

## Αγωγιμομετρική τιτλοδότηση οξέων. Τιτλοδότηση υδροχλωρικού οξέος

## Εργαστηριακή Άσκηση 7η

### Σκοπός

Να είσθε σε θέση:

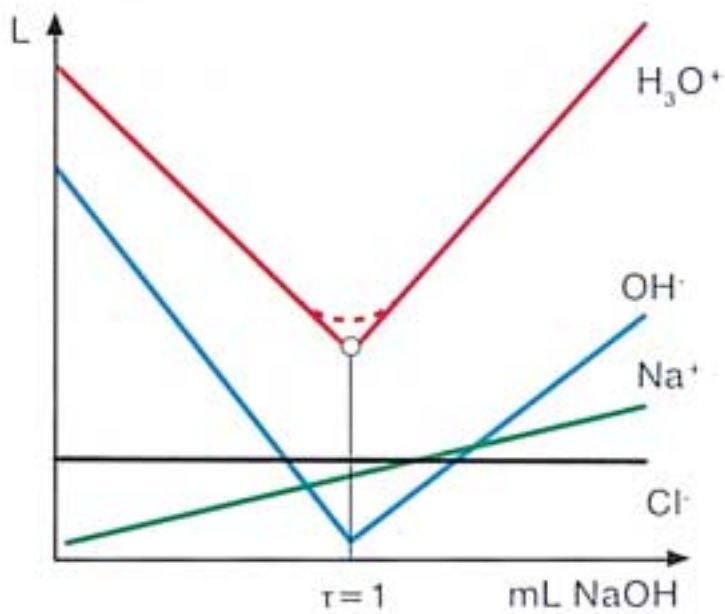
- να αποκτήσετε εμπειρία στη χρήση του οργάνου
- να μετράτε την ειδική αγωγιμότητα διαλυμάτων
- να εκτελείτε ογκομετρήσεις χωρίς δείκτες, με τη βοήθεια χάραξης καμπύλης αγωγιμότητας - όγκου αντιδραστηρίου.

### Βασικές γνώσεις

Όπως έχει αναφερθεί, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών οφείλεται στην κίνηση των ιόντων, κατιόντων και ανιόντων, μέσα στο διάλυμα. Όλα όμως τα ιόντα δεν έχουν την ίδια ευχέρεια στην κίνησή τους (ευκινησία όπως λέγεται). Μετρήσεις που έχουν γίνει δείχνουν ότι τα πιο ευκίνητα ιόντα είναι τα  $H^+$ , ακολουθούν τα  $OH^-$  και έπονται τα υπόλοιπα ιόντα. Τα ιόντα  $Na^+$  π.χ. έχουν ευκινησία ίση με το 1/7 εκείνης των  $H^+$ .

Αυτό μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε τιτλοδοτώντας ένα οξύ (ισχυρό) όπως το  $HCl$  με πρότυπο διάλυμα μιας βάσης π.χ.  $NaOH$ . Ας παρακολουθήσουμε την αγωγιμότητα του διαλύματος από την αρχή και κατά την εξέλιξη της τιτλοδότησης. Στην αρχή μετρά κανείς υψηλές τιμές αγωγιμότητας μια και υπάρχουν πολλά  $H^+$  από το οξύ ( $HCl$ ). Με την προσθήκη ποσότητας διαλύματος  $NaOH$  τα  $H^+$  αποσύρονται από το διάλυμα σαν  $H_2O$  και στη θέση τους μπαίνουν ισάριθμα αλλά πολύ πιο δυσκίνητα  $Na^+$ . Έτσι η αγωγιμότητα μικραίνει. Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει την πιο μικρή αγωγιμότητα διότι η πρώτη σταγόνα της περίσσειας του  $NaOH$  θα προσθέσει στο διάλυμα (που έχει μόνο  $Na^+$  και  $Cl^-$ ), και  $OH^-$ . Άρα μετά από αυτό το σημείο η αγωγιμότητα θα αρχίσει να αυξάνει.

Αν σχεδιάσει κανείς μια γραφική παράσταση με άξονα των x τα mL του διαλύματος του  $NaOH$  και άξονα των y τις τιμές αγωγιμότητας του διαλύματος θα έχει μια καμπύλη που φαίνεται στο κατωτέρω σχήμα 4.42.



Σχήμα 4.42: Αγωγιμομετρική τιτλοδότηση  $\delta.\text{HCl}$  με  $\delta.\text{NaOH}$

## Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

1. Ένα αγωγιμόμετρο
2. Μια προχοΐδα των 10 mL ή των 25 mL
3. Μαγνητική πλάκα και μαγνητικό αναδευτήρα
4. Μια κωνική των 250 mL , σιφόνιο των 50 mL
5. Πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1M και διάλυμα HCl 0,01 M σαν «άγνωστο»
6. Διάλυμα KCl 0,01 M για τον έλεγχο του οργάνου και του ηλεκτροδίου.

## Πορεία ανάλυσης

1. Ανάψτε το αγωγιμόμετρο και ελέγξτε την καλή του λειτουργία. Εμβαπτίστε το ηλεκτρόδιο, που ήδη έχει παραμείνει από την προηγούμενη σε απιονισμένο νερό, στο διάλυμα του KCl 0,01 M του οποίου η αγωγιμότητα είναι 1413  $\mu\text{S/cm}$ . Αν το όργανο έχει και αισθητήρα θερμοκρασίας να εμβαπτίσετε και αυτόν. Υπάρχουν όργανα που κάνουν μόνα τους την αναγωγή.
2. Σε κωνική των 250 mL μεταφέρατε με σιφόνιο 50 mL από το διάλυμα του HCl. Αραιώστε με άλλα 50 mL απιονισμένο νερό. Μετρήστε και σημειώστε την αγωγιμότητα του διαλύματος αυτού εισάγοντας το ηλεκτρόδιο στην κωνική. Ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που διαθέτετε χρησιμοποιήστε ευρύλαιμη κωνική. Το ηλεκτρόδιο θα παραμείνει μέσα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης.
3. Τοποθετήστε την κωνική στη μαγνητική πλάκα, βάλτε τον αναδευτήρα. Φέрте κατάλληλα την προχοΐδα με το διάλυμα του NaOH 0,1 M πάνω από την κωνική.
4. Αρχίστε την τιτλοδότηση προσθέτοντας κάθε φορά από 0,5 mL από το διάλυμα του NaOH με συνεχή ανάδευση. Μετά από κάθε προσθήκη διακόψτε την ανάδευση για 30 s σημειώστε την τιμή της αγωγιμότητας.
5. Μετά την προσθήκη 7 mL από το διάλυμα του NaOH ( $14 \cdot 0,5 = 7$ ) διακόψτε τη μέτρηση.
6. Κατασκευάστε την καμπύλη αγωγιμότητα - mL διαλύματος και βρείτε το ισοδύναμο σημείο δηλαδή τα mL για την πλήρη εξουδετέρωση. Ελέγξτε αν η μοριακότητα του «αγνώστου » είναι 0,01 M.

## Παρατήρηση

Στις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις φροντίζουμε το πρότυπο διάλυμα στην προχοΐδα να είναι πυκνό. Αυτό, για να μην αραιώνεται το διάλυμα και έτσι μικραίνει η αγωγιμότητα. Δείτε στο παράδειγμα ότι το διάλυμα του NaOH είναι 0,1 M έναντι 0,01 M του διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος.

## Προσδιορισμός του pH υγρών σαπουνιών για μαλλιά (σαμπουάν)

### Εργαστηριακή Άσκηση 8η

#### Σκοπός

Να είσθε σε θέση:

- να εξοικειωθείτε με τη χρήση του οργάνου
- να μετρήσετε την τιμή pH ενός καταναλωτικού προϊόντος
- να αξιολογήσετε το προϊόν αυτό
- να διαπιστώνετε αν η αραίωση αλλάζει την τιμή pH ενός διαλύματος.

#### Βασικές γνώσεις

Η τιμή του pH ενός διαλύματος είναι δυνατόν να μετρηθεί είτε με ένα ηλεκτρόδιο υάλου σε συνδυασμό με ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. καλομέλινα SCE, ή Ag/AgCl), είτε με το συμπαγές (compact) ηλεκτρόδιο που τα έχει και τα δύο ενσωματωμένα. Το πρώτο που γίνεται πριν τη μέτρηση είναι η βαθμονόμηση ή ρύθμιση του οργάνου. Για το σκοπό αυτό εκλέγεται ένα διάλυμα που έχει γνωστή αλλά και σταθερή τιμή pH (ρυθμιστικό διάλυμα), στην περιοχή του pH που αναμένεται να έχει το διάλυμα που θα εξεταστεί. Με βάση αυτό ρυθμίζεται το πεχάμετρο ώστε να δείχνει στην κλίμακά του την τιμή του ρυθμιστικού.

Όταν τώρα αραιώνεται ένα διάλυμα, εκείνο που αναμένει κανείς είναι να ελαττωθεί η συγκέντρωση των  $H^+$  ή των  $OH^-$  αν έχουμε βασικό διάλυμα που σημαίνει τελικά μεταβολή στην τιμή του pH. Όμως θα δείτε ότι υπάρχουν και διαλύματα που τα αναφέραμε ήδη ως ρυθμιστικά διαλύματα, των οποίων η τιμή δεν μεταβάλλεται με την αραίωση.

#### Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

1. ογκομετρικός κύλινδρος των 10 mL ή σιφώνιο των 10 mL
2. ογκομετρικός κύλινδρος των 50 mL ή ογκομετρική φιάλη των 50 mL
3. (1) ποτήρι ζέσεως των 100 mL ή άλλος υποδοχέας για τη μέτρηση του pH
4. μαγνητικός αναδευτήρας από Teflon (8 -12 mm) και πλάκα μαγνητική για ανάδευση
5. ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4, 7 και 9 \*
6. Δείγματα σαμπουάν διαφόρων εταιρειών. Κάθε ασκούμενος θα χρειαστεί 15- 20 mL
7. Πεχάμετρο με το ή τα ηλεκτρόδια μέτρησης

## Πορεία ανάλυσης

### 1. Ρύθμιση του οργάνου

Ρυθμίστε το όργανο με ένα ρυθμιστικό διάλυμα που έχει τιμή  $\text{pH} = 7$ .

Το ηλεκτρόδιο υάλου πρέπει να είναι μία μέρα πριν εμβαπτισμένο σε διάλυμα  $\text{KCl}$  0,1 M για να είναι καλά διαβρεγμένο. Πριν από τη μέτρηση ξεπλύνετε με απιονισμένο νερό και σκουπίστε προσεκτικά με μαλακό χαρτί (μην τρίβετε το ηλεκτρόδιο διότι δημιουργούνται στατικά φορτία που επηρεάζουν τη μέτρηση).

Εμβαπτίστε σε ρυθμιστικό με  $\text{pH} = 7$ , ή ό,τιδήποτε πλησίον διαθέτετε και με τον διακόπτη ρύθμισης (CAL ή Buffer) βάλτε την τιμή αυτή στην κλίμακα ή οθόνη του οργάνου.

### 2. Ετοιμασία και μέτρηση του δείγματος

Ετοιμάστε δύο σειρές δειγμάτων. Το ένα δείγμα είναι 5-10 mL του προϊόντος ως έχει. Το άλλο ετοιμάζεται με αραιώση 5 mL από αυτό σε τελικό όγκο 50 mL (αραιώση 1:10) σε ογκομετρική των 50 mL ή σε ποτήρι των 100 mL. Βάλτε 5 mL προϊόν και 45 mL απιονισμένο νερό. Μετρήστε το  $\text{pH}$  πρώτα του αραιωμένου και μετά του πυκνού προϊόντος. Για το πυκνό χρησιμοποιήστε τους μικρούς υποδοχείς που συνοδεύουν συνήθως το όργανο. Αν δεν έχετε, μικρά ποτήρια των 25 mL αρκούν. Στο πυκνό δείγμα 5 mL αρκεί ώστε να εμβαπτίζεται μόνο η σφαίρα του ηλεκτροδίου (προκειμένου για το ηλεκτρόδιο υάλου. Ενώ τα συμπαγή θέλουν να εμβαπτιστούν σε μεγαλύτερο βάθος).

Η μέτρηση πρέπει να γίνεται με συνεχή ανάδευση από τον μικρό αναδευτήρα από Teflon και τη μαγνητική πλάκα ανάδευσης. Αν δεν γίνεται, περιστρέφετε με προσοχή τον υποδοχέα.

Ξεπλύνετε, στεγνώστε και εμβαπτίστε το ηλεκτρόδιο στο δείγμα. Περιμένετε να σταθεροποιηθεί η ένδειξη και σημειώστε την τιμή του  $\text{pH}$  των δύο δειγμάτων.

Χωρίστε τώρα τα διάφορα δείγματα των σαμπουάν σε κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του  $\text{pH}$  τους σε εκείνα με  $\text{pH} < 4$ , με  $\text{pH}$  μεταξύ 4 και 6, με  $\text{pH}$  6-8 και εκείνα με  $\text{pH} > 9$ .

Αν θέλετε επαναρυθμίστε το όργανο με ρυθμιστικό με  $\text{pH} = 4$  και ξαναμετρήστε με μεγαλύτερη ακρίβεια εκείνα που έχουν πολύ όξινη τιμή. Όμοια για εκείνα που τυχόν έχουν τιμή πάνω από 9.

## Αποτελέσματα

Ταξινομήστε τα προϊόντα ανάλογα με την τιμή του pH του πυκνού προϊόντος, σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά. Ελέγξτε αν η τιμή που βρήκατε συμφωνεί ή απέχει από την τιμή που αναφέρει, αν αναφέρει, το προϊόν. Τι σημαίνει η ένδειξη σε ορισμένα neutro; Τι pH περιμένετε να έχει ένα παιδικό σαμπουάν; Ένα φαρμακευτικό;

Αν δεν μεταβάλλεται η τιμή του pH με την αραίωση, καταλαβαίνει κανείς ότι το σαμπουάν έχει ρυθμιστικό διάλυμα. Αν μεταβάλλεται, ελέγχεται από ένα ισχυρό οξύ ή βάση.

## Παρατήρηση

Το πείραμα είναι μια προσαρμογή από αντίστοιχο από το περιοδικό Journal of Chemical Education Τόμος 54 (1977) σελ. 553. Εκεί αναφέρεται και η δράση του pH στην απορρυπαντική ικανότητα και στον τρόπο δράσης πάνω στην τρίχα.

## Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός χαλκού από διάλυμα θειϊκού χαλκού

## Εργαστηριακή Άσκηση 9η

### Σκοπός

Να είσθε σε θέση:

- να εξοικειωθείτε με τη συναρμολόγηση και συνδεσμολογία διατάξεων ηλεκτρόλυσης.
- να προσδιορίζετε Cu σε διαλύματα ή σε κατάλληλα ετοιμασμένα δείγματα.

### Βασικές γνώσεις

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο ηλεκτρολυτικός προσδιορισμός Cu από διάλυμα στηρίζεται στην αναγωγή των  $\text{Cu}^{2+}$  στην κάθοδο ηλεκτροχημικά. Η αντίδραση αναγωγής είναι η:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ .

Οι πειραματικές συνθήκες ρεύματος, διαλύματος, ηλεκτροδίων είναι τέτοιες, ώστε το μέταλλο να αποτίθεται ομαλά και να προσφύεται καλά επάνω στο ηλεκτρόδιο. Η αύξηση βάρους του ηλεκτροδίου μετά το τέλος της ηλεκτροαπόθεσης είναι και το βάρος του περιεχομένου  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα.

### Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

1. Μια διάταξη ηλεκτρόλυσης με περιστρεφόμενη κάθοδο και θερμοαντική πλάκα
2. Ξηραντήρας
3. ποτήρι ζέσεως των 200 mL υψηλής φόρμας
4. πυκνό  $\text{HNO}_3$
5. πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$
6. διάλυμα  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ουρία, ακετόνη ή αιθανόλη

### Πορεία ανάλυσης

**1. Προετοιμασία των ηλεκτροδίων.** Τα ηλεκτρόδια πριν από την χρήση τους καθαρίζονται εμβάπτιζόμενα σε διάλυμα νιτρικού οξέος (αραίωση 1:2) για 5 λεπτά. Ξεπλένονται στη συνέχεια με νερό δικτύου και απιονισμένο και μετά με ακετόνη ή οινόπνευμα. Βάλτε μετά την κάθοδο σε ένα ξηρό καθαρό ποτήρι και ξηράνετέ τη στους  $110^\circ\text{C}$  για 5 min. Ψύξτε σε ξηραντήρα και ζυγίστε τη με ακρίβεια. Σημειώστε το βάρος στο σημειωματάριό σας.

2. Το δείγμα είναι ένα «άγνωστο» διάλυμα  $\text{CuSO}_4$ . Μια καλή πρακτική είναι το τελικό διάλυμα να περιέχει 200 - 300 mg Cu. Αυτό μπορεί να είναι ένα διάλυμα  $\text{CuSO}_4$  0,05 M από το οποίο θα παρθούν 100 mL. Ο επιβλέπων προμηθεύει το διάλυμα και δίνει οδηγίες για το αν χρειάζεται περαιτέρω αρραίωση.

3. Η ηλεκτρόλυση. Κάντε την απαραίτητη συνδεσμολογία χωρίς ακόμα να ξεκινήσετε την ηλεκτρόλυση. Στα 100 mL του δείγματος προσθέστε 1 mL πυκνό  $\text{HNO}_3$ , 1 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  και 0,5 g ουρίας. Τοποθετήστε τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα φροντίζοντας η κάθοδος να καλυφθεί κατά τα 2/3. Αν υπάρχει, καλύψτε το ποτήρι με μια ύαλο ωρολογίου που χωρίζει στη μέση.

Ξεκινήστε την ηλεκτρόλυση φροντίζοντας μέσω της ρυθμιστικής αντίστασης η ένταση να είναι μεταξύ 1 και 3 amp. Η τάση στο βολτόμετρο να μην ξεπερνά τα 3 V. Η θερμοκρασία να είναι περί τους  $60^\circ\text{C}$  (μόλις ανεκτή η αφή στο ποτήρι...).

Συνεχίστε την ηλεκτρόλυση μέχρις ότου αποχρωματιστεί το διάλυμα (σε διάρκεια μπορεί να είναι από 45 έως 60 min). Χωρίς να διακοπεί το ρεύμα βγάλτε την ύαλο ωρολογίου και αν υπάρχουν σταγόνες από το διάλυμα πάνω της, με τον υδροβολέα ξαναρίξτε τις στο διάλυμα. Κατεβάστε την κάθοδο λίγο ακόμα ώστε καθαρή επιφάνεια από αυτή να εμβαπτιστεί στο διάλυμα. Αν δεν γίνεται, προσθέστε απιονισμένο νερό ανεβάζοντας αντίστοιχα τη στάθμη του διαλύματος. Συνεχίστε την ηλεκτρόλυση για 15 ακόμα min. Αν το «φρέσκο» τμήμα της καθόδου δεν αλλάξει χρώμα, η ηλεκτρόλυση τελείωσε. Αν αλλάξει, συνεχίστε την ηλεκτρόλυση για 15 ακόμα min.

Τότε, χωρίς να διακόψετε το ρεύμα, αποσύρετε τα ηλεκτρόδια από το διάλυμα κατεβάζοντας σιγά - σιγά το ποτήρι και ξεπλένοντας ταυτόχρονα τα ηλεκτρόδια με απιονισμένο νερό. Τώρα διακόψτε το ρεύμα και βυθίστε την κάθοδο σε ποτήρι με απιονισμένο νερό για να ξεπλυθεί καλύτερα. Μετά ξεπλένεται η κάθοδος με ακετόνη ή οινόπνευμα. Στεγνώστε καλύτερα στον αέρα ή σε φούρνο στους  $110^\circ\text{C}$  μόνο για 5 min. Ψύξτε στον ξηραντήρα και ζυγίστε με ακρίβεια. Η διαφορά βάρους είναι το ποσό του  $\text{Cu}^{2+}$  στα 100 mL του διαλύματος.

## Παρατηρήσεις

Η μέθοδος είναι κλασική και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που απαιτείται μεγάλη ακρίβεια. Θέλει προσοχή στις συνθήκες πρέπει να τηρούνται προσεκτικά, ώστε ο μέταλλο να αποτίθεται σωστά πάνω στο ηλεκτρόδιο. Αν το ρεύμα ξεπερνά τα όρια που αναφέρθηκαν, το μέταλλο δεν αποτίθεται σωστά και πέφτει στον πυθμένα του ποτηριού σαν «λάσπη».

Δώστε το αποτέλεσμα στην έκφραση που θα σας ζητηθεί π.χ. σε mol/L. Ο όγκος του διαλύματος ήταν 100 mL και η μάζα του χαλκού την βρήκατε σε mg ή σε g. Κάνετε τις απαραίτητες μετατροπές.



## Ελεύθερο Ανάγνωσμα

### Μια άμεση ηλεκτροχημική ανάλυση αίματος.

Η «σκηνή» θα έλεγε κανείς εκτυλίσσεται σε θάλαμο επειγόντων περιστατικών ενός νοσοκομείου. Ο ασθενής μεταφέρεται με το φορείο όταν ακούγεται μια φωνή: «χρειαζόμαστε μια χημική επτάδα». Αυτό στην πραγματικότητα σημαίνει ότι θα ληφθεί από τον τραυματία ένα δείγμα αίματος (περίπου 0,4 mL) και θα τροφοδοτήσει έναν αυτόματο αναλυτή αίματος. Σε λιγότερο από δύο λεπτά επτά ηλεκτροχημικοί προσδιορισμοί θα εκτελεστούν και τα αποτελέσματά τους θα βγουν τυπωμένα από ένα καταγραφέα. Τι προσδιορίζει ο ηλεκτρο-

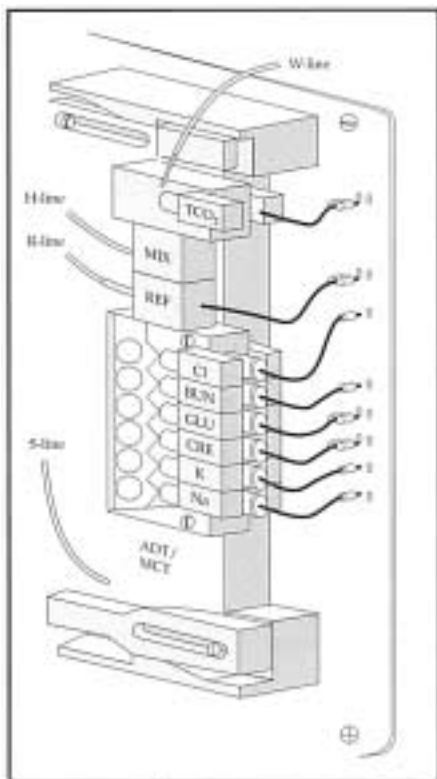
χημικός αυτός, αυτόματος, αναλυτής του αίματος; τη συγκέντρωση επτά σημαντικών, βιολογικά, ουσιών στο αίμα και συγκεκριμένα:

[Na<sup>+</sup>], [K<sup>+</sup>], [Cl<sup>-</sup>], ολικό CO<sub>2</sub>, Γλυκόζη, Ουρία και Κρεατινίνη.

Οι ταυτόχρονοι προσδιορισμοί γίνονται με ειδικά για την κάθε ουσία ηλεκτρόδια τα οποία εμβαπτίζονται στο δείγμα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς για τα τρία πρώτα είναι ηλεκτρόδιο Ag/AgCl. Για τα άλλα τα ηλεκτρόδια είναι συμπαγή με ενσωματωμένα τα ηλεκτρόδια αναφοράς.

Στην φωτογραφία φαίνεται το κομμάτι του αυτόματου αναλυτή με τα ηλεκτρόδια.

Μετά την εκτέλεση της ανάλυσης, το όργανο καθαρίζεται αυτόματα και είναι έτοιμο για νέο δείγμα. Είναι προγραμματισμένο να παίρνει από τον ασθενή δείγματα κάθε δύο ώρες εκτός και αν του δοθεί, χειροκίνητα, άλλη εντολή οπότε μετρά ανά πάσα στιγμή.



Τα ηλεκτρόδια αυτόματου  
αναλυτή αίματος

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις *ηλεκτροχημικές μεθόδους* το χρήσιμο αναλυτικό σήμα είναι μια ηλεκτρική ιδιότητα του εξεταζόμενου διαλύματος. Το κεντρικό σημείο στις ηλεκτροχημικές διατάξεις είναι τα ηλεκτρόδια τα οποία θα είναι οι *αισθητήρες* της ιδιότητας αυτής. Τα υπόλοιπα μέρη μιας ηλεκτροχημικής διάταξης είναι το διάλυμα του *ηλεκτρολύτη* στο οποίο εμβαπτίζονται τα ηλεκτρόδια και το εξωτερικό κύκλωμα (καθαρά ηλεκτρικό). Αυτό είτε θα μετρήσει το σήμα αυτό ή θα δώσει ρεύμα στο διάλυμα μέσω των ηλεκτροδίων για να γίνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Η ιδιότητα αυτή μπορεί να είναι η *αγωγιμότητα* (το αντίστροφο της αντίστασης) του διαλύματος. Εδώ οι πειραματικές συνθήκες, όπως ηλεκτρόδια χωρίς αντίσταση και ρεύμα εναλλασσόμενο με μεγάλη συχνότητα, είναι τέτοιες ώστε στο διάλυμα να μην γίνεται καμιά αντίδραση και αυτό να συμπεριφέρεται σαν μια απλή ωμική αντίσταση. Η μέθοδος λέγεται *αγωγιμομετρία* και χρησιμοποιείται είτε σαν ένδειξη της ολικής περιεκτικότητας του διαλύματος σε άλατα (αλατότητα) είτε για τον προσδιορισμό του τέλους μιας ογκομέτρησης.

Μια δεύτερη ιδιότητα είναι το δυναμικό που αναπτύσσεται σε ένα ηλεκτρόδιο εργασίας μετρημένο ως προς ένα *ηλεκτρόδιο αναφοράς*. Το ηλεκτρόδιο εργασίας έχει πολύ μεγάλη αντίσταση έτσι ώστε να μην περνά ρεύμα από το διάλυμα και να αλλοιώνει τη συγκέντρωση που θα μετρηθεί. Αν το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το *ηλεκτρόδιο υάλου*, το οποίο είναι ευαίσθητο στις μεταβολές της συγκέντρωσης των  $H^+$  τότε προσδιορίζεται το pH του διαλύματος. Η μέθοδος λέγεται *πεχαμετρία*. Η τιμή του pH ενός διαλύματος έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο στην αναλυτική χημεία, όσο στην βιολογία, στο περιβάλλον κλπ.

Τέλος ο *ηλεκτροσταθμικός* προσδιορισμός μοιάζει με την κλασική σταθμική μέθοδο μια και το κατιόν που προσδιορίζεται ποσοτικά αποτίθεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου. Στην επιφάνεια αυτή γίνεται μια *αναγωγή* με πρόληψη ηλεκτρονίων που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο αυτό από μια κατάλληλη πηγή συνεχούς ρεύματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι το αντιδραστήριο που προκαλεί την απόθεση. Πειραματικά φροντίζουμε το διάλυμα να έχει μικρή αντίσταση, τα ηλεκτρόδια επίσης να είναι χωρίς αντίσταση και με μεγάλη επιφάνεια. Οι ηλεκτροσταθμικοί προσδιορισμοί είναι μια αναλυτική εφαρμογή της *ηλεκτροόλυσης*, η οποία χρησιμοποιείται επίσης για παρασκευές εργαστηριακές και βιομηχανικές καθώς και για επιμεταλλώσεις.

## ΓΛΩΣΣΑΡΙ

**Ηλεκτρόδιο.** Είναι ο σύνδεσμος του διαλύματος με το εξωτερικό κύκλωμα. Φέρνει ή παραλαμβάνει ηλεκτρόνια προς και από το διάλυμα.

**Ηλεκτρόδιο εργασίας.** Το ηλεκτρόδιο στο οποίο παράγεται το αναλυτικό σήμα το οποίο θα μετρηθεί. Λέγεται και ενδεικτικό ηλεκτρόδιο.

**Ηλεκτρόδιο αναφοράς.** «Βοηθητικό» ηλεκτρόδιο μέσω του οποίου κλείνει το κύκλωμα και μετρείται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας.

**Ηλεκτρόδιο αδρανές.** Ηλεκτρόδιο που δεν αντιδρά με το διάλυμα, τον ηλεκτρολύτη ή τα προϊόντα που παράγονται σε αυτό.

**Ηλεκτροόλυση.** Ηλεκτροχημική αντίδραση με δύο σκέλη. Μια αναγωγή όπου το ιόν προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από την κάθοδο και μια οξειδωση όπου το ιόν δίνει ηλεκτρόνια στην άνοδο.

**Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός.** Αναλυτική ποσοτική μέθοδος προσδιορισμού με απόθεση μετάλλου σε κατάλληλο ηλεκτρόδιο με ηλεκτροχημική αντίδραση. Η ποσότητα του μετάλλου που αποτίθεται ζυγίζεται γι' αυτό και ονομάζεται έτσι.

**Κάθοδος.** Το ηλεκτρόδιο με το οποίο προσάγονται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα στο διάλυμα. Σ' αυτό η ηλεκτροχημική δράση είναι μια αναγωγή.

**Άνοδος.** Το ηλεκτρόδιο με το οποίο απάγονται ηλεκτρόνια από το διάλυμα προς το εξωτερικό κύκλωμα. Σ' αυτό γίνεται οξειδωση.

**Αγωγιμότητα (ηλεκτρική).** Η ικανότητα ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

**Αντίσταση.** Το αντίστροφο της αγωγιμότητας.

**Αγωγιμομετρία.** Η μέτρηση της αγωγιμότητας ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη. Ενδεικτική της περιεκτικότητας σε περιεχόμενους ηλεκτρολύτες, κυρίως άλατα.

**Διαφορά δυναμικού.** Λέγεται και τάση και εκφράζει τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στους πόλους μια πηγής ηλεκτρικού ρεύματος. Είναι η κινητήρια δύναμη των ηλεκτρονίων που θα κινηθούν από τον αρνητικό προς το θετικό πόλο του κυκλώματος

**Ένταση ρεύματος.** Ο αριθμός των φορτίων που περνούν από ένα σημείο του αγωγού ανά s.

**Ηλεκτροχημικό κύκλωμα.** Ηλεκτρικό κύκλωμα που περιλαμβάνει μεταλλικούς αγωγούς και διαλύματα ηλεκτρολυτών.

**Δυναμομετρία.** Η μέτρηση του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου όπως π.χ. του ηλεκτροδίου υάλου ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς.

**Πεχά, pH.** Ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των  $H^+$ . Μαθηματική έκφραση της  $[H^+]$ . Είναι  $pH = -\log[H^+]$

**Πεχαμετρία.** Η μέτρηση του pH διαλύματος μέσω του δυναμικού του ηλεκτροδίου υάλου ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς π.χ. καλομέλανα.

## Ερωτήσεις

1. Στην αγωγιμομετρία το μετρούμενο μέγεθος είναι:  
α. Το δυναμικό  
β. Η ένταση του ρεύματος.  
γ. Η αντίσταση.  
δ. Η θερμοκή αγωγιμότητα.  
ε. Η σταθερά του ηλεκτροδίου;
2. Στην πεχαμετρία το μετρούμενο μέγεθος είναι:  
α. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου  
β. Η ένταση του ρεύματος  
γ. Η ηλεκτρική αντίσταση.  
δ. Η αντίσταση  
ε. Η μάζα των  $H^+$ ;
3. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας ορίζουμε:  
α. ένα αδρανές ηλεκτρόδιο  
β. την άνοδο  
γ. την κάθοδο  
δ. το ηλεκτρόδιο στο οποίο παράγεται το χρήσιμο σήμα  
ε. το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου;
4. Στον ηλεκτροσταθμικό προσδιορισμό το μέγεθος που μετρείται είναι  
α. το δυναμικό  
β. η ένταση του ρεύματος  
γ. η αντίσταση  
δ. η μάζα του μετάλλου που αποτίθεται.  
ε. τίποτα από αυτά;
5. Η κάθοδος είναι πάντα:  
α. το αρνητικό ηλεκτρόδιο  
β. το ηλεκτρόδιο το οποίο φέρνει ηλεκτρόνια στο διάλυμα.  
γ. το ηλεκτρόδιο που παίρνει ηλεκτρόνια από το διάλυμα  
δ. το ηλεκτρόδιο υάλου  
ε. το θετικό ηλεκτρόδιο;
6. Γιατί ο ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός είναι στο ενδιάμεσο κλασικών και ενόργανων μεθόδων;
7. Στην αγωγιμομετρία χρησιμοποιούμε ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο ώστε να μην έχουν ηλεκτρική ..... και το ρεύμα να είναι εναλλασσόμενο ώστε να μην γίνονται .....
8. Στη χρήση του ηλεκτροδίου υάλου συνιστάται κάποια στιγμή « στεγνώστε το ηλεκτρόδιο, αλλά μην το τρίβετε με το χαρτί». Γιατί;

9. Στον ηλεκτροσταθμικό προσδιορισμό δεν είναι σωστό να καλύπτεται όλοι η κάθοδος από το διάλυμα που ηλεκτρολύεται. Για ποιο λόγο;
10. Ποια από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους που γνωρίσατε δεν έχει ανάγκη βαθμονόμησης ή ρύθμισης του οργάνου;
11. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα είναι εκείνο που:
- |                   |                         |                    |
|-------------------|-------------------------|--------------------|
| α. είναι όξινο    | β. είναι βασικό         | γ. έχει σταθερό pH |
| δ. είναι ουδέτερο | ε. έχει $\text{pH}=7$ ; |                    |
12. Υπολογίστε την τιμή του pH διαλυμάτων HCl συγκέντρωσης:
- |          |           |       |                |
|----------|-----------|-------|----------------|
| α. 0,1 M | β. 0,01 M | γ. 1M | δ. $10^{-2}$ M |
|----------|-----------|-------|----------------|
13. Ένα διάλυμα HCl 0,1 M περιμένετε να έχει:
- |                      |                     |                    |
|----------------------|---------------------|--------------------|
| α. μεγάλη αντίσταση  | β. μεγάλο pH        | γ. $\text{pH} = 1$ |
| δ. μικρή αγωγιμότητα | ε. γεύση σαπουνιού; |                    |
14. Ένα πεχάμετρο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και σαν :
- |                |                    |             |
|----------------|--------------------|-------------|
| α. αμπερόμετρο | β. μιλλιβολτόμετρο | γ. ωμόμετρο |
| δ. θερμόμετρο  | ε. προχοΐδα;       |             |
15. Πως μπορείτε να τιτλοδοτήσετε ένα διάλυμα HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH χωρίς να χρησιμοποιήσετε δείκτη ;