίλυση του παραπάνω συστήματος είναι πολύπλοκη και γίνεται ακόμη πολυπλοκότερη, αν το ανιόν του ηλεκτρολύτη είναι ένα ασθενές πολυπρωτικό οξύ, οπότε τα στάδια της υδρόλυσης είναι πολλαπλά. Η επίλυση του συστήματος γίνεται ευκολότερη, αν αρχικώς γίνουν ορισμένες παραδοχές και προσεγγίσεις. Έτσι, αν η τιμή του  $K_s$  είναι μικρή, τότε η διαλυτότητα του ηλεκτρολύτη είναι μικρή και επομένως η συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος  $\text{OH}^-$  που προέρχεται από την υδρόλυση του ανιόντος  $\text{A}^-$  είναι ασήμαντη, σε σύγκριση μ' αυτήν που προέρχεται από την αυτοπρωτόλυση του  $\text{H}_2\text{O}$ , οπότε το pH του διαλύματος είναι περίπου ίσο με 7, δηλαδή  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Όταν πλέον είναι γνωστή η συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος  $\text{H}_3\text{O}^+$ , τότε η επίλυση του παραπάνω συστήματος είναι εύκολη. Από την εξίσωση (6-20), με δεδομένη τη συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος  $\text{H}_3\text{O}^+$ , όταν είναι γνωστές η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας  $K_s$  του ηλεκτρολύτη MA και η σταθερά οξύτητας  $K_a$  του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA, υπολογίζεται η διαλυτότητα  $s$  του ηλεκτρολύτη MA. Για έναν ηλεκτρολύτη  $\text{M}_p\text{A}_q$  που το ανιόν του είναι ένα ασθενές διπρωτικό οξύ  $\text{H}_2\text{A}$ , χρησιμοποιώντας την ίδια παραδοχή, υπολογίζεται η διαλυτότητά του από την εξίσωση (6-19), όταν είναι γνωστές η σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του  $K_s$  και οι διαδοχικές σταθερές οξύτητας  $K_{a1}$  και  $K_{a2}$  του ασθενούς διπρωτικού οξέος  $\text{H}_2\text{A}$ .

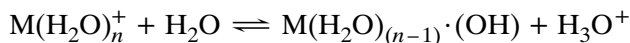
**Υδρόλυση κατιόντος.** Έστω ο δυσδιάλυτος ισχυρός ηλεκτρολύτης MA, του οποίου το κατιόν είναι ένα βαρύ μέταλλο με όξινες ιδιότητες. Όταν ο ηλεκτρολύτης διαλύεται στο  $\text{H}_2\text{O}$ , τότε η κατάσταση χημικής ισορροπίας του ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμά του περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης:



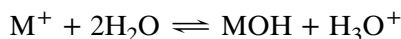
Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του δίνεται από την εξίσωση:

$$K_s = [\text{M}^+][\text{A}^-] \quad (6-21)$$

Το εφυδατωμένο μεταλλοϊόν δρα ως οξύ κατά *Brønsted-Lowry* και υφίσταται υδρόλυση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα του ηλεκτρολύτη. Η υδρόλυση του εφυδατωμένου μεταλλοϊόντος δίνεται από την εξίσωση της αντίδρασης



ή την απλούστερη:



με το ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$  προς σχηματισμό του δυσδιαλυτότερου  $\text{SrCO}_3$ . Τούτο είναι εφικτό, εξαιτίας του γεγονότος ότι, επειδή το  $\text{SrCO}_3$  είναι δυσδιαλυτότερο του  $\text{SrSO}_4$ , η ενεργότητα του ιόντος  $\text{Sr}^{2+}$  είναι αρκετή, ώστε να επιτευχθεί η τιμή του πρότυπου γινομένου διαλυτότητας του  $\text{SrCO}_3$ , οπότε προκαλείται η καταβύθισή του. Όμως, η απομάκρυνση του ιόντος  $\text{Sr}^{2+}$  έχει σαν αποτέλεσμα το διάλυμα του  $\text{SrSO}_4$  να γίνει ακόρεστο, οπότε διαλύεται νέα ποσότητα  $\text{SrSO}_4$ . Η νέα ποσότητα του ιόντος  $\text{Sr}^{2+}$  ενώνεται αμέσως με το ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$  και σχηματίζεται επιπλέον ποσότητα  $\text{SrCO}_3$  κτλ. Τελικώς, αν προστεθεί ικανοποιητική ποσότητα διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , πετυχαίνεται η πλήρης μετατροπή του  $\text{SrSO}_4$  σε  $\text{SrCO}_3$ . Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερος σημαντική στην συστηματική ποιοτική χημική ανάλυση των κατιόντων της IV αναλυτικής ομάδας, γιατί το αδιάλυτο σε οξέα  $\text{SrSO}_4$  μετατρέπεται στο διαλυτό  $\text{SrCO}_3$  και έτσι γίνεται η ανίχνευση των ιόντων  $\text{Sr}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Ερωτήσεις

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

- α) Η έκταση της διάλυσης ενός δυσδιάλυτου άλατος σε υδατικό διάλυμα είναι ανεξάρτητη από τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών πλέγματος και εφυδάτωσης.
- β) Η διάσταση των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και η εφυδάτωση των ιόντων στα οποία διύστανται είναι φαινόμενα αλληλένδετα.
- γ) Η θέση της χημικής ισορροπίας και η ποσότητα του δυσδιάλυτου άλατος που διαλύεται σ' ένα σύστημα ετερογενούς ισορροπίας εξαρτώνται από την ποσότητα της στερεής φάσης και είναι ανεξάρτητες από τον όγκο του διαλύτη.
- δ) Η διάσταση ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητη από τη διαλυτότητά του στο νερό.
- ε) Σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη το γινόμενο των ιόντων του και το γινόμενο διαλυτότητάς του ταυτίζονται.
- ζ) Σε κορεσμένα διαλύματα ευδιάλυτων αλάτων εφαρμόζεται επίσης η αρχή του γινομένου διαλυτότητας.
- η) Η συμμετοχή της ενδογενούς διαλυτότητας στην ολική διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι ασήμαντη και η σχέση μεταξύ του γινομένου διαλυτότητας και της διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη είναι απλή.
- θ) Είναι πάντοτε εφικτή η σύγκριση των διαλυτοτήτων όλων των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών με βάση τις τιμές των γινομένων διαλυτότητάς των.

- ι) Η διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3$  είναι μεγαλύτερη σε διάλυμα  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , αλλά μικρότερη σε διάλυμα  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ .
- κ) Η διαλυτότητα του  $\text{BaSO}_4$  είναι μεγαλύτερη σε διάλυμα  $\text{KCl}$ , παρά σε διάλυμα  $\text{LaCl}_3$ , για ίσες συγκεντρώσεις ποσότητας των ηλεκτρολυτών  $\text{KCl}$  και  $\text{LaCl}_3$ .
- λ) Η διαλυτότητα του  $\text{BaSO}_4$  είναι μεγαλύτερη της διαλυτότητας του  $\text{AgCl}$  σε διάλυμα  $\text{KNO}_3$ .
- μ) Στην ποσοτική χημική ανάλυση στις αντιδράσεις καταβύθισης γίνεται πάντοτε προσθήκη μεγάλης περίσσειας του αντιδραστηρίου καταβύθισης.
- ν) Η διαλυτότητα του  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  είναι μεγαλύτερη σε διάλυμα  $\text{AgNO}_3$ , παρά σε διάλυμα  $\text{MgSO}_4$ , για ίσες συγκεντρώσεις ποσότητας των ηλεκτρολυτών  $\text{AgNO}_3$  και  $\text{MgSO}_4$ .
- ξ) Η διαλυτότητα του  $\text{AgCl}$  είναι μικρότερη σε οποιαδήποτε συγκέντρωση ποσότητας  $\text{KCl}$ .
- ο) Ο  $\text{AgCl}$  και ο  $\text{BaCO}_3$  είναι διαλυτοί σε διάλυμα  $\text{HCl}$ .
- π) Η διαλυτότητα δυσδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων είναι μεγαλύτερη σε διαλύματα αμμωνιακών αλάτων, παρά σε διαλύματα οξέων.
- ρ) Η κλασματική καταβύθιση δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών με κοινό ιόν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οποιοδήποτε πειραματικές συνθήκες.
- σ) Σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  το ιόν  $\text{HS}^-$  βρίσκεται στη μικρότερη συγκέντρωση ποσότητας.
- τ) Η καταβύθιση του  $\text{CuS}$  είναι δυνατή σε οποιοδήποτε πειραματικές συνθήκες οξύτητας του διαλύματος.
- υ) Προσθήκη διαλύματος  $\text{HCl}$  σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  θα επιφέρει μείωση των συγκεντρώσεων ποσότητας των ιόντων  $\text{HS}^-$  και  $\text{S}^{2-}$ .
- φ) Σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{S}^{2-}$  είναι ανάλογες.
- χ) Η ελεγχόμενη καταβύθιση των υδροξειδίων των μετάλλων μπορεί να γίνει με ρύθμιση της συγκέντρωσης ποσότητας του ιόντος  $\text{OH}^-$  του διαλύματος.
- ψ) Όσο μικρότερη είναι η τιμή  $\text{pH}$  διαλύματος μεταλλοϊόντων, τόσο πληρέστερη είναι η καταβύθιση των ανθρακικών δυσδιάλυτων αλάτων τους με επίδραση διαλύματος  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .
- ω) Αν  $Q_{\text{ip}}^\ominus > K_s^\ominus$ , τότε καταβυθίζεται οπωσδήποτε ίζημα.
- αα) Η μετατροπή ενός δυσδιάλυτου σ' ένα δυσδιαλυτότερο ηλεκτρολύτη είναι πάντοτε επιθυμητή στη χημική ανάλυση.



## Λυμένα προβλήματα

### Πρόβλημα 1

Η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη,  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ , είναι ένα δυσδιάλυτο οξύ, του οποίου η διαλυτότητα στο  $\text{H}_2\text{O}$  είναι ίση με  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ενώ η πρότυπη σταθερά οξύτητάς του στην υδατική φάση είναι ίση με  $1 \cdot 10^{-6}$ . Να υπολογιστούν: η ενδογενής διαλυτότητα, σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του οξέος και το γινόμενο διαλυτότητάς του, θεωρώντας τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων του ίσους με τη μονάδα.

### Λύση

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



Εφόσον οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων του οξέος είναι ίσοι με τη μονάδα, θα ισχύει η εξίσωση,

$$K_a^\ominus = \frac{K_a K_{\gamma a}}{c^\ominus} = \frac{K_a}{c^\ominus}$$

οπότε:

$$K_a = K_a^\ominus c^\ominus \quad (1)$$

Η σταθερά οξύτητας του οξέος δίνεται από την εξίσωση,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-]}{[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH(aq)}]} \quad (2)$$

όπου  $s^\circ = [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH(aq)}]$  η ενδογενής διαλυτότητα του οξέος.

Στο κορεσμένο διάλυμα του οξέος η διαλυτότητά του είναι ίση με:

$$s = [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH(aq)}] + [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] \quad (3)$$

Επειδή το διάλυμα πρέπει να είναι ηλεκτρικώς ουδέτερο, ισχύει η εξίσωση:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Με βάση τις εξισώσεις (3) και (4), η εξίσωση (2) γίνεται:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] )}{s - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]} \quad (5)$$

Επειδή το διάλυμα πρέπει να είναι όξινο, θα είναι  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ , οπότε η εξίσωση (5) γίνεται

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{s - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ή

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a s = 0$$

ή

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ mol L}^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0$$

ή

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1 \cdot 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol L}^{-1} - 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = 0$$

και:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \pm ((1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1})^2 + 16 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2})^{1/2} / 2$$

Η παραδεκτή λύση της εξίσωσης αυτής είναι ίση με,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

οπότε:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Η μικρή τιμή της συγκέντρωσης ποσότητας του ιόντος  $\text{OH}^-$  που βρέθηκε δείχνει ότι η παραδοχή  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$  ήταν απολύτως ορθή.

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων ποσότητας των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ , η εξίσωση (4) γίνεται

$$[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} - 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

και:

$$[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] \approx 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Επομένως από την εξίσωση (3) προκύπτει ότι η ενδογενής διαλυτότητα του οξέος είναι ίση με

$$s^\circ = [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{aq})] = s - [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} - 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

και:

$$s^\circ = \mathbf{3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

Το γινόμενο διαλυτότητας του οξέος δίνεται από την εξίσωση

$$K_s = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-]$$

ή:

$$K_s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

Από τα δεδομένα αυτά συμπεραίνεται ότι, εξαιτίας της ενδογενούς διαλυτότητας του οξέος, η διαλυτότητά του

$$s = s^\circ + [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτήν που προκύπτει από την εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας:

$$s = (K_s)^{1/2} = (4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2})^{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Συγκεκριμένα είναι  $\frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}{6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 63$  φορές μεγαλύτερη.

## Πρόβλημα 2

Με εξάτμιση μέχρι ξηρού 500 mL κορεσμένου διαλύματος  $\text{CaCO}_3$  λαμβάνεται στερεό υπόλειμμα μάζας 3,8 mg. Να βρεθούν οι  $K_s$  και  $K_s^\ominus$ . Η επίδραση της υδρολύσης θεωρείται αμελητέα.

### Λύση

Η διαλυτότητα  $s$ , σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του  $\text{CaCO}_3$  σε κορεσμένο διάλυμά του είναι ίση με

$$s(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3) V}$$

ή:

$$s(\text{CaCO}_3) = \frac{3,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Το  $\text{CaCO}_3$  είναι δυσδιάλυτος ισχυρός ηλεκτρολύτης και επομένως οι συγκεντρώσεις ποσότητας των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  στα οποία διίσταται στην κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι ίσες με  $s(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Πριν από την εξάτμιση, το σύστημα περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης:

	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Αρχικές συγκεντρώσεις:	$0 \text{ mol L}^{-1} \quad 0 \text{ mol L}^{-1}$
Μεταβολές συγκεντρώσεων:	$+7,6 \cdot 10^{-5} \quad +7,6 \cdot 10^{-5}$
Συγκεντρώσεις ισορροπίας:	$7,6 \cdot 10^{-5} \quad 7,6 \cdot 10^{-5}$

Σε όλες τις ετερογενείς ισορροπίες των δυσδιάλυτων ισχυρών ηλεκτρολυτών με τον όρο *αρχικές συγκεντρώσεις* δηλώνονται οι συγκεντρώσεις ποσότητας των σωμάτων του διαλύματος όταν διαλυθεί μια ποσότητα του ηλεκτρολύτη στο καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$ , αλλά πριν αρχίσει η διάστασή του.

Το γινόμενο διαλυτότητας δίνεται από την εξίσωση,

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

οπότε:

$$K_s = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = \mathbf{5,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

Η ιοντική ισχύς του διαλύματος δίνεται από την εξίσωση,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

οπότε

$$I = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}]z(\text{Ca}^{2+})^2 + [\text{CO}_3^{2-}]z(\text{CO}_3^{2-})^2)$$

ή:

$$I = \frac{1}{2} (7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot (+2)^2 + 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot (-2)^2) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Εφόσον  $I < 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  προσδιορίζονται από την εξίσωση,

$$-\lg \gamma_x = Az_x^2 I^{1/2}$$

οπότε

$$-\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -\lg \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 0,510 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \cdot (\pm 2)^2 \cdot (3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})^{1/2}$$

και:

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 0,922$$

Το πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας του  $\text{CaCO}_3$  δίνεται από την εξίσωση

$$K_s^\ominus = K_s \frac{\gamma(\text{Ca}^{2+}) \gamma(\text{CO}_3^{2-})}{(c^\ominus)^2} = 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \cdot 0,922^2 / (1 \text{ mol L}^{-1})^2$$

και:

$$K_s^\ominus = 4,9 \cdot 10^{-9}$$

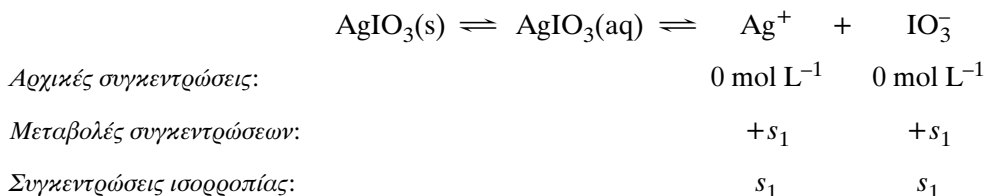
Από τις τιμές του γινομένου διαλυτότητας και του πρότυπου γινομένου διαλυτότητας που βρέθηκαν προκύπτει ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στο παραπάνω σύστημα του  $\text{CaCO}_3$  είναι σχεδόν ασήμαντη.

### Πρόβλημα 3

Να υπολογιστούν: α) Η διαλυτότητα, σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του  $\text{AgIO}_3$  και η συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος  $\text{Ag}^+$ , όταν περίσσεια  $\text{AgIO}_3$  προστεθεί σε καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$ . Να θεωρηθεί ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος είναι ασήμαντη. β) Η διαλυτότητα, σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του  $\text{AgIO}_3$ , όταν περίσσεια του  $\text{AgIO}_3$  προστεθεί σε διάλυμα  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ . Να θεωρηθεί ότι η ιοντική ισχύος του διαλύματος είναι ίση με  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . γ) Ποια είναι η εκατοστιαία αύξηση της διαλυτότητας του  $\text{AgIO}_3$  παρουσία του  $\text{NaClO}_4$ ;

### Λύση

α) Αν  $s_1$ , σε  $\text{mol L}^{-1}$ , είναι η διαλυτότητα του  $\text{AgIO}_3$  στο καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$ , το σύστημα στην κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης:



Επειδή η επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος είναι ασήμαντη, θα είναι,

$$K_s \approx K_s^\ominus (c^\ominus)^{p+q}$$

οπότε από την εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{IO}_3^-]$$

προκύπτει ότι

$$3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = s_1^2 \quad \text{ή} \quad s_1 = (3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2})^{1/2} = 1,761 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

και:

$$s_1 = \mathbf{1,761 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

β) Όταν ο  $\text{AgIO}_3$  προστεθεί σε διάλυμα  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  και όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι ίση με  $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , τότε οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων  $\text{Ag}^+$  και  $\text{IO}_3^-$  προσδιορίζονται από την εξίσωση,

$$-\lg \gamma_x = \frac{Az_x^2 I^{1/2}}{1 + Ba_x I^{1/2}}$$

οπότε

$$-\lg \gamma(\text{Ag}^+) = \frac{0,51(\text{L mol}^{-1})^{1/2} \cdot (+1)^2 \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1})^{1/2}}{1 + 3,291(\text{L mol}^{-1})^{1/2} \text{ nm}^{-1} \cdot 0,25 \text{ nm} \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1})^{1/2}}$$

ή:

$$\gamma(\text{Ag}^+) = 0,745$$

και:

$$-\lg \gamma(\text{IO}_3^-) = \frac{0,51(\text{L mol}^{-1})^{1/2} \cdot (-1)^2 \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1})^{1/2}}{1 + 3,291(\text{L mol}^{-1})^{1/2} \text{ nm}^{-1} \cdot 0,45 \text{ nm} \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1})^{1/2}}$$

ή:

$$\gamma(\text{IO}_3^-) = 0,776$$

Από την εξίσωση του πρότυπου γινομένου διαλυτότητας

$$K_s^\ominus = \frac{[\text{Ag}^+][\text{IO}_3^-] \gamma(\text{Ag}^+) \gamma(\text{IO}_3^-)}{(c^\ominus)^2}$$

λαμβάνεται

$$s_2 = (3,1 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} / 0,745 \cdot 0,776)^{1/2}$$

και:

$$s_2 = \mathbf{2,316 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

γ) Η εκατοστιαία αύξηση της διαλυτότητας του  $\text{AgIO}_3$ , λόγω της παρουσίας του  $\text{NaClO}_4$  στο διάλυμα, είναι ίση με:

οπότε

$$K_c = \frac{[S^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[Pb^{2+}][S^{2-}]}{[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]} = \frac{K_s(PbS)}{K_s(PbCO_3)} = \frac{4,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{3,3 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}} = 1,27 \cdot 10^{-14}$$

και:

$$\frac{\frac{x}{5 \text{ mL}}}{\frac{5 \text{ mmol} - x}{5 \text{ mL}}} = 1,27 \cdot 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x = 6,35 \cdot 10^{-14} \text{ mmol} = 6,35 \cdot 10^{-17} \text{ mol}$$

Επομένως

$$n(\text{PbS}) = \frac{m(\text{PbS})}{M(\text{PbS})}$$

και:

$$m(\text{PbS}) = n(\text{PbS}) M(\text{PbS}) = 6,35 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot 239,27 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-14} \text{ g}}$$

Από το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει ότι η μετατροπή του PbS σε PbCO<sub>3</sub> με την επίδραση διαλύματος Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> πρακτικώς δεν γίνεται, γιατί ο PbS είναι δυσδιαλυτότερος από τον PbCO<sub>3</sub> κατά:

$$\frac{K_s^\ominus(\text{PbCO}_3)}{K_s^\ominus(\text{PbS})} = \frac{3,3 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-28}} = 7,9 \cdot 10^{13} \text{ φορές}$$

Απεναντίας, η μετατροπή του PbCO<sub>3</sub> σε PbS με επίδραση διαλυτών θειούχων αλάτων είναι πλήρης.

### Άλυτα προβλήματα

**13)** Να υπολογιστεί η διαλυτότητα, σε g L<sup>-1</sup>, του AgBrO<sub>3</sub> στο καθαρό H<sub>2</sub>O, στους 25 °C. Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**14)** Η διαλυτότητα του BaSO<sub>4</sub> σε διάλυμα 0,03 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, στους 25 °C, είναι ίση με 2 · 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Να υπολογιστούν το πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας και η διαλυτότητα, σε mol L<sup>-1</sup>, του άλατος σε διάλυμα 0,01 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**15)** Η διαλυτότητα του Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> στο καθαρό H<sub>2</sub>O, στους 25 °C, είναι ίση με 2,82 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Να υπολογιστούν οι διαλυτότητες, σε mol L<sup>-1</sup>, του άλατος σε διαλύματα 0,09 mol L<sup>-1</sup> KIO<sub>3</sub> και 0,09 mol L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>. Σε ποια από τα δύο δια-

λύματα που έχουν κοινό ιόν με το άλας η διαλυτότητα του άλατος είναι μικρότερη και γιατί; Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**16)** Να βρεθεί η εκατοστιαία απώλεια 0,1 g ιζήματος  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  κατά την πλύση του με: α) 200 mL αποσταγμένου  $\text{H}_2\text{O}$ , β) 200 mL διαλύματος  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**17)** Ποια είναι η διαλυτότητα, σε  $\text{g L}^{-1}$ , του  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  μέσα σε διάλυμα  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**18)** Περίσσεια στερεού  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  αναταράσσεται με 1 L διαλύματος  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  και το κορεσμένο διάλυμα που προκύπτει έχει pH ίσο με 9,65. Αν ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, να υπολογιστεί το πρότυπο γινόμενο διαλυτότητας του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Η επίδραση της υδρόλυσης θεωρείται αμελητέα.

**19)** Να υπολογιστεί η διαλυτότητα, σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του  $\text{CaF}_2$  σε κορεσμένο διάλυμά του στους  $25^\circ\text{C}$ , όταν το pH του διαλύματος είναι ίσο με 2. Οι επιδράσεις της υδρόλυσης και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θεωρούνται αμελητέες.

**20)** Να υπολογιστεί η διαλυτότητα, σε  $\text{mol L}^{-1}$ , του  $\text{Ag}_2\text{S}$  σε κορεσμένο διάλυμά του στους  $25^\circ\text{C}$ , όταν το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1. Οι επιδράσεις της υδρόλυσης και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θεωρούνται αμελητέες.

**21)** Να υπολογιστεί η διαλυτότητα, σε  $\text{g L}^{-1}$ , του  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  σε κορεσμένο διάλυμά του στους  $25^\circ\text{C}$ , όταν το pH του διαλύματος είναι ίσο με 3. Οι επιδράσεις της υδρόλυσης και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θεωρούνται αμελητέες.

**22)** Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις ποσότητας των οντοτήτων  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$  και  $\text{HCN}$  σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{AgCN}$ , του οποίου το pH διατηρείται σταθερό στην τιμή 9. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θεωρείται αμελητέα.

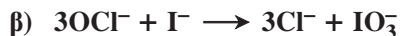
**23)** Διάλυμα  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  προσθέτεται σε διάλυμα που περιέχει τα ιόντα  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$  σε συγκεντρώσεις ποσότητας 1 και  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  αντιστοίχως. Αν ο όγκος του διαλύματος παραμένει πρακτικά σταθερός, να βρεθεί ποιο άλας θα καταβυθιστεί πρώτα και ποιο θα είναι το εκατοστιαίο ποσοστό αυτού που καταβυθίστηκε πρώτα, όταν θα αρχίσει η καταβύθιση του άλλου άλατος; Οι επιδράσεις της υδρόλυσης και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θεωρούνται αμελητέες.



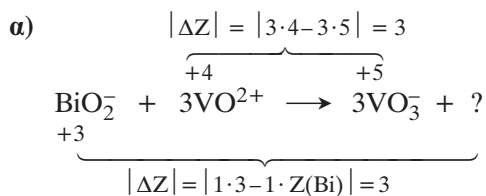


$$-1 - Z(\text{I}) = -6 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{I}) = 5$$

Άρα η ταυτότητα του προϊόντος οξειδωσης του ιόντος  $\text{I}^-$  είναι το ιόν  $\text{IO}_3^-$ .



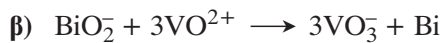
27



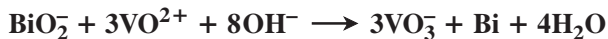
και

$$3 - Z(\text{Bi}) = 3 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{Bi}) = 0$$

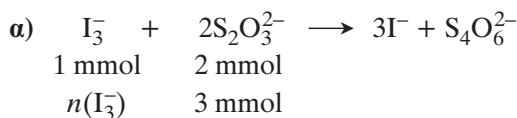
Επομένως η ταυτότητα του προϊόντος αναγωγής του ιόντος  $\text{BiO}_2^-$  είναι το  $\text{Bi}^0$ .



γ) Ισοστάθμιση αριθμών φορτίου και ατόμων υδρογόνου

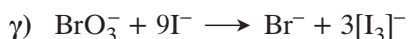
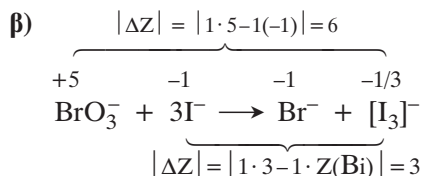


28

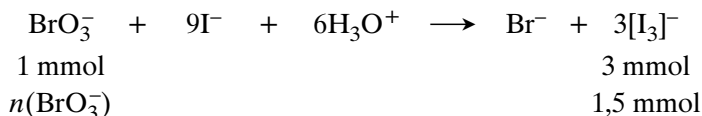


και:

$$n(\text{I}_3^-) = 1,5 \text{ mmol}$$



δ) Ισοστάθμιση αριθμών φορτίου και ατόμων υδρογόνου



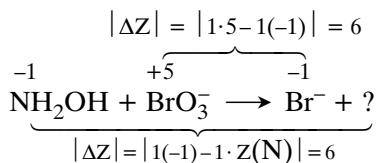
και:

$$n(\text{BrO}_3^-) = 0,5 \text{ mmol}$$

Επομένως η ποσότητα του ιόντος  $\text{BrO}_3^-$  που αντιδρά με την  $\text{NH}_2\text{OH}$  είναι  $n(\text{BrO}_3^-) = (1,25 - 0,5) \text{ mmol} = 0,75 \text{ mmol}$ .

$$\epsilon) \frac{n(\text{NH}_2\text{OH})}{n(\text{BrO}_3^-)_1} = \frac{0,75 \text{ mmol}}{0,75 \text{ mmol}} = 1:1$$

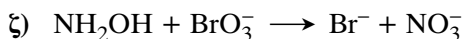
Επομένως η  $\text{NH}_2\text{OH}$  αντιδρά με το ιόν  $\text{BrO}_3^-$ , σύμφωνα με την εξίσωση της μη ισοσταθμισμένης αντίδρασης



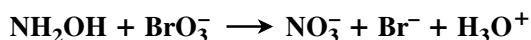
και

$$-1 - Z(\text{N}) = -6 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{N}) = +5$$

Άρα το προϊόν οξειδωσης της  $\text{NH}_2\text{OH}$  είναι το ιόν  $\text{NO}_3^-$ .



η) Ισοστάθμιση αριθμών φορτίου και ατόμων υδρογόνου

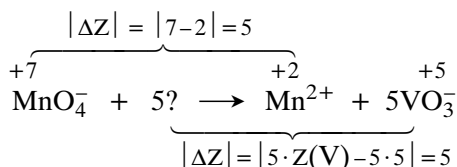


## 29

α) Αναλογία ποσοτήτων αντιδρώντων σωμάτων

$$\frac{n(?V)}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,65 \text{ mmol}}{0,33 \text{ mmol}} = 5:1$$

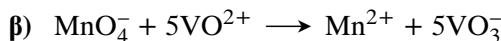
Επομένως η αντίδραση της οξειδοαναγωγής είναι



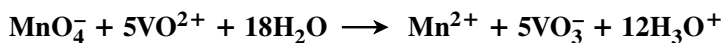
και

$$5 \cdot Z(\text{V}) - 2S = -5 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{V}) = 4$$

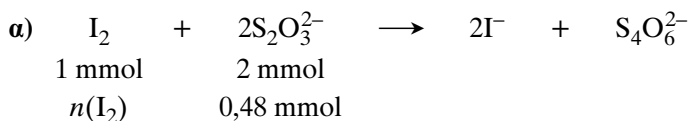
Άρα η ταυτότητα του ιόντος βαναδίου στο γαλάζιο διάλυμα είναι το ιόν  $\text{VO}^{2+}$ .



γ) Ισοστάθμιση αριθμών φορτίου και ατόμων υδρογόνου



## 30



και:

$$n(\text{I}_2) = 0,24 \text{ mmol}$$

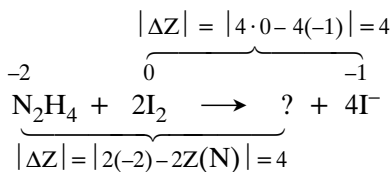
β) Η ποσότητα του  $\text{I}_2$  που αντιδρά με την  $\text{N}_2\text{H}_4$  είναι ίση με:

$$n(\text{I}_2)_1 = (0,72 - 0,24) \text{ mmol} = 0,48 \text{ mmol}$$

Επομένως η  $\text{N}_2\text{H}_4$  αντιδρά με το  $\text{I}_2$  με στοιχειομετρική αναλογία,

$$\frac{n(\text{N}_2\text{H}_4)}{n(\text{I}_2)_1} = \frac{0,24 \text{ mmol}}{0,48 \text{ mmol}} = 1:2$$

σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση της αντίδρασης:



και

$$-4 - 2Z(\text{N}) = -4 \quad \text{ή:} \quad Z(\text{N}) = 0$$

