



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΙΓΑΙΟΥ**

**ΥΔΑΤΙΚΗ
ΧΗΜΕΙΑ**



ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΥΤΙΛΗΝΗ 2004

**ΤΟΜΕΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**



Κ. Π. ΧΑΛΒΑΔΑΚΗΣ
Καθηγητής Περ. Μηχανικής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	1
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
1.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	4
1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΝΕΡΟΥ	6
1.3 ΥΔΑΤΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	21
1.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	22
1.4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	24
1.4.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	26
1.5 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	28
1.6 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ	31
1.6.1 ΘΕΩΡΙΑ DEBYE - HUCKEL	33
1.6.2 ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΘΕΩΡΙΑ DEBYE - HUCKEL	34
2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	36
2.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	37
1. Καθορισμός γημικών ειδών	37
2. Καθορισμός Μαθηματικών Εξισώσεων Επίλυσης	40
2.1 Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας	40
2.2 Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας (Mass Balance)	42
2.3 Εξισώσεις Ισοζυγίου Φορτίου (Charge Balance)	44
2.4 Εξισώσεις Ισοζυγίου Πρωτονίων (Proton Balance)	45
3. Καθορισμός Συστήματος Εξισώσεων και Επίλυση	47
2.2 ΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	52
2.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ	70
2.3.1. ΜΟΝΟ- ΚΑΙ ΔΙΠΡΩΤΙΚΑ ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ	70
2.3.2 ΤΡΙΠΡΩΤΙΚΑ ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ	75
3 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ	79
3.1 ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ	79
3.2 ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ	82
3.3 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	90
3.3.1 ΡΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	91
3.3.2 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	94
3.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΤΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	100
3.3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΡΗ	101
4 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ	102
4.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ	102
4.2 ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑ	110

4.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ	112
4.3.1 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	112
4.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ	113
4.3.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ.....	114
4.4 ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	120
4.4.1 ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΝΕΡΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ.....	121
4.4.2 ΑΝΟΙΧΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΕΡΙΟΥ - ΝΕΡΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ	129
<u>5 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ</u>	<u>133</u>
5.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	134
5.2 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	136
5.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	138
5.4 ΚΑΤΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	142
<u>6 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ</u>	<u>148</u>
6.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	148
6.2 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	152
6.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ PC - PE	155
6.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ PE - PH	161
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	<u>169</u>

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υδατική χημεία (aqueous chemistry) εξετάζει τη χημική συμπεριφορά των φυσικών νερών. Τα νερά αυτά αποτελούν αραιά συνήθως υδατικά διαλύματα που περιέχουν διάφορα χημικά είδη (chemical species) (άτομα, ιόντα, ρίζες, μόρια), όπως και αδιάλυτα σωματίδια. Το νερό αποτελεί τον "παγκόσμιο διαλύτη" (universal solvent) στον πλανήτη μας και γι' αυτό το απόλυτα καθαρό νερό μετά την παραγωγή του έχει την τάση να διαλύει αέριες, υγρές και στερεές ουσίες από το περιβάλλον του.

Σχετικά καθαρό νερό παράγεται κατά την εξάτμιση με ηλιακή θερμότητα στην επιφάνεια της γης, συμπυκνώνεται σε υγρή φάση και απορροφά (διαλύει) ατμοσφαιρικά συστατικά. Επαφή με άλλες ουσίες στην ατμόσφαιρα είναι περιορισμένη και γι' αυτό το ατμοσφαιρικό νερό περιέχει μικρό αριθμό και ποσό διαλυμένων και αδιάλυτων ουσιών που ενσωματώνονται στη μάζα του νερού. Μετά την υδατόπτωση το νερό έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια της γης και διεισδύει στο βάθος της. Επαφή με συστατικά του εδάφους έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσού των διαλυμένων και αδιάλυτων ουσιών που ενσωματώνονται στη μάζα του νερού. Ο υδρολογικός κύκλος ολοκληρώνεται με την επιστροφή του νερού στη θάλασσα η οποία περιέχει σχετικά μεγάλο ποσοστό διαλυμένων χημικών ειδών.

Από περιβαλλοντικής σκοπιάς είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται η χημική σύσταση των νερών της φύσης όχι μόνο για να καθορίζουμε την ποιότητα τους για κάποια χρήση αλλά και για να κατανοούμε πολλές φυσικές και τεχνητές διεργασίες που εμπλέκουν την υδατική φάση. Πολλά ποιοτικά κριτήρια (quality criteria) του νερού αφορούν διαλυμένα χημικά είδη. Είναι λοιπόν απαραίτητο να εξετάσουμε τους μηχανισμούς ενσωμάτωσης των χημικών ειδών στη μάζα του νερού. Πρόσθετα, μας ενδιαφέρει να υπολογίζουμε την αναμενόμενη σύσταση όταν γνωρίζουμε τις ουσίες με τις οποίες έρχεται σε επαφή το νερό.

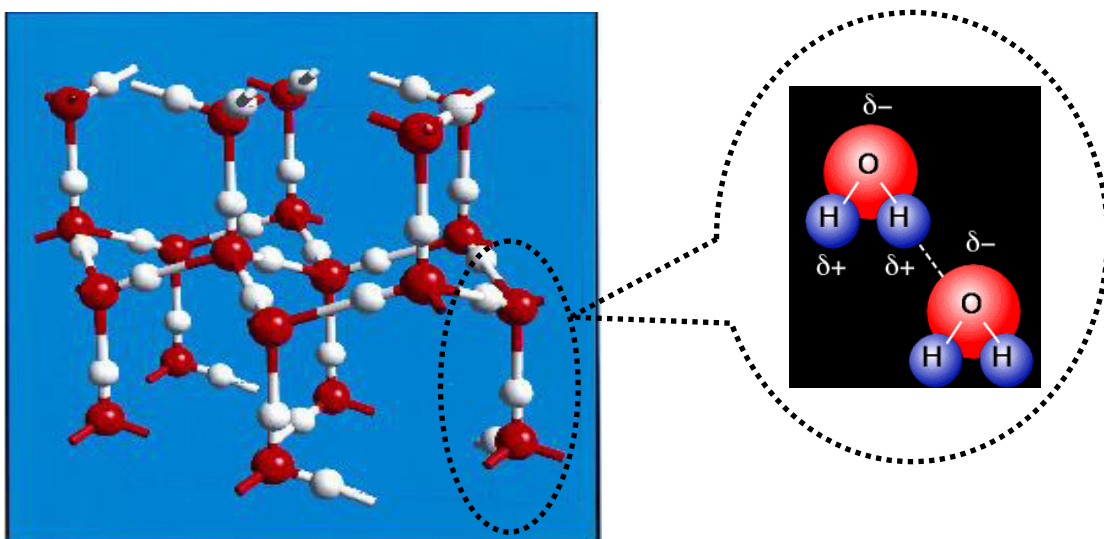
Η υδατική χημεία ξεκινά με βασικές γνώσεις που αφορούν το καθαρό νερό, όπως οι διάφορες καταστάσεις του (αέριο, υγρό, στερεό) και οι ιδιότητες του. Ακόμη, εξετάζονται από χημικής πλευράς διάφοροι τύποι νερών που απαντώνται στη φύση. Η έμφαση δίνεται, βέβαια, στην υγρή κατάσταση του νερού που αποτελεί την πλέον χρησιμοποιούμενη και συνήθη μορφή του καθώς και στα υδατικά διαλύματα που προκύπτουν μετά την επαφή του νερού με διάφορες άλλες ουσίες.

1.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το καθαρό νερό (pure water) σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία 25°C είναι ένα διαυγές, άχρωμο, άοσμο και άγευστο υγρό απαραίτητο στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Το σημείο πήξης του νερού είναι 0°C, το σημείο βρασμού 100°C και η πυκνότητά του (στους 4°C) 1,0000 Kg/l.

Το νερό στην αέρια κατάσταση (ατμός) είναι μια χημική ένωση δυο ατόμων υδρογόνου με ένα άτομο οξυγόνου, H₂O. Τα περισσότερα μόρια του νερού έχουν μοριακό βάρος ίσο με 18. Παρόλα αυτά, επειδή το υδρογόνο και το οξυγόνο έχουν το καθένα από 3 ισότοπα, υπάρχουν 18 πιθανά μοριακά βάρη για το νερό. Στο μόριο του νερού και τα δυο άτομα υδρογόνου είναι τοποθετημένα στην ίδια πλευρά του ατόμου οξυγόνου. Οι δεσμοί τους με το άτομο οξυγόνου σχηματίζουν γωνία 105°.

Παρόλο που ο ίδιος μοριακός τύπος χρησιμοποιείται για όλες τις καταστάσεις του νερού, οι συμπυκνωμένες του μορφές (υγρό, πάγος) δεν αποτελούν μια απλή συνάθροιση μορίων. Τα άτομα υδρογόνου είναι θετικά φορτισμένα και το άτομο οξυγόνου είναι αρνητικά φορτισμένο. Λόγω αυτής της κατανομής φορτίου το μόριο H₂O είναι ισχυρά διπολικό και έτσι δημιουργούνται ισχυρές έλξεις μεταξύ των μορίων του νερού που είναι γνωστές σαν δεσμοί υδρογόνου (hydrogen bonds) (Σχήμα 1.1). Έχει βρεθεί ότι αυτά τα σύνολα διπολικών μορίων του νερού, σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούν να περιέχουν 100 ή και περισσότερα μόρια H₂O.



Σχήμα 1.1: Παραστατική απεικόνιση του υγρού νερού

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για πολλές από τις ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού. Το νερό είναι το διυδρογονίδιο του οξυγόνου. Αν το συγκρίνουμε με τα διυδρογονίδια άλλων στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα με αυτή του οξυγόνου, όπως είναι το υδρόθειο, H_2S , το υδροσελήνιο, H_2Se , και το υδροτελούριο, H_2Te , βρίσκουμε ότι πολλές από τις φυσικές του ιδιότητες παρουσιάζουν κάποιες ανωμαλίες. Σε συνήθεις συνθήκες, πίεση μιας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία $25^\circ C$ τα βαρύτερα μόρια, όπως H_2S (MB=34), H_2Se (MB=81) και H_2Te (MB=130), είναι όλα αέρια.

Το νερό είναι υγρό το οποίο γίνεται αέριο μόνο όταν η θερμοκρασία είναι $100^\circ C$ ή παραπάνω. Είναι αρκετά πυκνότερο από όλα τα σχετικά με αυτό είδη και έχει τη μέγιστη πυκνότητα του σε θερμοκρασία $4^\circ C$. Η επιφανειακή τάση και η διηλεκτρική του σταθερά είναι αρκετά ψηλότερες απ' ό,τι θα αναμενόταν από τις ιδιότητες των άλλων διυδρογονιδίων. Το σημείο πήξης του είναι πιο χαμηλό από αυτό που θα περιμέναμε και στερεοποιείται σχηματίζοντας πάγο, μια ουσία με ανοικτή δομή που είναι λιγότερο πυκνή από το υγρό νερό.

Αυτές οι ιδιότητες και πολλές άλλες είναι αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου που ενώνουν τα μόρια H_2O . Η τελευταία ιδιότητα, ότι δηλαδή παγώνοντας σχηματίζει στερεό μικρότερης πυκνότητας από αυτό το ίδιο έχει σημαντικές για τη ζωή προεκτάσεις. Αν ο πάγος ήταν πυκνότερος από το νερό τότε θα άρχιζε να σχηματίζεται από το βάθος προς την κορυφή των υδάτινων μαζών, και όχι από την κορυφή προς το βάθος όπως πραγματικά συμβαίνει σήμερα. Έτσι οι λίμνες θα πάγωναν από το κατώτερο σημείο τους και πάνω και ακολούθως η ζωή στην τωρινή της μορφή δεν θα μπορούσε να υπάρξει γιατί τα φυσικά νερά θα πάγωναν σε όλη τους τη μάζα αν η θερμοκρασία έπεφτε κάτω από το σημείο πήξης του νερού.

Η πολικότητα του νερού είναι σπουδαίος παράγοντας στον καθορισμό της διηλεκτρικής του ικανότητας. Τα ορυκτά που βρίσκονται στον ανώτερο φλοιό της γης είναι στην πλειοψηφία τους ανόργανες ουσίες στις οποίες τα θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα αποτελούν ένα κρυσταλλικό πλέγμα ελκώμενα μεταξύ τους με ηλεκτροστατικούς δεσμούς.

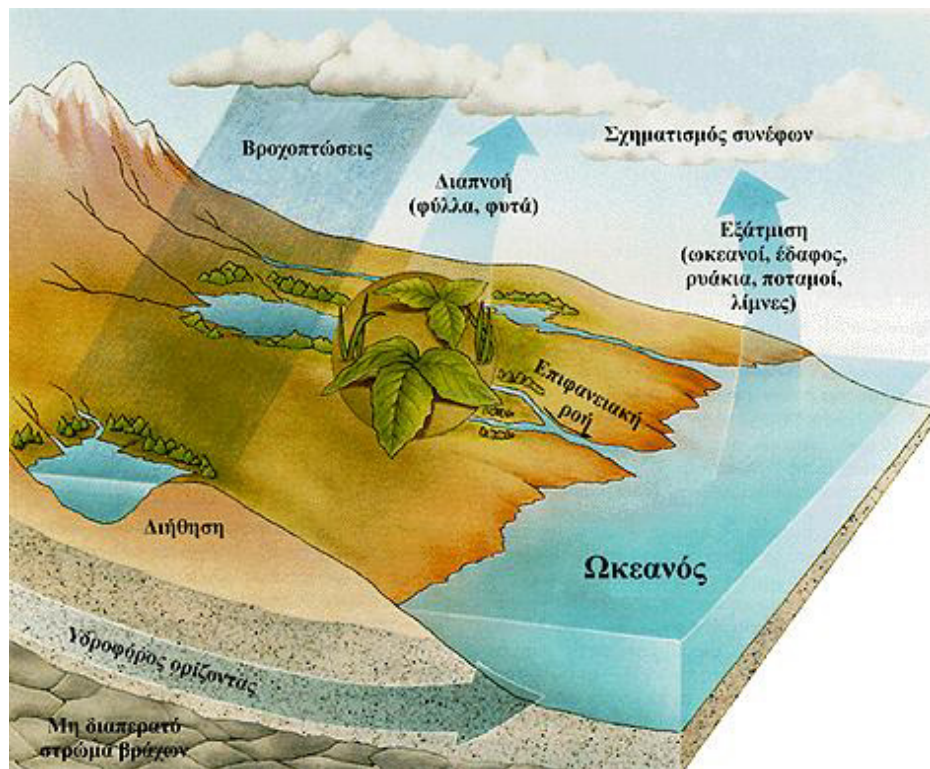
Το νερό με το διπολικό χαρακτήρα του, έχει την ικανότητα να περιβάλλει ένα θετικά φορτισμένο ιόν με το αρνητικά φορτισμένο μέρος του μορίου του (ή αντίστροφα να περιβάλλει αρνητικά φορτισμένα ιόντα κρυστάλλων με το θετικά φορτισμένο μέρος του μορίου του) και έτσι απομονώνει τα ιόντα και εξουδετερώνει τις δυνάμεις έλξης που διατηρούν την ακεραιότητα των κρυστάλλων. Το ιόν περιβαλλόμενο από τα μόρια του νερού μπορεί να φύγει από το κρυσταλλικό πλέγμα και να κινηθεί μέσα στο διάλυμα. Έτσι γίνεται ένα ελεύθερο διαλυμένο ιόν.

Το νερό διαλύει μερικές (μικρές ή μεγάλες) ποσότητες κάθε στερεού ή υγρού με το οποίο έρχεται σε επαφή. Κατά τον υδρολογικό κύκλο, το νερό έρχεται σε επαφή με αέρια (συμπεριλαμβανομένων

αέριων ρύπων και εκπεμπόμενων σωματιδίων από ηφαιστειακές εκρήξεις) καθώς και με τα ορυκτά που βρίσκονται στον ανώτερο φλοιό της Γης. Σε μικρότερη κλίμακα το νερό κυκλοφορεί σε ανθρωπογενή συστήματα (αγωγοί και σωλήνες κατασκευασμένοι από συνθετικά υλικά, οπλισμένο σκυρόδεμα και μέταλλα όπως σίδηρος και χαλκός). Η διαλυτική ικανότητα του νερού ασκείται σε αυτά τα συστήματα δημιουργώντας φαινόμενα όπως η διάβρωση και η απόθεση αλάτων.

1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΝΕΡΟΥ

Η γενική σύσταση των διαφόρων τύπων του νερού στην υδρόσφαιρα μπορεί να συζητηθεί σε συνδυασμό με τον υδρολογικό κύκλο (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Υδρολογικός κύκλος

Από την συνολική μάζα του νερού στον πλανήτη, οι ωκεανοί και οι θάλασσες αποτελούν το 97,13%, οι πολικοί πάγοι και οι παγετώνες το 2,24%, τα υπόγεια νερά το 0,61% και οι ποταμοί, οι λίμνες και οι χείμαρροι μόνο το 0,02%.

Το νερό των ωκεανών και θαλασσών είναι προσεγγιστικά διάλυμα 1,1M ανιόντων και κατιόντων. Η μέση σύσταση δίνεται στον Πίνακα 1.1. Τα διαλυμένα άλατα των θαλασσινών νερών (τα συνολικά διαλυμένα στερεά, με προσέγγιση, είναι περίπου 34.500 mg/l) είναι αρκετά για να ανυψώσουν την πυκνότητα στην τιμή των 1,0243 Kg/l (20°C) που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού νερού.

Από τους ωκεανούς και τις θάλασσες το νερό εξατμίζεται και μεταφέρεται πάνω από τη γη όπου μπορεί κατόπιν να εναποτεθεί σαν υδατόπτωση (βροχή, χιόνι, χαλάζι). Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του από τους ωκεανούς στις γήινες εκτάσεις, το νερό έρχεται σε επαφή με το χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας. Έτσι, το νερό τείνει να ισορροπήσει με τα διάφορα αέρια της ατμόσφαιρας. Η κύρια σύσταση του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας φαίνεται στον Πίνακα 1.2. Πρέπει να τονιστεί ότι η κύρια σύσταση του χαμηλότερου στρώματος της ατμόσφαιρας είναι δυνατό να παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, ειδικά στα επίπεδα των δευτερευόντων συστατικών όπως CO₂, CO, SO₂, NO_x κ.α. τα οποία παράγονται από διεργασίες καύσης και είναι συνδεδεμένα με την ατμοσφαιρική ρύπανση που συνοδεύει αστικές και βιομηχανικές περιοχές.

Τα κύρια ατμοσφαιρικά συστατικά, N₂ και O₂, είναι και τα δυο δυσδιάλυτα στο νερό (17,5 και 39,3 mg/Kg, αντίστοιχα, στους 25°C) ενώ άλλα συστατικά, για παράδειγμα CO₂ και SO₂, είναι πολύ διαλυτά (1.450 και 94.100 mg/Kg, αντίστοιχα, στους 25°C).

Πίνακας 1.1: Κύρια Συστατικά του Θαλασσινού Νερού

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/l)	Κύριες μορφές στις οποίες συναντάται
Cl	19000	Cl ⁻
Na	10500	Na ⁺
SO ₄	2700	SO ₄ ⁻²
Mg	1350	Mg ⁺² , MgSO _{4(aq)}
Ca	400	Ca ⁺² , CaSO _{4(aq)}
K	380	K ⁺
HCO ₃	142	^a HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO _{3(aq)} , CO ₃ ⁻²
Br	65	Br ⁻
Sr	8	Sr ⁺² , SrSO _{4(aq)}
SiO ₂	6,4	H ₄ SiO _{4(aq)} , H ₃ SiO ₄ ⁻
B	4,6	H ₃ BO _{3(aq)} , H ₂ BO ₃ ⁻
F	1,3	F ⁻
N	0,5	^b NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺
Li	0,17	Li ⁺
Rb	0,12	Rb ⁺
P	0,07	HPO ₄ ⁻² , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ⁻³ , H ₃ PO _{4(aq)}
I	0,06	IO ₃ ⁻ , I ⁻
Ba	0,03	Ba ⁺² , BaSO _{4(aq)}
Al	0,01	^c
Fe	0,01	Fe(OH) ₃
Mo	0,01	MoO ₄ ⁻²
Zn	0,01	Zn ⁺² , ZnSO _{4(aq)}
Se	0,004	SeO ₄ ⁻²
As	0,003	HAsO ₄ ⁻² , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₃ AsO _{4(aq)} , H ₃ AsO _{3(aq)}
Cu	0,003	Cu ⁺² , CuSO _{4(aq)}
Sn	0,003	
U	0,003	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁻⁴
Mn	0,002	Mn ⁺² , MnSO _{4(aq)}
Ni	0,002	Ni ⁺² , NiSO _{4(aq)}
V	0,002	VO ₂ (OH) ₃ ⁻²
Ti	0,001	
Co	0,0005	Co ⁺² , CoSO _{4(aq)}
Cs	0,0005	Cs ⁺
Sb	0,0005	
Ce	0,0004	
Ag	0,0003	AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ⁻²
La	0,0003	
Y	0,0003	
Cd	0,00011	Cd ⁺² , CdSO _{4(aq)}
W	0,0001	WO ₄ ⁻²
Ge	0,00007	Ge(OH) _{4(aq)} , H ₃ GeO ₄ ⁻
Cr	0,00005	
Th	0,00005	
Sc	0,00004	
Ga	0,00003	
Hg	0,00003	HgCl ₃ ⁻ , HgCl ₄ ⁻²
Pb	0,00003	Pb ⁺² , PbSO _{4(aq)}
Bi	0,00002	
Nb	0,00001	
Au	0,000004	AuCl ₄ ⁻
Be	0,0000006	
Pa	2 X 10 ⁻⁹	
Ra	1 X 10 ⁻¹⁰	Ra ⁺² , RaSO _{4(aq)}

a Το HCO₃ περιλαμβάνει επιπλέον και άνθρακα που υπάρχει σε οργανικά συστατικά.

b Στο συνολικό N ακόμα περιλαμβάνεται το διαλυμένο αέριο άζωτο.

c Πιθανόν εμφανίζεται σαν Al(OH)₄⁻, AlF⁺² and AlF₂⁺ (Hem, 1968).

(Hem, 1970)

Πίνακας 1.2: Μέση Σύσταση της Ατμόσφαιρας

Αέριο	% κ.ο.	Μερική Πίεση (atm)
N ₂	78,1	0,781
O ₂	20,9	0,209
Ar	0,93	0,0093
H ₂ O	0,1 - 2,8	0,028
CO ₂	0,03	0,0003
Ne	1,8 X 10 ⁻³	1,8 X 10 ⁻⁵
He	5,2 X 10 ⁻⁴	5,2 X 10 ⁻⁶
CH ₄	1,5 X 10 ⁻⁴	1,5 X 10 ⁻⁶
Kr	1,1 X 10 ⁻⁴	1,1 X 10 ⁻⁶
CO	(0,06 - 1) X 10 ⁻⁴	(0,6 - 1) X 10 ⁻⁶
SO ₂	1 X 10 ⁻⁴	1 X 10 ⁻⁶
N ₂ O	5 X 10 ⁻⁵	5 X 10 ⁻⁷
H ₂	5 X 10 ⁻⁵	5 X 10 ⁻⁷
O ₃	(0,1 - 1,0) X 10 ⁻⁵	(0,1 - 1,0) X 10 ⁻⁷
Xe	8,7 X 10 ⁻⁶	8,7 X 10 ⁻⁸
NO ₂	(0,05 - 2) X 10 ⁻⁵	(0,05 - 2) X 10 ⁻⁸
Rn	6 X 10 ⁻¹⁸	6 X 10 ⁻²⁰

Πηγή: B. A. Mirtov "Gaseous composition of the atmosphere and its analysis" Akad. Nauk. SSSR, Inst. Prikl. Geofiz Moskva (translated by the Israel Program for Scientific Translations, published in Washington, U.S. Dept. Of Commerce, Office of Technical Services, 1961, 209 pp.). (Snoeyink and Jenkins, 1980)

Η σύσταση των υδατοπτώσεων είναι ποικίλη και επηρεάζεται αρκετά από τα ατμοσφαιρικά συστατικά. Κοντά στους ωκεανούς οι υδατοπτώσεις περιέχουν περισσότερα ιόντα, όπως SO₄⁻², Cl⁻, Na⁺ και Mg⁺² από όταν πέφτουν πάνω σε μεγάλες εκτάσεις γης. Υδατοπτώσεις που δημιουργούνται σε ατμόσφαιρα που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις σε SO₂, το οποίο προέρχεται από διεργασίες καύσης, είναι πολύ όξινα. Έτσι, στον Πίνακα 1.3 φαίνεται ότι το νερό της βροχής είναι πραγματικά ένα αρκετά αραιό διάλυμα διαλυμένων αλάτων, δείχνοντας έτσι την αξιοσημείωτη αποδοτικότητα της απόσταξης, τα αποτελέσματα της οποίας είναι η παραγωγή πόσιμου νερού από το νερό της θάλασσας.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το pH του μη ρυπασμένου νερού της βροχής (5,5 ως 6,5) είναι σημαντικά χαμηλότερο από το pH του θαλασσινού νερού από το οποίο προέρχεται. Αυτό δείχνει την ισορροπία που υπάρχει μεταξύ θαλασσινού νερού και ατμοσφαιρικού CO₂. Το νερό της βροχής έχει μικρή ρυθμιστική ικανότητα έτσι ώστε δεν μπορεί να διατηρήσει το ουδέτερο pH του με την παρουσία έστω και αυτών των μικρών ποσοτήτων των διαλυμένων όξινων αερίων.

Πίνακας 1.3: Σύσταση Βροχής και Χιονιού (mg / l)

Συστατικό	1	2	3	4	5
SiO ₂	0,0		1,2	0,3	
Al (III)	0,01				
Ca ²⁺	0,0	0,65	1,2	0,8	3,3
Mg ²⁺	0,2	0,14	0,7	1,2	0,36
Na ⁺	0,6	0,56	0,0	9,4	0,97
K ⁺	0,6	0,11	0,0	0,0	0,23
NH ₄ ⁺	0,0				0,42
HCO ₃ ⁻	3		7	4	0,0
SO ₄ ²⁻	1,6	2,18	0,7	7,6	6,1
Cl ⁻	0,2	0,57	0,8	17	2,0
NO ₂ ⁻	0,02		0,0	0,02	
NO ₃ ⁻	0,1	0,62	0,2	0,0	2,2
Total dissolved	4,8		8,2	38	
PH	5,6		6,4	5,5	4,4

1. Snow, Spooner Summit, U.S. Highway 50, Nevada (east of Lake Tahoe) altitude 7100 ft, Nov. 20, 1958. J. H. Feth, S. M. Rogers, and C. E. Roberson, Chemical composition of Snow in the Northern Sierra Nevada and Other Areas, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1535J, 1964, 39 pp.

2. Average composition of rain from August 1962 to July 1963 at 27 points in North Carolina and Virginia. A. W. Gambell and D. W. Fisher, Chemical Composition of Rainfall, Eastern N. Carolina and Southeastern Virginia: U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1535K, 1964, 41 pp.

3-4. Rain Menlo Park, Calif., 7:00 P.M. Jan. 9 to 8:00 A.M. Jan. 10, 1958. Whitehead, and J. H. Feth, Chemical Composition of Rain, Dry Fallout, and Bulk Precipitation at Menlo Park. Calif., 1957-1959. I. Geophys. Res., 69:3319-3333(1964).

5. Station 526U, Belgium, European Atmospheric Chemistry Network Average of 180 samples. L. Cranat, on the Relation Between pH and the Chemical Composition in Atmospheric Precipitation, Tellus, 24, 550-556 (1972).

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Κατά τη βροχόπτωση, το νερό πέφτει πάνω στο έδαφος και έρχεται σε επαφή με πετρώματα, ιλύς, χόμα και ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος. Κατά την επαφή αυτή γίνονται διάφορες χημικές αντιδράσεις οι οποίες μεταβάλλουν ακόμα περισσότερο τη σύσταση του νερού. Όλες αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να ειδωθούν σαν μια γιγαντιαία εξουδετέρωση οξέος-βάσης στην οποία τα οξέα του βροχόνερου (CO₂, SO₂ και NO_x) εξουδετερώνουν τις βάσεις του εδάφους. Από τη στιγμή που η σύσταση του εδάφους και ο βαθμός της βιολογικής δραστηριότητας (συμπεριλαμβανομένης και της ανθρώπινης δραστηριότητας) διαφέρει από τον έναν τόπο στον άλλο, αναμένουμε μια ποικιλία διαφορετικών συστατικών νερού σαν αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων. Ο χρόνος και η έκταση επαφής μεταξύ νερού και εδάφους επηρεάζει επίσης τη σύσταση του διαλύματος.

Η σύσταση του νερού μετά την επαφή του με το έδαφος εξαρτάται από τη σύσταση των εδαφών. Γενικά, η γη αποτελείται από έναν πυρήνα (core) πλούσιο σε σίδηρο και νικέλιο πάχους 3.740 Km που περιβάλλεται από τον μανδύα (mantle) με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και σιδήρου και ένα εξωτερικό στρώμα, το φλοιό (crust) μέσου πάχους 30 Km που αποτελείται κύρια από ορυκτά πυριτικών αλάτων. Αυτό το λεπτό εξωτερικό στρώμα της γης, όπου δεν καλύπτεται από θάλασσες και ωκεανούς, είναι το μοναδικό τμήμα του φλοιού της γης που επιδρά στον καθορισμό της σύστασης των φυσικών επιφανειακών και υπόγειων νερών. Η επίδραση αυτή δεν επεκτείνεται περισσότερο από μερικά χιλιόμετρα από την επιφάνεια του εδάφους.

Ο Πίνακας 1.4 παρουσιάζει τιμές για τη μέση σύσταση ορισμένων πετρωμάτων. Πρέπει να τονιστεί ότι η μεγάλη ποικιλία πετρωμάτων δεν είναι δυνατόν να παρουσιαστεί με μια σειρά τιμών όπως αυτές του πίνακα, και για το λόγο αυτό τέτοιες τιμές πρέπει να αντιμετωπίζονται με επιφύλαξη. Σε γενικές γραμμές, ο φλοιός της γης σε βάθος μέχρι 16 Km αποτελείται κατά 95% από ηφαιστιογενή πετρώματα. Για την εξέταση των φυσικών νερών τα πετρώματα αυτά δεν παίζουν σημαντικό ρόλο αφού τα περισσότερα ανακτήσιμα υπόγεια νερά βρίσκονται σε βάθη το πολύ 2 Km από την επιφάνεια. Σε αυτό το πολύ λεπτό στρώμα τα κύρια πετρώματα είναι ιζηματογενούς φύσης. Πρόσθετα, τα ηφαιστιογενή πετρώματα θεωρούνται πτωχοί υδροφορείς και δεν αποτελούν αξιόλογες επιφάνειες επαφής με τα νερά, ενώ η παρουσία τους στην επιφάνεια του εδάφους είναι περιορισμένη. Για τους λόγους αυτούς, τα ιζηματογενή πετρώματα και το χόμα του εδάφους θεωρούνται σαν οι κύριοι παράγοντες καθορισμού της χημικής σύστασης των νερών με τα οποία έρχονται σε επαφή.

Επιφανειακά νερά που δημιουργούνται σε γρανιτικά πετρώματα περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες διαλυμένων ορυκτών, προσεγγιστικά όχι περισσότερα από 30 mg/l. Ένας δεύτερος τύπος επιφανειακών νερών προέρχονται από εδάφη διαφορετικά από τα προηγούμενα που περιείχαν γρανίτη. Τα νερά αυτά χαρακτηρίζονται από μέτρια σκληρότητα (ασβέστιο και μαγνήσιο), αλκαλικότητα (HCO_3^-) και ολική περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά. Αυτός ο τύπος του νερού χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν πόσιμο νερό για την ύδρευση των πόλεων.

Πίνακας 1.4: Μέση Σύσταση Ορισμένων Πετρωμάτων (ppm)

Στοιχείο	Ηφαιστιογενή πετρώματα	Ιζηματογενή πετρώματα		
		Ψαμμικά	Σχιστολιθικά	Ασβεστολιθικά
Si	285 000	359 000	260 000	34
Al	79 500	32 100	80 100	8 970
Fe	42 200	18 600	38 800	8 190
Ca	36 200	22 400	22 500	272 000
Na	28 100	3 870	4 850	393
K	25 700	13 200	24 900	2 390
Mg	17 600	8 100	16 400	45 300
Ti	4 830	1 950	4 440	377
P	1 100	539	733	281
Mn	937	392	575	842
F	715	220	560	112
Ba	595	193	250	30
S	410	945	1 850	4 550
Sr	368	28	290	617
C	320	13 800	15 300	113 500
Cl	305	15	170	305
Cr	198	120	423	7,1
Rb	166	197	243	46
Zr	160	204	142	18
V	149	20	101	13
Ce	130	55	45	11
Cu	97	15	45	4,4
Ni	94	2,6	29	13
Zn	80	16	130	16
Nd	56	24	18	8
La	48	19	28	9,4
N	46	---	600	---
Y	41	16	20	15
Li	32	15	46	5,2
Co	23	0,33	8,1	0,12
Nb	20	0,096	20	0,44
Ga	18	5,9	23	2,7
Pr	17	7	5,5	1,3
Pb	16	14	80	16
Sm	16	6,6	5	1,1
Sc	15	0,73	10	0,68
Th	11	3,9	13	0,2
Gd	9,9	4,4	4,1	0,77
Dy	9,8	3,1	4,2	0,53
B	7,5	90	194	16
Yb	4,8	1,6	1,6	0,2
Cs	4,3	2,2	6,2	0,77
Hf	3,9	3	3,1	0,23
Be	3,6	0,26	2,1	0,18
Er	3,6	0,88	1,8	0,45
U	2,8	1	4,5	2,2
Sn	2,5	0,12	4,1	0,17
Ho	2,4	1,1	0,82	0,18
Br	2,4	1	4,3	6,6
Eu	2,3	0,94	1,1	0,19
Ta	2,0	0,1	3,5	0,1
Tb	1,8	0,74	0,54	0,14
As	1,8	1	9	1,8
W	1,4	1,6	1,9	0,56
Ge	1,4	0,88	1,3	0,036
Mo	1,2	0,5	4,2	0,75
Lu	1,1	0,3	0,28	0,11
Tl	1,1	1,5	1,6	0,065
Tm	0,94	0,3	0,29	0,075
Sb	0,51	0,014	0,81	0,2
I	0,45	4,4	3,8	1,6
Hg	0,33	0,057	0,27	0,046
Cd	0,19	0,02	0,18	0,048
In	0,19	0,13	0,22	0,068
Ag	0,15	0,12	0,27	0,19
Se	0,050	0,52	0,6	0,32
Au	0,0036	0,0046	0,0034	0,0018

(Hem, 1970)

Τα υπόγεια νερά έχουν γενικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε διαλυμένα ανόργανα συστατικά από ότι τα επιφανειακά νερά (Πίνακας 1.5). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της εκτενούς επαφής μεταξύ νερών με υψηλή περιεκτικότητα σε CO₂, πετρωμάτων και χόματος στο έδαφος και στη χρονική διάρκεια επαφής που απαιτούνται για τη διάλυση συστατικών από το νερό. Επίσης, το CO₂ μπορεί να προστεθεί στο νερό από τις δραστηριότητες των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα υπόγεια νερά απαιτούν συνήθως επεξεργασία για να γίνουν λιγότερο σκληρά και ακολούθως κατάλληλα για οικιακή και βιομηχανική χρήση.

Πίνακας 1.5: Τυπική Σύσταση Επιφανειακών και Υπόγειων Νερών

Constituent, mg / liter	A	B	C
SiO ₂	9,5	1,2	10
Fe (III)	0,07	0,02	0,09
Ca ²⁺	4,0	36	92
Mg ²⁺	1,1	8,1	34
Na ⁺	2,6	6,5	8,2
K ⁺	0,6	1,2	1,4
HCO ₃ ⁻	18,3	119	339
SO ₄ ²⁻	1,6	22	84
Cl ⁻	2,0	13	9,6
NO ₃ ⁻	0,41	0,1	13
Total dissolved solids	34	165	434
Total hardness as CaCO ₃	14,6	123	369

A. Pardee Reservoir, East Bay Municipal Utility District, Oakland, Calif. Average data for 1976

B. Niagara River, Niagara Falls, N.Y.

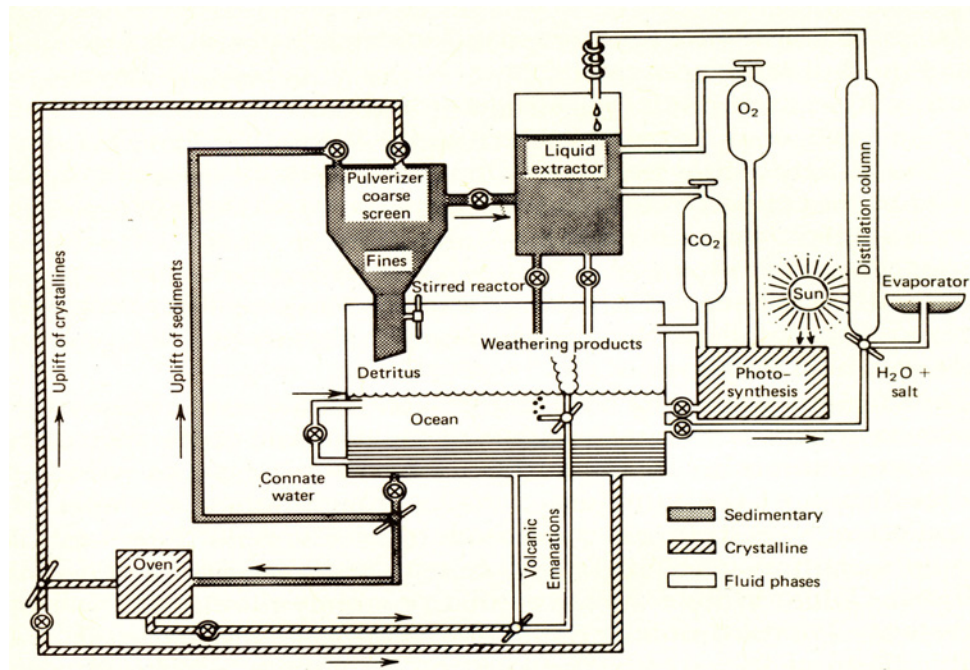
C. Well Water, Dayton, Ohio.

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Σε έναν πλανήτη ακατοίκητο από ζώντες οργανισμούς τα φυσικά νερά που σχηματίζονται με τις αλληλεπιδράσεις νερού - αέρα - εδάφους θα επέστρεφαν στις θάλασσες και στους ωκεανούς μεταφέροντας τα διάφορα διαλυμένα συστατικά τους και αιωρούμενα σωματίδια αργιλίου και άμμου. Για την ώρα ας υποθέσουμε ότι έχουμε έναν αποστειρωμένο πλανήτη. Στην επιφάνεια του εδάφους τα οξέα της ατμόσφαιρας "ενώνονται" με βάσεις των πετρωμάτων για να παράγουν νερό που περιέχει διαλυμένα ανόργανα συστατικά. Η διάλυση ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων του εδάφους προκαλεί την αποσάθρωση τους και τον τελικό σχηματισμό αργιλικών ορυκτών. Κατιόντα όπως τα K⁺, Na⁺, Ca²⁺ και Mg²⁺ αφαιρούνται από τα πετρώματα του εδάφους μαζί με άμμο (SiO₂) αφήνοντας πίσω αργιλικά ορυκτά όπως καολινίτη, ιλλίτη ή μοντμοριλλονίτη που είναι πλούσια σε πυρίτιο από

ότι το "μητρικό" έδαφος. Τα σωματίδια των αργιλικών ορυκτών μαζί με τα διαλυμένα άλατα μεταφέρονται με ποτάμια καταλήγοντας τελικά στις θάλασσες και τους ωκεανούς.

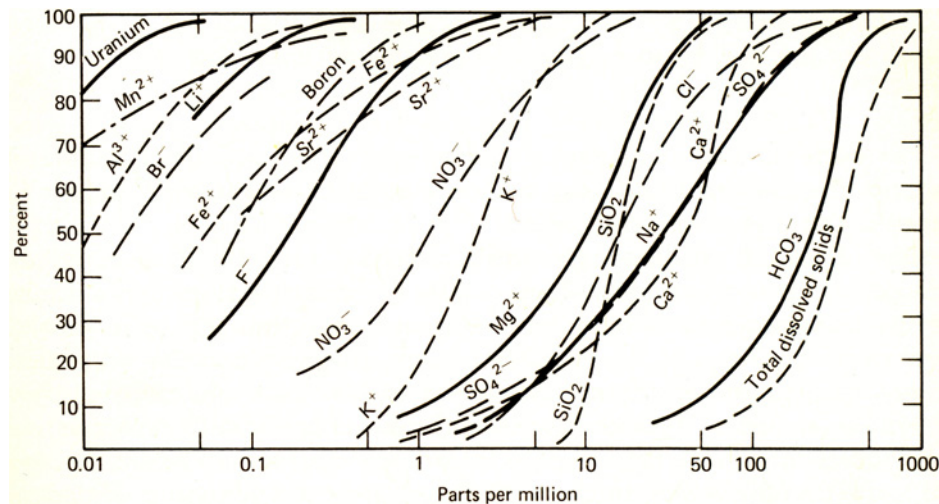
Έχει προταθεί ότι μέσα στους ωκεανούς γίνεται το αντίστροφο της αντίδρασης που αποσαθρώνει τα πετρώματα του εδάφους. Κατιόντα, δισανθρακικά ιόντα, διαλυμένο πυρίτιο και αργιλικά ορυκτά αντιδρούν για να δημιουργήσουν νέα πετρώματα στον πυθμένα των θαλασσών και των ωκεανών. Αν και υπάρχουν διαφωνίες για αυτή τη θεωρία, πιστεύεται ότι η σταθερότητα των SiO_2 , K^+ και HCO_3^- στους ωκεανούς αποδίδεται σε αυτήν την αντίδραση. Λέγεται ότι αυτή η αντίδραση ρυθμίζει το pH των ωκεανών περίπου στο 8,0. Η αντίδραση επίσης βοηθά για να ρυθμιστεί το CO_2 που περιέχεται στην ατμόσφαιρα. Το σχήμα 1.3 παρουσιάζει το παγκόσμιο αυτό χημικό σύστημα σαν μια σειρά χημικο-μηχανικών διεργασιών.



(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Σχήμα 1.3: Χημικομηχανική Προσομοίωση του Γεωχημικού Κύκλου

Η αλληλένδετη φύση αυτών των αντιδράσεων σε μια μεγάλη κλίμακα έχει σημαντικές συνέπειες για τη σύσταση των φυσικών νερών. Για παράδειγμα οι συγκεντρώσεις κύριων διαλυμένων συστατικών (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$) στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται σε μια σχετικά μικρή περιοχή τιμών λόγω της ρυθμιστικής δράσης αυτών των αντιδράσεων (Σχήμα 1.4). Για τον ίδιο λόγο η σύσταση των ωκεανών είναι τελείως σταθερή για τα περισσότερα από τα παραπάνω αναφερόμενα διαλυμένα συστατικά.



(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Σχήμα 1.4: Αθροιστική Κατανομή Συστατικών σε Επιφανειακά Νερά

Τώρα ας κατοικήσουμε τον πλανήτη με ζώα και φυτά. Οι δραστηριότητες τους είναι σπουδαίες στη μεταβολή της σύστασης των φυσικών νερών σε όλα τα στάδια του υδρολογικού κύκλου. Έχουμε είδη ότι οι ανθρωπογενείς βιομηχανικές δραστηριότητες αυξάνουν την οξύτητα της ατμόσφαιρας και του νερού που έρχεται σε επαφή μαζί της κατά τις υδατοπτώσεις. Αυτή η αυξανόμενη δραστηριότητα μπορεί να διαλύσει περισσότερα συστατικά στη βροχή από ότι θα ήταν δυνατό αν ο αέρας δεν ήταν ρυπασμένος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH και την αύξηση των ανόργανων συστατικών που περιέχονταν σε λίμνες με μικρή ρυθμιστική ικανότητα, όπως στις Σκανδιναβικές χώρες (ρυπασμένος αέρας από τη βιομηχανική ζώνη της νότιας Ευρώπης που ταξίδευσε μέσω των ρευμάτων στην Σκανδιναβία) και της Νέας Αγγλίας και του ανατολικού Καναδά (ρυπασμένος αέρας από τις βιομηχανικές περιοχές των ΗΠΑ που ταξίδευσε μέσω των ρευμάτων στην Νέα Αγγλία και τον ανατολικό Καναδά).

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες επηρεάζουν την ποιότητα του νερού με μια ποικιλία τρόπων συμπεριλαμβανομένου της εκβολής των αστικών, βιομηχανικών και αγροτικών αποβλήτων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Τυπικά μία συνηθισμένη αστική χρήση του νερού θα συνεισφέρει περίπου 300 mg/l ολικών διαλυμένων ανόργανων συστατικών στο νερό αυτό. Ο Πίνακας 1.6 δείχνει ότι οι αυξήσεις στα Cl^- , Na^+ , NH_4^+ και NO_3^- είναι δυσανάλογα μεγαλύτερες από τις αυξήσεις των Ca^{+2} , Mg^{+2} και SO_4^{-2} . Η αύξηση αυτών των διαλυμένων αλάτων μετά από αστική χρήση του νερού επηρεάζει σημαντικά το βαθμό αναβάθμισης και ανακύκλωσης για νέα χρήση των υδατικών αποβλήτων (λυμάτων).

Πίνακας 1.6: Προστιθέμενη Ποσότητα Συστατικών στο Νερό μετά από Αστική Χρήση (mg / l)

Constituent	Added Increment (mg / liter)		
	Average	Minimum	Maximum
Cations			
Na^+	66	8	101
K^+	10	7	15
NH_4^+	15	0	36
Ca^{2+}	18	1	50
Mg^{2+}	6	Trace	15
Anions			
Cl^-	74	6	200
NO_3^-	10	-4,7	25,9
NO_2^-	1	0,1	2
HCO_3^-	100	-44	265
SO_4^{2-}	28	12	57
PO_4^{3-} (total)	24	7	50
PO_4^{3-} (ortho)	25	7,5	40
Others			
SiO_2	15	9	22
Hardness (as CaCO_3)	79	6	261
Alkalinity (as	81	-36	217
Total solids	320	128	541
pH (in pH units)	-0,6	-1,7	0

Source: J. H. Neal, "Advanced Waste Treatment by Distillation", AWTR-7, U.S. Public Health Service Report 999-WP-9, 1964.

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Σημαντική συμβολή σε διαλυμένα άλατα έχουν οι αρδευτικές καλλιέργειες. Οι ποσότητες και οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων συστατικών είναι διαφορετικές από ότι θα αναμενόταν με τη διάλυση των πετρωμάτων. Ένα εξαιρετικό παράδειγμα της εντυπωσιακής επιρροής που υφίσταται το νερό που επιστρέφει από αρδευτικές καλλιέργειες, πάνω στην ποιότητα του, φαίνεται στον Πίνακα 1.7, που δείχνει την ποιότητα του νερού του ποταμού Colorado όπως αυτό εξελέχθη από τις πηγές του ποταμού στο δυτικό Colorado μέχρι τις εκβολές του μέσω των πολιτειών Utah και Arizona. Η υψηλή αλατότητα (TDS = ολικά διαλυμένα στερεά) έχει οδηγήσει σε διαπολιτειακές και διεθνείς διαμάχες (μεταξύ Μεξικού και ΗΠΑ), αφού τα φορτία αλάτων που παράγονται από αρδεύσεις στις καλλιέργειες και φυσικές απορροές κάνουν το νερό ακατάλληλο για πολλές χρήσεις στις περιοχές που βρίσκονται κοντά στις εκβολές του ποταμού.

Πίνακας 1.7: Σύσταση Νερού του Ποταμού Colorado (mg / l)

Station Location	Average Flow, cfs	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS	Boron
Hot Sulfu Springs, Col.	244	16	3,1	5,9	1,6	72	6	1,3	91	0
Near Dorsero, Col.	2399	48	9,8	40	2,2	120	77	54	334	0
Near Camero, Col.	4138	56	12	62	3,4	142	93	84	400	0,04
Near Asco, Utah	7639	70	25	79	3,6	178	281	11	660	0,08
Hite, Utah	14167	73	26	79	3,5	182	230	53	658	0,12
Lees Ferry, Ariz.	17550	76	25	74	4	184	235	48	580	0,11

Source : Data largely from W. V. Iorns, C. H. Hembree, and G. L. Oakland, "Water Resources of the Upper Colorado River Basin" U.S. Geological Survey Professional Paper 441, Washington, D.C., 1965.

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Υδατικά απόβλητα από βιομηχανίες, αστικές περιοχές και γεωργο -κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις περιέχουν ποικιλία οργανικών ενώσεων (Πίνακες 1.8 και 1.9). Τυπικά αστικά λύματα περιέχουν περίπου 100-300 mg/l οργανικού άνθρακα, 10-30 mg/l οργανικό άζωτο και 1-2 mg/l φωσφόρου ενωμένο σε οργανικές ενώσεις. Συγκριτικά, στα φυσικά επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου είναι περίπου 1-5, <1 και <0,5 mg/l αντίστοιχα. Οι επιπτώσεις που έχουν αυτές οι οργανικές ουσίες των λυμάτων στην ποιότητα των φυσικών νερών ποικίλει. Βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ή να αποδομηθούν από την υπάρχουσα στα φυσικά νερά χλωρίδα και πανίδα.

Πίνακας 1.8: Σύσταση Αστικών Λυμάτων

Constituent	Miligrams as Carbon per Liter
Fatty acids	71,0
Fatty acid esters	28,2
Proteins	31,0
Amino acids	5,0
Carbohydrates	55,0
Soluble acids	21,0
Amides	1,5
Anionic surface-active agents	14,0
Creatinine	3,5
Amino sugars	1,8
Muramic acids	0,2
Total identified	232
Total organic carbon	311
Proportion identified	75 %

Source : H. A. Painter, M. Viney, and A. Bywaters, "Composition of Sewage and Sewage Effluents" J. Inst. Sewage Purif., 4:302 (1961). Copyright © Institute of Water Pollution Control, reprinted by permission.

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Πίνακας 1.9: Οργανικές Ενώσεις Βιομηχανικής Προέλευσης σε Φυσικά Νερά

acetophenone	isopropylbenzene
a-camphanone	o-methoxy phenol
dicyclopentadiene	nitrobenzene
1,2-dimethoxybenzene	toluene
2,3-dimethylnaphthalene	o-cresol
2,3-dimethyloctane	phenyl cyclohexane
n-dodecane	1,3,5-trichlorophenol
4-ethyl pyridine	vinyl benzene
ethylbenzene	xylene

Source : "Industrial Pollution of the Lower Mississippi River In Louisiana", Report of the U.S. Environmental Protection Agency, Region VI, Dallas, Tex., April 1972.

(Snoeyink and Jenkins, 1980)

Στην τελευταία περίπτωση, η αραίωση των λυμάτων με τα φυσικά νερά παίζει σημαντικό ρόλο γιατί οι συγκεντρώσεις των βιοαποδομήσιμων οργανικών ουσιών στα μη αραιωμένα απαιτούν πολύ περισσότερο οξυγόνο για την αερόβια αποδόμιση τους από αυτό που υπάρχει σε κορεσμένα με οξυγόνο φυσικά νερά που βρίσκονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Αν δεν επιτευχθεί επαρκής αραίωση, η αποδόμιση αυτής της οργανικής ύλης μπορεί να καταναλώσει όλο το υπάρχον διαλυμένο οξυγόνο και να δημιουργήσει αναερόβιες συνθήκες στα φυσικά νερά. Οι μεταβολές αυτού του είδους έχουν σημαντικές συνέπειες για τη χημική συμπεριφορά πολλών χημικών ειδών όπως θα δούμε.

Η παρουσία μη βιοαποδομίσιμων οργανικών ενώσεων στα λύματα έχει επιπτώσεις στα φυσικά νερά που εξαρτώνται από τη φύση της οργανικής ένωσης. Για παράδειγμα τα προϊόντα μικροβιακής αποδόμισης (χουμικές ουσίες) μπορούν να προσδώσουν στα φυσικά νερά ένα καφέ χρώμα και να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των μεταλλοκατιόντων. Τοξικά χημικά είδη (οργανικά και ανόργανα) μπορούν να μεταβάλλουν ή να εμποδίσουν βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά νερά. Οργανικές ουσίες βιομηχανικής προέλευσης μπορούν να προκαλέσουν δυσάρεστες οσμές και γεύση ή, ακόμα, να έχουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα από πλευράς υγείας αν δεν απομακρυνθούν κατά την επεξεργασία πόσιμου νερού. Οργανικά χημικά είδη διαφόρων τύπων είναι δυνατόν να αντιδράσουν με τα χημικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και να παραχθούν νέα οργανικά χημικά είδη με δυσμενείς επιπτώσεις.

Τα φυσικά νερά από μόνα τους δεν είναι ποτέ ελεύθερα ζώντων οργανισμών. Ακόμα και το νερό που έχει απολυμανθεί για χρήση σαν πόσιμο περιέχει μικροοργανισμούς. Η σπουδαιότητα των οργανισμών στα φυσικά νερά σχετίζεται με τους χημικούς μετασχηματισμούς που οι οργανισμοί αυτοί καταλύουν. Μπορούμε να διαχωρίσουμε αυτές τις διεργασίες των οργανισμών σε δυο τύπους: αυτές που παρέχουν χρησιμοποιήσιμη ενέργεια στον οργανισμό (καταβολισμό) και αυτές στις οποίες ο οργανισμός καταναλώνει ενέργεια (αναβολισμός). Επειδή οι μεμονωμένες αναβολικές και καταβολικές αντιδράσεις που επιτελούν οι μικροοργανισμοί είναι πάρα πολλές για να τις εξετάσουμε ξεχωριστά, θα δώσουμε μερικά παραδείγματα για να επιδείξουμε πως επηρεάζουν την ποιότητα των φυσικών νερών.

Η φωτοσύνθεση είναι η αντίδραση κατά την οποία οργανισμοί χρησιμοποιούν ηλιακή ενέργεια για να επιτελέσουν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα ανάγεται σε οργανική ύλη με το νερό και παράγεται οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή είναι θεμελιώδους σημασία στα φυσικά νερά γιατί επιβάλλει την προσομοίωση των υδατικών συστημάτων σαν ανοικτά συστήματα. Η φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί μια εξωτερική (δηλαδή μη χημική) πηγή ενέργειας για να κινήσει μια αντίδραση που ενεργειακά είναι αδύνατη σε κλειστό σύστημα. Η ύπαρξη του φαινομένου της φωτοσύνθεσης στα φυσικά συστήματα σημαίνει ότι δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα συστήματα αυτά βρίσκονται σε ισορροπία. Πρέπει να βρούμε τη σταθερή κατάσταση που προκύπτει από το συνδυασμό της φωτοσυνθετικής αντίδρασης μη ισορροπίας και των αντιδράσεων χημικής ισορροπίας. Η φωτοσύνθεση είναι τελικά η διεργασία στην οποία οφείλεται η ύπαρξη οργανικής ύλης στη γη και τα φυσικά νερά της. Όπως σε πολλές άλλες βιολογικές αντιδράσεις, η φωτοσύνθεση επηρεάζει την ποιότητα των φυσικών νερών. Επειδή οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί καταναλώνουν ανόργανο άνθρακα (CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-}) από το υδατικό διάλυμα, μειώνουν την αλκαλικότητα και αυξάνουν το pH των νερών μέσα στα οποία διαβιώνουν. Ουσίες των οποίων η διαλυτότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH (π.χ. $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ και $\text{CaCO}_{3(s)}$) μπορεί να καθιζάνουν σε ένα φυσικό νερό με έντονη

φωτοσυνθετική δραστηριότητα. Η φωτοσύνθεση παράγει οξυγόνο και, γι' αυτό, αναμένουμε αερόβιες συνθήκες σε νερά που περιέχουν ενεργούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς.

Άλλες ενεργο-παραγωγές αντιδράσεις των οργανισμών εμπλέκουν την αναγωγή του οξυγόνου σε νερό, την αναγωγή νιτρικών σε αμμωνία και αέριο άζωτο, την αναγωγή των θεικών σε θειούχα και την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Όλες αυτές οι αντιδράσεις έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην ποιότητα των φυσικών νερών ιδιαίτερα αν ληφθεί υπόψη ότι τα επηρεαζόμενα χημικά είδη εμπλέκονται, πρόσθετα, σε πολλές άλλες χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, τα θειούχα ιόντα σχηματίζουν καθιζάνοντα στερεά με πολλά βαρέα μέταλλα. Η μικροβιακή αναγωγή θεικών σε θειούχα μπορεί να συνοδεύεται από τη μείωση της συγκέντρωσης διαλυμένων μεταλλοϊόντων σε κάποιο φυσικό νερό.

Οι αναβολικές διεργασίες των υδατικών οργανισμών επηρεάζουν και αυτές την ποιότητα των φυσικών νερών. Φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί ανακτούν ανόργανο άνθρακα από το υδατικό διάλυμα για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις που χρειάζονται. Μη φωτοσυνθετικοί οργανισμοί συνθέτουν την κυτταρική τους μάζα από οργανικές ενώσεις μετατρέποντας έτσι τις συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων στα νερά. Αφού η δημιουργία κυτταρόμαζας απαιτεί τη χρησιμοποίηση στοιχείων, όπως το άζωτο, το φωσφόρο και το κάλιο, εκτός του άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, η ανάπτυξη οργανισμών στα φυσικά νερά θα επηρεάσει τις συγκεντρώσεις όλων αυτών των θρεπτικών στοιχείων.

Η ανάπτυξη μικροφυκών (algae) σε ένα παραγωγικό φυσικό νερό μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη σχεδόν πλήρη μείωση των συγκεντρώσεων αζώτου και φωσφόρου. Πράγματι, το ποσό και ο ρυθμός ανάπτυξης των υδατικών φωτοσυνθετικών οργανισμών ελέγχεται από τις συγκεντρώσεις θρεπτικών χημικών ειδών του αζώτου (NH_4^+ , NO_3^-) και του φωσφόρου (PO_4^{3-}).

Συμπερασματικά, οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ του νερού και των συστατικών της ατμόσφαιρας και του εδάφους έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό αραιών υδατικών διαλυμάτων που καλούμε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Τα νερά αυτά μαζί με τα αποσαθρωμένα πετρώματα που παράγονται από τη δράση του νερού καταλήγουν στις θάλασσες και τους ωκεανούς, όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αντίστροφες από αυτές κατά τη δημιουργία των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Οι δραστηριότητες του ανθρώπου και άλλων ζώντων οργανισμών που διαβιούν μέσα και γύρω από φυσικά νερά μεταβάλλουν σημαντικά τη σύσταση αυτών των αραιών υδατικών διαλυμάτων.

1.3 ΥΔΑΤΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Σαν χημικό σύστημα (chemical system) εννοούμε ένα μέρος του σύμπαντος που διαχωρίζεται με καθορισμένα όρια για λόγους χημικής εξέτασης π.χ. ο Πλανήτης Γη, η Βιόσφαιρα, ο Υδρολογικός Κύκλος, ένα Ποτάμι, μια Λίμνη, μια Θάλασσα, ένα ποτήρι νερό κ.α. Τα υδατικά χημικά συστήματα (aqueous chemical systems) αφορούν τμήμα φυσικών νερών που διαχωρίζουμε για περαιτέρω εξέταση.

Τα όρια (boundaries) των συστημάτων είναι νοητά και καθορίζονται έτσι ώστε να είναι σαφή τα χαρακτηριστικά της νοητής διεπιφάνειας που διαχωρίζει το εξεταζόμενο σύστημα από ότι το περιβάλλει, δηλαδή το περιβάλλον του. Η τέχνη στην ανάλυση συστημάτων (systems analysis) βρίσκεται στον καθορισμό των ορίων.

Γενικά υπάρχουν τρεις τύποι συστημάτων ανάλογα με τι συμβαίνει μεταξύ συστήματος και του περιβάλλοντος του. Έτσι έχουμε **απομονωμένα συστήματα (isolated systems)** στα οποία δεν υπάρχει καμία μεταφορά μάζας ή ενέργειας δια μέσου των ορίων, **κλειστά συστήματα (closed systems)** στα οποία υπάρχει μεταφορά ενέργειας αλλά όχι μάζας και **ανοιχτά συστήματα (open systems)** στα οποία υπάρχει μεταφορά ενέργειας και μάζας. Ένα ανοιχτό σύστημα εν κινήσει καλείται **συνεχές ή ρέον σύστημα (continuous or flow system)**. Τέτοια συστήματα είναι τα υδατικά συστήματα του πλανήτη μας. Ένα συνεχές σύστημα στο οποίο δεν υπάρχει παραγωγή ή συσσώρευση μάζας λέγεται ότι βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση (steady state).

Οι συναρτήσεις ή παράμετροι συστήματος (system functions) είναι μετρήσιμες και μεταβλητές ιδιότητες του συστήματος που καθορίζουν τη λειτουργία του π.χ. πίεση, θερμότητα, όγκος, σύσταση κ.τ.λ.

Η κατάσταση του συστήματος (system state) ορίζεται όταν είναι δεδομένες οι τιμές των παραμέτρων του με τρόπο ώστε όλα τα μεταβλητά χαρακτηριστικά του συστήματος να είναι καθορισμένα.

Τα χημικά συστήματα είναι δυναμικά και αλλάζουν από μια κατάσταση σε άλλη. Αυτή η δυναμική αλλαγή καλείται διεργασία (process). Μια διεργασία χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα: (α) Την αιτία της αλλαγής, (β) Την κατεύθυνση της αλλαγής και (γ) Το ρυθμό της αλλαγής.

Η αιτία και η κατεύθυνση αλλαγής σε διεργασίες που αφορούν χημικά συστήματα καθορίζονται με τις αρχές και τη θεωρία της χημικής θερμοδυναμικής (chemical thermodynamics). Ο ρυθμός της αλλαγής μελετάται με τη χημική κινητική (chemical kinetics). Μια χημική διεργασία μπορεί να είναι

θερμοδυναμικά εφικτή αλλά κινητικά αργή. Σε τέτοιες περιπτώσεις, και για πρακτικές εφαρμογές, η διεργασία μπορεί να θεωρηθεί σαν μη λαμβάνουσα χώρα. Σαν παράδειγμα δίνεται η αντίδραση υδρογόνου και οξυγόνου για τη δημιουργία νερού: $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Κατά τη διεργασία αυτή παρατηρούμε ότι η αντίδραση του υδρογόνου και οξυγόνου παρά του ότι είναι θερμοδυναμικά εφικτή, η κινητική της σταθερά είναι τόσο μικρή που η αντίδραση δεν πρόκειται "ποτέ" να γίνει. Εάν όμως ένα κομμάτι λευκόχρυσου (Pt) προστεθεί σαν καταλύτης η αντίδραση θα γίνει και μάλιστα με έκρηξη.

Ένα σύστημα λέμε πως έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας (equilibrium state) όταν δεν παρουσιάζει τάσεις αλλαγής μέσα στο χρόνο, δηλαδή δεν παρατηρούνται διαχρονικές αλλαγές των παραμέτρων του. Γενικά διακρίνουμε δυο μορφές ισορροπίας στα συστήματα: τη στατική (static) και τη δυναμική (dynamic).

Γενικά, μια στατική ισορροπία διακρίνεται από το γεγονός ότι τουλάχιστον μακροσκοπικά δεν παρατηρείται καμιά αλλαγή. Σε αντίθεση, σε μια δυναμική ισορροπία συμβαίνουν αλλαγές που το συνολικό τους αποτέλεσμα δεν μεταβάλλει το όλο σύστημα. Οι ισορροπίες που παρατηρούνται στα υδατικά χημικά συστήματα είναι δυναμικές.

1.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Η προσομοίωση ή μοντέλο (simulation or model) συστήματος είναι μια νοητή αναπαράσταση του βασισμένη σε απλές υποθέσεις που υποβοηθάει στην κατανόηση της λειτουργίας του. Η προσομοίωση γίνεται αφού το σύστημα έχει μελετηθεί και οι κύριες λειτουργίες του έχουν γίνει απόλυτα κατανοητές. Απαιτείται μεγάλη προσοχή για να εξασφαλισθεί η αξιοπιστία της προσομοίωσης και πρέπει πάντα να υπάρχει κάποιος μηχανισμός ανατροφοδότησης που θα ελέγχει πόσο πλησιάζει η προσομοίωση την πραγματική λειτουργία του συστήματος.

Το Σχήμα 1.5 παρουσιάζει μια γενική προσομοίωση ενός υδατικού χημικού συστήματος. Αν η πίεση, η θερμοκρασία και η σύσταση του συστήματος καθοριστούν, είναι δυνατόν να επεξεργαστούμε το σύστημα θερμοδυναμικά. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να εξετάσουμε αν το σύστημα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία ή, ακόμα, τι είδους αλλαγές θα πρέπει να αναμένονται.

ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ		P_i	P_j	P_k	Μερικές Πιέσεις
	<i>Διεπιφάνεια A-Y</i>	$[I]$	$[j]$	$[k]$	Συγκεντρώσεις
ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ					
	<i>Διεπιφάνεια Y-Σ</i>	α	β	γ	Γραμμομοριακά
ΣΤΕΡΕΑ ΦΑΣΗ		X_i	X_j	X_k	Κλάσματα

Σημείωση : Τα i, j και k υποδηλώνουν ξεχωριστά χημικά είδη που μπορούν να βρίσκονται και στις τρεις φάσεις.

Σχήμα 1.5: Προσομοίωση Υδατικού Χημικού Συστήματος

Η γενική αυτή προσομοίωση είναι μια απλούστευση κατά την οποία ορισμένα συστατικά μπορεί να είναι άγνωστα ή κάποιες αντιδράσεις μπορούν να αγνοηθούν λόγω του ότι είναι αργές.

Το παραπάνω σύστημα είναι δυνατό να χωριστεί σε πιο απλά υποσυστήματα που αποτελούν ομογενείς ή ετερογενείς προσομοιώσεις του αρχικού συστήματος. Ένα ομογενές σύστημα (homogeneous system) αποτελείται από μία μόνο φάση (π.χ. την υδατική φάση), ενώ ένα ετερογενές σύστημα (heterogeneous system) αποτελείται από δύο ή περισσότερες φάσεις (π.χ. υδατική και στερεά, υδατική και αέρια κ.α.). Τα υδατικά χημικά συστήματα που απαντώνται στη φύση (π.χ. ένας ποταμός, μια λίμνη κλπ.) είναι ετερογενή συστήματα τριών φάσεων (αέρια, υδατική και στερεά). Την αέρια φάση αποτελεί η ατμόσφαιρα, την υγρή το νερό και την στερεά όλες οι στερεές ουσίες με τις οποίες έρχεται σε επαφή το νερό.

Τα όρια τέτοιων συστημάτων δεν είναι βέβαια απόλυτα και ούτε μπορούν να καθοριστούν με ακρίβεια. Με άλλα λόγια, τα όρια δεν είναι παρά χημικές προσεγγίσεις της πραγματικότητας. Η σπουδαιότητα των ορίων και της διεπιφάνειας που αντιπροσωπεύουν πρέπει να τονιστεί γιατί πολλές χρήσιμες διεργασίες από άποψη πρακτικής εφαρμογής λαμβάνουν χώρα ακριβώς σε αυτές τις διεπιφάνειες.

Με βάση τις παραπάνω κατηγορίες συστημάτων θα εξετάσουμε εδώ καταστάσεις χημικής ισορροπίας σε ομογενή και ετερογενή συστήματα. Η ισορροπία μπορεί να αφορά το ίδιο χημικό είδος μεταξύ δυο ξεχωριστών φάσεων ή την ισορροπία διαφορετικών χημικών ειδών που εμπλέκονται στην ίδια χημική

αντίδραση. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για ετερογενή συστήματα, ενώ στη δεύτερη για ομογενή συστήματα.

Η περιγραφή και μελέτη της χημείας υδατικών συστημάτων γίνεται με τη χρήση προσομοιώσεων χημικής ισορροπίας. Ένα υδατικό σύστημα της φύσης δεν είναι βέβαια ποτέ σε μια κατάσταση απόλυτης ισορροπίας, αλλά η υπόθεση ότι βρίσκεται σε ισορροπία είναι μια καλή προσέγγιση που επιτρέπει την εξέταση του σε συνδυασμό με πραγματικές μετρήσεις πεδίου.

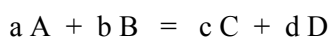
Η χημική ισορροπία είναι δυναμική. Σε τέτοια χημικά συστήματα μας ενδιαφέρει να απαντήσουμε σε ορισμένες ερωτήσεις όπως:

1. Το σύστημα είναι σε ισορροπία
 - (α) Ποια είναι η αναμενόμενη σύσταση του ;
2. Η σύσταση είναι γνωστή
 - (α) Είναι το σύστημα σε ισορροπία ;
 - (β) Προς τα που πάει το σύστημα ;
3. Το σύστημα είναι σε ισορροπία και η σύσταση γνωστή
 - (α) Πως θα επηρεαστεί το σύστημα με την προσθήκη χημικών ή σε μια αλλαγή των παραμέτρων του ;

Τα παραπάνω ερωτήματα μπορούν να απαντηθούν χρησιμοποιώντας αρχές χημικής ισορροπίας στα υδατικά συστήματα της φύσης. Η χημική ισορροπία περιγράφεται είτε με μια πειραματική κινητική μέθοδο, είτε με μια θεωρητική θερμοδυναμική μέθοδο. Και οι δύο μέθοδοι καταλήγουν στα ίδια αποτελέσματα. Για λόγους απλούστευσης, η χημική ισορροπία αντιπροσωπεύεται από μεμονωμένες χημικές αντιδράσεις στην παρακάτω θεώρηση.

1.4.1 Κινητική Μέθοδος

Έστω μια απλή, στοιχειώδης και αμφίδρομη αντίδραση που γίνεται σε υδατικό διάλυμα υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.



Το σύμβολο "=" υποδηλώνει το αμφίδρομο της αντίδρασης και τα μικρά γράμματα τη στοιχειομετρία της.

Πειραματικά μπορούμε να καθορίσουμε τις ταχύτητες της αντίδρασης προς τα δεξιά και προς τα αριστερά:

$$V_r = k_r [A]^a [B]^b$$

και

$$V_l = k_l [C]^c [D]^d$$

όπου V = ταχύτητα αντίδρασης

k = σταθερά ταχύτητας

$[]$ = γραμμομοριακές συγκεντρώσεις (moles/liter)

Εξ' ορισμού, η αντίδραση είναι σε ισορροπία όταν ισχύει η παρακάτω σχέση :

$$V_r = V_l$$

ή

$$k_r [A]^a [B]^b = k_l [C]^c [D]^d$$

ή

$$[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = k_r / k_l = K$$

όπου K = σταθερά ισορροπίας ($K = f(T,P)$)

Το πηλίκο ($[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$) καλείται πηλίκο αντίδρασης και συμβολίζεται με το γράμμα Q .

Όταν η αντίδραση δεν είναι σε ισορροπία τότε η προς τα δεξιά ταχύτητα V_r δεν είναι ίση με την προς τα αριστερά ταχύτητα V_l και τότε ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{V_r}{V_l} = \frac{k_r [A]^a [B]^b}{k_l [C]^c [D]^d} = \frac{k_r}{k_l} \frac{1}{Q} = \frac{K}{Q}$$

Αν οι τιμές των Q και K είναι γνωστές μπορούμε να καθορίσουμε αν η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία ή όχι ως εξής:

- Αν $K=Q$ τότε $V_r=V_l$ και $aA + bB = cC + dD$: υπάρχει ισορροπία
- Αν $K>Q$ τότε $V_r>V_l$ και $aA + bB \rightarrow cC + dD$: δεν υπάρχει ισορροπία
- Αν $K<Q$ τότε $V_r<V_l$ και $aA + bB \leftarrow cC + dD$: δεν υπάρχει ισορροπία

Η κινητική μέθοδος προϋποθέτει ότι γνωρίζουμε τους ρυθμούς της αντίδρασης και άρα το μηχανισμό της. Οι μηχανισμοί όμως των αντιδράσεων δεν είναι συνήθως γνωστοί ή απλοί και αυτό περιορίζει τη χρησιμότητα της κινητικής μεθόδου για την περιγραφή της χημικής ισορροπίας. Παρ' όλα αυτά, η κινητική μέθοδος δείχνει την εξάρτηση της χημικής συγγένειας από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών και τα ειδικά χαρακτηριστικά του συστήματος που αντιπροσωπεύονται από τις σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης. Η χημική συγγένεια είναι ένα μέτρο της αντιδραστικότητας ορισμένων

χημικών ειδών. Τέλος, αν οι σταθερές ισορροπίας K είναι γνωστές μπορούμε να ελέγξουμε αν υφίσταται ισορροπία συγκρίνοντας το πηλίκο της αντίδρασης Q που υπολογίζεται με βάση πειραματικές μετρήσεις των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων με τις σταθερές ισορροπίας K . Οι σταθερές K υπολογίζονται και θεωρητικά με βάση θερμοδυναμικές αρχές όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

1.4.2 Θερμοδυναμική Μέθοδος

Μια πραγματική εκτίμηση της χημικής συγγένειας σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης δίνεται από τη θερμοδυναμική συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας (free energy), G (Gibbs) που ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$G = H - T S$$

όπου G = ελεύθερη ενέργεια, kcal/mole

H = ενθαλπία, kcal/mole

T = απόλυτη θερμοκρασία, °K

S = εντροπία, kcal/(mole*°K)

Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης ένα σύστημα βρίσκεται σε χημική ισορροπία όταν η ελεύθερη ενέργεια του είναι στην ελάχιστη τιμή της.

Η ελεύθερη ενέργεια μιας ουσίας A δίνεται από τον τύπο:

$$G_A = G_A^\circ + R T \ln\{A\}$$

όπου:

G_A = ελεύθερη ενέργεια ουσίας A σε θερμοκρασία T

G_A° = κανονική ελεύθερη ενέργεια ουσίας A (υποθετική κανονική κατάσταση σε μοναδιαία ενεργότητα)

R = σταθερά των αερίων, 1,987 cal/(mole*°K)

T = απόλυτη θερμοκρασία, °K

$\{A\}$ = ενεργότητα ουσίας A (έκφραση της 'ενεργής' συγκέντρωσης της ουσίας)

ΟΡΙΣΜΟΣ : Η κανονική ελεύθερη ενέργεια οποιασδήποτε ουσίας ορίζεται σαν την κανονική ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης που σχηματίζει την ουσία από τα στοιχεία της ή από υδρογονοκατιόντα σε υδατικό διάλυμα, δηλ.:

$$G_A^0 = \Delta G_A^0 \text{ (σχηματισμού)}$$

Εξ' ορισμού, έχουμε ακόμα :

1. Η κανονική ελεύθερη ενέργεια των καθαρών στοιχείων είναι μηδέν.
2. Η κανονική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού υδρογονοκατιόντων σε υδατικό διάλυμα είναι μηδέν.

Για μια δεδομένη αντίδραση η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας υπολογίζεται από τις σταθερές ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης (Αντιδρώντα → Προϊόντα) :

$$\Delta G_{\text{rxn}} = G_{\text{prod}} - G_{\text{react}}$$

Έτσι για μια αντίδραση $aA + bB = cC + dD$ έχουμε :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}} &= c G_C + d G_D - a G_A - b G_B \\ &= c G_C^0 + cRT \ln\{C\} + d G_D^0 + dRT \ln\{D\} - a G_A^0 - aRT \ln\{A\} - b G_B^0 - \\ &\quad bRT \ln\{B\} \\ &= c G_C^0 + d G_D^0 - a G_A^0 - b G_B^0 + cRT \ln\{C\} + dRT \ln\{D\} - aRT \ln\{A\} - \\ &\quad bRT \ln\{B\} \\ &= \Delta G_{\text{rxn}}^0 + R T \ln\{C\}^c + R T \ln\{D\}^d - R T \ln\{A\}^a - R T \ln\{B\}^b \\ &= \Delta G_{\text{rxn}}^0 + R T \ln\left[\{C\}^c \{D\}^d / \{A\}^a \{B\}^b \right] \\ \Delta G_{\text{rxn}} &= \Delta G_{\text{rxn}}^0 + R T \ln Q\end{aligned}$$

$$\text{όπου } \Delta G_{\text{rxn}}^0 = c G_C^0 + d G_D^0 - a G_A^0 - b G_B^0$$

$$\text{και } Q = \{C\}^c \{D\}^d / \{A\}^a \{B\}^b$$

Με βάση τα παραπάνω ισχύουν τα ακόλουθα κριτήρια :

1. Αν $\Delta G_{\text{rxn}} < 0$ τότε η αντίδραση λαμβάνει χώρα ως έχει
2. Αν $\Delta G_{\text{rxn}} > 0$ τότε η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αντίθετη κατεύθυνση
3. Αν $\Delta G_{\text{rxn}} = 0$ τότε η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία

Αν το κριτήριο της χημικής ισορροπίας που αναφέρεται παραπάνω ληφθεί υπόψη, τότε σε συνθήκες χημικής ισορροπίας έχουμε :

$$\Delta G_{\text{rxn}} = 0 \text{ και } Q = K$$

$$\text{ή } \Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} + RT \ln K = 0$$

$$\text{ή } K = e^{-(\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} / RT)}$$

και στους 25 °C

$$\log K = - (\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} / 1,364)$$

$$\text{ή } pK = \Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} / 1,364$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Έστω η αντίδραση $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ και ισχύουν οι παρακάτω τιμές της κανονικής ελεύθερης ενέργειας σε Kcal / mole :

$$G_{\text{H}}^{\circ} = 0 \text{ (εξ ορισμού)}, G_{\text{Ac}^-}^{\circ} = -87,32 \text{ και } G_{\text{HAc}}^{\circ} = -93,80$$

Η κανονική ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης είναι :

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = G_{\text{H}}^{\circ} + G_{\text{Ac}^-}^{\circ} - G_{\text{HAc}}^{\circ} = 0 + (-87,32) - (-93,80) = 6,48 \text{ Kcal / mole}$$

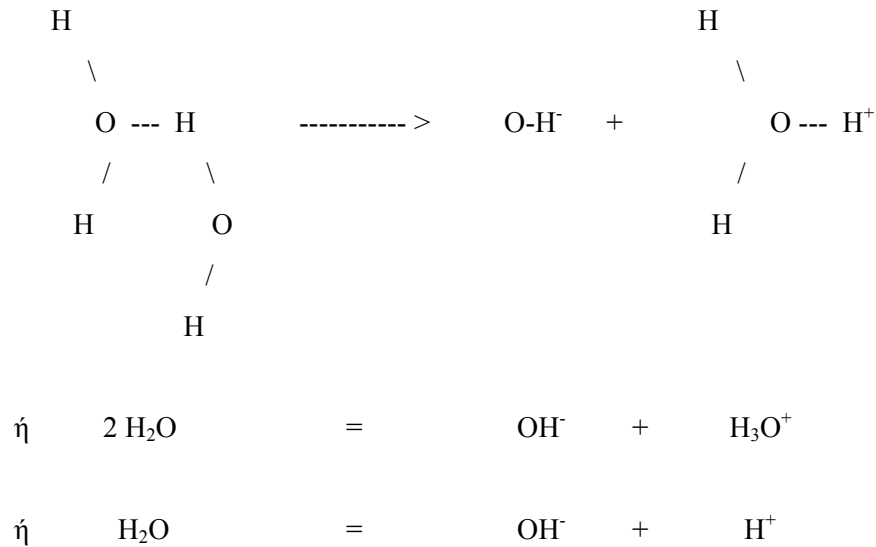
$$\text{και } pK = 6,48 / 1,364 = 4,75$$

$$\text{ή } K = 1,78 * 10^{-5}$$

1.5 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ένα υδατικό διάλυμα αποτελείται από τον διαλύτη (solvent) που είναι το νερό και τις διαλυμένες ουσίες (solutes). Όπως αναφέραμε ήδη, το νερό καλείται παγκόσμιος διαλύτης γιατί έχει την τάση να διαλύει αέριες, υγρές και στερεές ουσίες με τις οποίες έρχεται σε επαφή. Η μοριακή του δομή του προσδίδει υψηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς και επιφανειακής τάσης. Το απόλυτα "καθαρό" νερό δηλ. νερό χωρίς διαλυμένες ουσίες δεν υπάρχει στη φύση και αποτελεί μάλλον μια εργαστηριακή περιέργεια. Μάλιστα η παραγωγή καθαρού νερού είναι μια αρκετά ενεργοβόρος διεργασία.

Η μοριακή δομή του νερού παρουσιάζει πολικότητα, δηλ. υπάρχει μια ανισοκατανομή των θετικών και αρνητικών του φορτίων. Το γεγονός αυτό δημιουργεί ειδικούς δεσμούς μεταξύ των μορίων του νερού που καλούνται δεσμοί υδρογόνου και που δίστανται σε πολύ μικρό βαθμό και κατά τρόπο που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.6



Σχήμα 1.6: Διάσταση των Μορίων του Νερού

Με βάση την αντίδραση διάστασης του νερού ($2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) η σταθερά χημικής ισορροπίας δίνεται με την εξίσωση:

$$K = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\} \{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2}$$

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το νερό διίσταται σε πάρα πολύ μικρό βαθμό σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Με άλλα λόγια η ενεργότητα του νερού $\{\text{H}_2\text{O}\}$ μεταβάλλεται ελάχιστα και για το λόγο αυτό συμπεριλαμβάνεται στη σταθερά ισορροπίας, δηλ. :

$$\{\text{H}_3\text{O}^+\} \{\text{OH}^-\} = K \{\text{H}_2\text{O}\}^2 = K_w$$

$$\text{ή} \quad \{\text{H}^+\} \{\text{OH}^-\} = K_w$$

Το παραπάνω γινόμενο καλείται ιοντικό γινόμενο νερού (ion product of water), είναι σταθερό σε μια δεδομένη θερμοκρασία και συμβολίζεται σαν K_w .

Η αντίδραση διάσπασης του νερού δείχνει πως ένα γραμμομόριο νερού όταν διίσταται παράγει ένα γραμμομόριο υδρογονοκατιόντων (H^+) και ένα γραμμομόριο ιόντων υδροξυλίου (OH^-).

Πρόσθετα, έχει πειραματικά καθοριστεί ότι στους 25°C η σταθερά K_w είναι 10^{-14} . Έτσι έχουμε :

$$\{\text{H}^+\} = \{\text{OH}^-\}$$

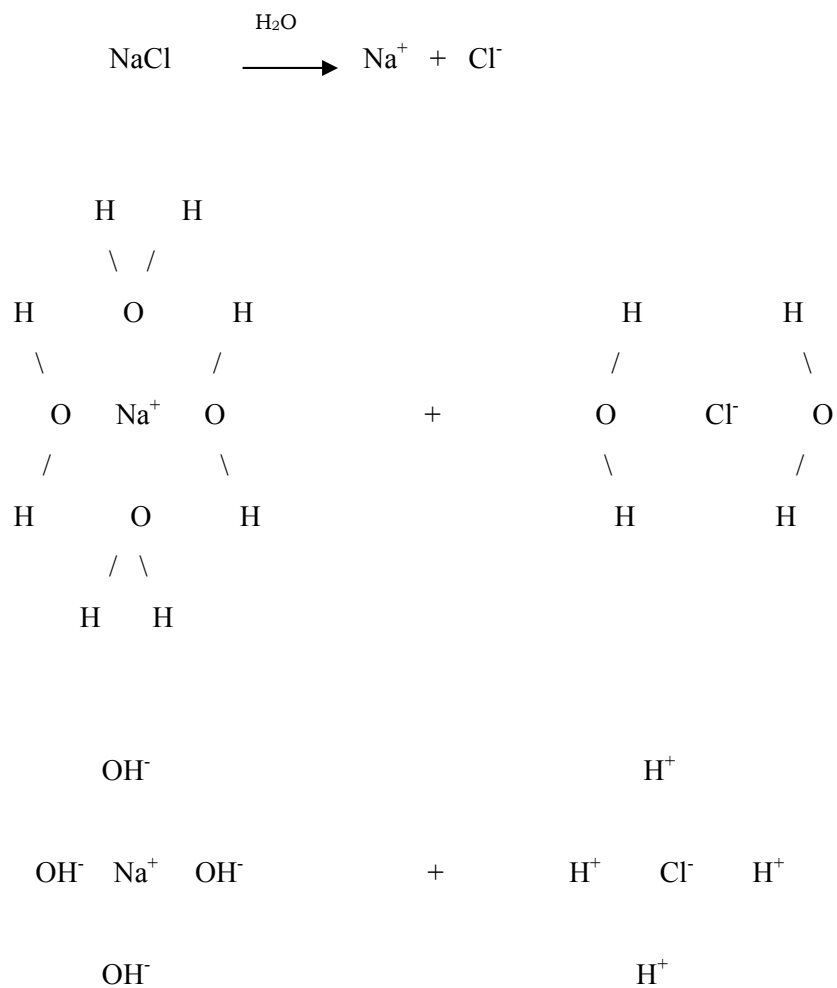
$$\text{και} \quad K_w = \{\text{H}^+\} \{\text{OH}^-\} = \{\text{H}^+\}^2 = \{\text{OH}^-\}^2 = 10^{-14}$$

$$\text{ή } \{H^+\} = \{OH^-\} = 10^{-7}$$

$$\text{ή } pH = pOH = 7 \quad \text{και} \quad pH + pOH = 14$$

Σαν διαλυμένες ουσίες θεωρούμε στα πλαίσια αυτής της παρουσίασης τους καλούμενους ηλεκτρολύτες (electrolytes). Οι ηλεκτρολύτες είναι ουσίες που στην καθαρή τους κατάσταση αποτελούνται από ιόντα ή παράγουν ιόντα κατά τη διάλυση τους στο νερό. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών όπως τα άλατα (salts), τα οξέα (acids) και οι βάσεις (bases). Σαν άλατα θεωρούμε ουσίες που αποτελούνται από σύνολα ιόντων (π.χ. Na^+Cl^- , $Ca^{+2}CO_3^{-2}$, $Fe^{+2}SO_4^{-2}$, $Al^{+3}PO_4^{-3}$ κ.α.). Σαν οξέα θεωρούνται ενώσεις που σε υδατικό διάλυμα δίνουν πρωτόνια (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH κ.α.). Τέλος, σαν βάσεις θεωρούμε ενώσεις που δέχονται πρωτόνια ($NaOH$, NH_3 , $(NH_3)_3N$ κ.α.).

Ένας απλουστευμένος μηχανισμός διάλυσης ηλεκτρολύτου στο νερό δίνεται στο Σχ. 1.7.



Σχήμα 1.7: Απλουστευμένη Παράσταση Διάλυσης Ηλεκτρολύτη στο Νερό

Λόγω του ότι σχηματίζονται τέτοια ιοντικά 'νέφη', τα διαλυμένα στο νερό ιόντα παρουσιάζουν μια ενεργή συγκέντρωση που δεν αντιστοιχεί στην αναλυτική συγκέντρωση τους που προσδιορίζεται με εργαστηριακή χημική ανάλυση. Η ένταση του φαινομένου αυτού αυξάνει όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων.

Οι παράγραφοι που ακολουθούν εξετάζουν το φαινόμενο αυτό σε μεγαλύτερο βάθος και παρουσιάζουν τη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί για τον υπολογισμό των 'ενεργών' συγκεντρώσεων σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν αυξημένο αριθμό και ποσοστό διαλυμένων ουσιών.

1.6 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Όλες οι εκφράσεις χημικής ισορροπίας πρέπει να δίνονται με βάση την παραπάνω ενεργή συγκέντρωση των ιόντων που καλείται ενεργότητα (activity). Η σχέση μεταξύ ενεργότητας και αναλυτικής συγκέντρωσης ενός ιόντος σε υδατικό διάλυμα βασίζεται σε μια σταθερά διόρθωσης που καλείται συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient) γ :

$$a = \gamma c$$

όπου a = ενεργότητα ουσίας a ($\{a\}$)

c = αναλυτική συγκέντρωση ουσίας A ($[A]$)

γ = σταθερά ενεργότητας

Σε περίπτωση που το υδατικό διάλυμα είναι αραιό (μικρό ποσοστό διαλυμένων ουσιών) η σταθερά ενεργότητας γ είναι σχεδόν ίση με μονάδα και ισχύει η σχέση $a \approx c$. Τα γλυκά νερά στη φύση έχουν υπό κανονικές συνθήκες μικρά ποσοστά διαλυμένων ουσιών και γι' αυτό η ενεργότητα τους λαμβάνεται ως ίση με τις αναλυτικές τους συγκεντρώσεις. Το ίδιο δεν ισχύει όμως για θαλασσινά νερά ή νερά που είναι ιδιαίτερα βεβαρημένα με ρύπους όπου πρέπει να υπολογίζεται η ενεργότητα και να διορθώνονται οι τιμές των αναλυτικών τους συγκεντρώσεων προτού επιτελεσθούν υπολογισμοί που εμπλέκουν σταθερές χημικής ισορροπίας. Οι παράγραφοι που ακολουθούν παρουσιάζουν τη μεθοδολογία που ακολουθείται για την εύρεση των συντελεστών ενεργότητας.

Το γεγονός ότι στις εξισώσεις που εκφράζουν χημική ισορροπία πρέπει να χρησιμοποιούνται οι ενεργότητες των χημικών ειδών και όχι οι συγκεντρώσεις τους, βασίζεται στο ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα ενός υδατικού διαλύματος σε διάφορα ιόντα η "ενεργός συγκέντρωση" κάθε χημικού

είδους είναι διαφορετική από την πραγματική συγκέντρωση του δηλ. την υπάρχουσα μάζα μέσα στο διάλυμα. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιούμε την έννοια της ιοντικής ισχύος διαλύματος που είναι το μέτρο της επίδρασης μεταξύ ιόντων που οφείλεται κύρια στις ηλεκτρικές έλξεις και απώσεις. Η ιοντική ισχύς δίνεται από τη σχέση:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

όπου C_i = η γραμμομοριακή συγκέντρωση του ιόντος i

Z_i = το φορτίο του ιόντος i

Παρατηρούμε ότι στην παραπάνω σχέση που υπολογίζει την ιοντική ισχύ I ενός διαλύματος υπεισέρχονται μόνο τα φορτισμένα χημικά είδη (ιόντα, ρίζες).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Υπολογισμού Ιοντικής Ισχύος Διαλύματος

Δείγμα νερού αναλύθηκε εργαστηριακά και έχει την παρακάτω σύσταση:

pH	=	7,3	[Fe ⁺³]	=	3 * 10 ⁻⁶
[HCO ₃ ⁻]	=	7 * 10 ⁻³	[Ca ⁺²]	=	1 * 10 ⁻³
[Cl ⁻]	=	7 * 10 ⁻³	[Mg ⁺²]	=	1 * 10 ⁻³
[SO ₄ ⁻²]	=	1 * 10 ⁻²	[Na ⁺]	=	3 * 10 ⁻²

Πριν υπολογίσουμε το I πρέπει πρώτα να ελέγξουμε ότι η χημική ανάλυση μας έχει δώσει όλα τα κύρια ανιόντα και κατιόντα. Αυτό γίνεται με τη χρήση του ισοζυγίου φορτίου για το διάλυμα. Κατ' αρχάς βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις των H⁺ και OH⁻ :

$$[H^+] = 10^{-7,3} = 5 * 10^{-8} \quad \text{και} \quad [OH^-] = 10^{-6,7} = 2 * 10^{-7}$$

Το άθροισμα των κατιόντων ως προς το φορτίο τους είναι :

$$[H^+] + 3[Fe^{+3}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] = 5 * 10^{-8} + 3 * 3 * 10^{-6} + 2 * 10^{-3} + 2 * 10^{-3} + 3 * 10^{-2} = 3,40 * 10^{-2}$$

Το αντίστοιχο άθροισμα των φορτίων των ανιόντων είναι :

$$[OH^-] + [HCO_3^-] + [Cl^-] + 2[SO_4^{-2}] = 2 * 10^{-7} + 7 * 10^{-3} + 7 * 10^{-3} + 2 * 10^{-2} = 3,40 * 10^{-2}$$

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι σύμφωνα με τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης το φορτίο των κατιόντων είναι ίσο με το φορτίο των ανιόντων. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την Ιοντική Ισχύ I του διαλύματος.

$$I = \frac{1}{2} \{ [H^+] (+1)^2 + [Fe^{+3}] (+3)^2 + [Ca^{+2}] (+2)^2 + [Mg^{+2}] (+2)^2 + [Na^+] (+1)^2 + [OH^-] (-1)^2 + [HCO_3^-] (-1)^2 + [Cl^-] (-1)^2 + [SO_4^{-2}] (-2)^2 \} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \{ 5 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 3 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-7} + 7 \cdot 10^{-3} + 7 \cdot 10^{-3} \\ &\quad + 4 \cdot 10^{-2} \} \\ &= \frac{1}{2} \cdot 0.092 = 0,046 \end{aligned}$$

Με βάση τα παραπάνω παρατηρούμε ότι τα χημικά είδη υψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο στην ιοντική ισχύ του διαλύματος από τα αντίστοιχα χαμηλού φορτίου. Θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.

Η ιοντική ισχύς διαλυμάτων μας παρέχει έναν τρόπο ταξινόμησης των διαλυμάτων που βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να καθορίσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ενός χημικού είδους που εισάγεται και διαλύεται πλήρως στο διάλυμα.

Έχουμε είδη αναφέρει ότι ο λόγος της ενεργότητας προς τη συγκέντρωση ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας:

$$\text{Συντελεστής Ενεργότητας} = \frac{\text{Ενεργότητα}}{\text{Συγκέντρωση}}$$

$$\gamma = \frac{A}{C} = \frac{\{X\}}{[X]}$$

Στα αραιά διαλύματα έχουμε: $\gamma = f(I, Z)$

Στα πυκνά διαλύματα έχουμε: $\gamma = f(\text{φύση ιόντων})$

Έτσι, στα αραιά διαλύματα όπου $I < 0,1$ μπορούμε να υπολογίσουμε τα γ θεωρητικά. Το ίδιο δεν ισχύει για τα πυκνά διαλύματα όπου τα I πρέπει να καθοριστούν πειραματικά. Η σχέση μεταξύ της ιοντικής ισχύος και συντελεστών ενεργότητας δίνεται με βάση ορισμένες θεωρίες.

1.6.1 Θεωρία Debye - Huckel

Κατά αυτή τη θεωρία χρησιμοποιούνται νόμοι της ηλεκτροστατικής και θερμοδυναμικής και τα ιόντα θεωρούνται σαν ιοντικά σημεία σε κάποιο συνεχές μέσο καθορισμένης διηλεκτρικής σταθεράς. (Αραιά διαλύματα).

Με βάση αυτή τη θεωρία ο μέσος συντελεστής ενεργότητας ενός δυαδικού ηλεκτρολύτη (αποτελούμενο δηλ. από δυο ιόντα) με φορτία ιόντων Z_+ και Z_- δίνεται από τη σχέση:

$$-\log \gamma_{\pm} = A Z_+ Z_- (I)^{1/2}$$

όπου $A = 0,509$ για H_2O στους $25\text{ }^\circ\text{C}$

Για μεμονωμένα ιόντα η παραπάνω σχέση γίνεται :

$$-\log \gamma = A Z^2 (I)^{1/2}$$

1.6.2 Επέκταση θεωρία Debye - Huckel

Για διαλύματα με $I < 0,1$ η προηγούμενη σχέση γίνεται :

$$-\log \gamma_{\pm} = A Z_+ Z_- \frac{(I)^{1/2}}{1 + B\alpha(I)^{1/2}}$$

όπου $B = 0,328$ στους $25\text{ }^\circ\text{C}$

α = ενεργός ιοντική διάμετρος του ενυδατωμένου ιόντος, Angstrom (Πίνακας 1.10)

Πίνακας 1.10: Τιμές Παραμέτρου α

α_i	Ion
11	Th^{+4}, Sn^{+4}
9	$Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, H^+$
8	Mg^{+2}, Be^{+2}
6	$Ca^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Sn^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Li^+$
5	$Fe(CN)_6^{-4}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, S^{-2}, Pb^{+2}, CO_3^{-2}, SO_2^{-2}, MoO_4^{-2}$
4	$PO_4^{-3}, Fe(CN)_6^{-3}, Hg_2^{+2}, SO_4^{-2}, SeO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, HPO_4^{-2}, Na^+, HCO_3^-, H_2PO_4^-$
3	$OH^-, F^-, CNS^-, CNO^-, HS^-, ClO_4^-, K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$

(Hem, 1970)

1.6.3. Προσέγγιση Guntelberg

Για $I < 0,1$ και α άγνωστο η προσέγγιση $\alpha=3$ Angstrom δίνει $B\alpha \approx 1$ και έτσι έχουμε:

$$-\log \gamma_{\pm} = AZ_+ Z_- \frac{(I)^{1/2}}{1+(I)^{1/2}}$$

που είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη σχέση για διαλύματα διαφόρων ηλεκτρολυτών.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Για το νερό που προαναφέραμε θέλουμε να ελέγξουμε αν θα καθιζάνει στερεό θεικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4(s)$). Η ιοντική ισχύς υπολογίστηκε ίση με 0,046. Έτσι:

$$-\log \gamma_{Ca} = 0,509(+2)^2 \frac{(0,046)^{0,5}}{1+(0,046)^{0,5}} = 2,04 \frac{0,21}{1+0,21} = 0,0345$$

$$\gamma_{Ca} = 0,443$$

$$-\log \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,509(-2)^2 \frac{(0,046)^{0,5}}{1+(0,046)^{0,5}}$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0,443$$

Σημείωση: Βλέπουμε ότι στην περίπτωση δυαδικού ηλεκτρολύτη ($\text{CaSO}_4(s)$) οι συντελεστές ενεργότητας ανιόντος και κατιόντος είναι ίσοι.

Το γινόμενο διαλυτότητας του $\text{CaSO}_4(s)$ είναι:

$$K_{SO} = \{Ca^{++}\} \{SO_4^{--}\} = \gamma_{Ca^{++}} [Ca^{++}] \gamma_{SO_4^{--}} [SO_4^{--}]$$

$$\text{ή } 10^{-4,62} = ? = (0,443) (10^{-3}) (0,443) (10^{-2})$$

$$\text{ή } 10^{-4,62} > 10^{-5,71}$$

Άρα $\text{CaSO}_4(s)$ δεν καθιζάνει

2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εξετάσαμε, ήδη, ορισμένους τρόπους προσομοίωσης υδατικών χημικών συστημάτων δηλ. εξιδανικευμένων τμημάτων της υδρόσφαιρας. Για παράδειγμα παρουσιάσαμε ένα γενικευμένο μοντέλο που περιέχει τρεις φάσεις (αέρια υδατική και στερεά) σε ισορροπία μεταξύ τους. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας γίνεται εδώ για ορισμένα σχετικά απλά συστήματα μιας φάσης (της υδατικής). Σε επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται ανάλογες προσομοιώσεις συστημάτων δύο φάσεων εμπλέκοντας τη δημιουργία συμπλοκών καθώς και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Γενικά, η προσομοίωση ενός φυσικού νερού ξεκινά με τον καθορισμό αναλόγου νοητικού προτύπου που περιέχει, αν όχι όλες, τις σπουδαιότερες παραμέτρους του πραγματικού συστήματος. Πρόσθετα, καθορίζονται τα όρια του συστήματος και οι φάσεις που εμπλέκονται στη λειτουργία του. Η έμφαση βέβαια, δίνεται στην υδατική φάση και ιδιαίτερα στις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη φάση αυτή καθώς και στη μεταφορά μάζας μέσω των δημιουργούμενων διεπιφανειών μεταξύ φάσεων.

Ένα βασικό πρόβλημα που συνήθως χρειάζεται επίλυση αφορά το καθορισμό της σύστασης ενός υδατικού διαλύματος. Για παράδειγμα, έστω ότι δημιουργούμε ένα υδατικό διάλυμα με τη προσθήκη ενός οξέως σε νερό. Το βασικό ερώτημα σε αυτή τη περίπτωση είναι: Ποια είναι η σύσταση του δημιουργούμενου διαλύματος; Το οξύ εισερχόμενο στο νερό θα αντιδράσει μαζί του και θα δημιουργήσει ιόντα και ρίζες όπως κάθε ηλεκτρολύτης. Η συγκέντρωση αυτών των χημικών ειδών (chemical species) μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά χρησιμοποιώντας την αρχή της χημικής ισορροπίας.

Αν, δηλαδή, ξέρουμε ή μπορούμε να υποθέσουμε ότι το υδατικό αυτό διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία, τότε μπορούμε να καταστρώσουμε τη μαθηματική επίλυση του προβλήματος χρησιμοποιώντας τις μαθηματικές εξισώσεις που εκφράζουν τη χημική ισορροπία μεταξύ των χημικών ειδών του διαλύματος. Γενικά, η υπόθεση ύπαρξης χημικής ισορροπίας σε ένα υδατικό διάλυμα που εμπλέκει αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων (κατιόντων υδρογόνου) είναι αρκετά καλή αφού οι αντιδράσεις αυτές είναι σχετικά γρήγορες.

Μετά τον καθορισμό του υδατικού συστήματος ως προς τις φάσεις του και τα όρια του, είναι απαραίτητο να καθοριστούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υδατική φάση. Με τον τρόπο αυτό καθορίζονται τα χημικά είδη των οποίων θέλουμε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις. Προβλήματα αυτού του είδους λύνονται βρίσκοντας κατάλληλες μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν το σύστημα χημικά. Αν οι άγνωστες συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα είναι N τότε πρέπει να βρεθούν ισάριθμες μαθηματικές εξισώσεις (δηλ. N σχέσεις) που

συσχετίζουν τις άγνωστες συγκεντρώσεις για την επίλυση του προβλήματος. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα σύστημα N αλγεβρικών εξισώσεων με N αγνώστους που επιλύεται καθορίζοντας έτσι τις ζητούμενες άγνωστες συγκεντρώσεις των υπάρχοντων χημικών ειδών. Οι παραπάνω εξισώσεις πρέπει βέβαια να είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους για να υπάρχει λύση στο αλγεβρικό σύστημα που συγκροτούν.

Η μέθοδος υπολογισμού της σύστασης υδατικών διαλυμάτων μπορεί να γίνει αναλυτικά με βάση τις εξισώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω ή γραφικά με κατάλληλα διαγράμματα. Οι παράγραφοι που ακολουθούν περιγράφουν τις δύο αυτές μεθόδους.

2.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.

Στη περίπτωση αναλυτικής λύσης, τα βήματα που ακολουθούνται είναι:

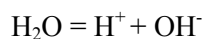
1. Καθορισμός των εμπλεκόμενων χημικών ειδών.
2. Καθορισμός μαθηματικών εξισώσεων επίλυσης.
 - 2.1 Εξισώσεις χημικής ισορροπίας.
 - 2.2 Εξισώσεις ισοζυγίου μάζας.
 - 2.3 Εξισώσεις ισοζυγίου φορτίου.
 - 2.4 Εξισώσεις ισοζυγίου πρωτονίων.
3. Καθορισμός συστήματος εξισώσεων για επίλυση.

Οι παράγραφοι που ακολουθούν περιγράφουν τα επιμέρους αυτά βήματα παρέχοντας λεπτομέρειες και παραδείγματα για καλύτερη κατανόηση της μεθοδολογίας επίλυσης. Τα παραδείγματα που χρησιμοποιούνται εδώ αφορούν απλά υδατικά συστήματα. Πιο πολύπλοκα συστήματα θα εξεταστούν σε κεφάλαια που ακολουθούν. Σε όλες τις περιπτώσεις η εξέταση γίνεται με βάση την υδατική φάση και την υπόθεση ότι έχει επέλθει χημική ισορροπία μεταξύ εμπλεκόμενων χημικών ειδών και ότι δεν υπάρχει μεταφορά μάζας χημικών ειδών από και προς την υδατική φάση.

1. Καθορισμός χημικών ειδών

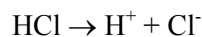
Τα χημικά είδη που περιέχει το διάλυμα καθορίζονται με βάση τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ του νερού και των ενώσεων που προστίθενται σε αυτό για τη δημιουργία υδατικού διαλύματος. Ο αριθμός

των χημικών ειδών καθορίζει τον αριθμό των μαθηματικών εξισώσεων που πρέπει να βρεθούν για την επίλυση του προβλήματος. Σε όλα τα συστήματα που περιγράφονται παρακάτω εμπλέκεται η αντίδραση διάστασης του νερού παρέχονται τα ανάλογα χημικά είδη, δηλ.



ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό Διάλυμα Υδροχλωρίου, M moles / liter

Εκτός των χημικών ειδών που προέρχονται από την διάσταση του νερού σύμφωνα με τη παραπάνω αντίδραση, το υδροχλωρικό οξύ (HCl) σαν ισχυρό οξύ (μεγάλη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης διάστασης του) διίσταται πλήρως με τη μη αμφίδρομη αντίδραση:



Για το λόγο αυτό δεν υπάρχει αδιάστατο σε υδατικά διαλύματα. Το ίδιο ισχύει για ισχυρές βάσεις όπως θα εξηγηθεί σε επόμενο κεφάλαιο που εξετάζει σε μεγαλύτερη έκταση τη χημική ισορροπία οξέων και βάσεων. Έτσι, το υδατικό αυτό διάλυμα θα περιέχει εκτός των ιόντων του νερού και χλωροανιόντα.

Χημικά Είδη: H^+ , OH^- , Cl^-

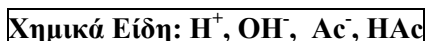
Συνολικά, λοιπόν, στο διάλυμα υπάρχουν τρία (3) χημικά είδη και, άρα, χρειάζονται τρεις (3) εξισώσεις για τον καθορισμό των συγκεντρώσεων αυτών των χημικών ειδών.

ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, M moles/liter

Το οξικό οξύ (CH_3COOH) που συμβολίζεται εδώ περιγραμματικά σαν HAc είναι ασθενές οξύ και δεν διίσταται πλήρως αλλά δημιουργεί μια ισορροπία σε υδατικό διάλυμα που περιγράφεται από τη χημική αντίδραση:



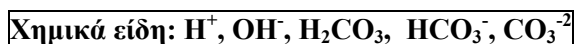
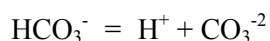
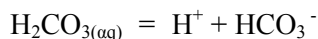
Για το λόγο αυτό το υδατικό διάλυμα θα περιέχει και το αδιάστατο μόριο του οξικού οξέως σαν χημικό είδος.



Σε αυτή τη περίπτωση αυτή έχουμε τέσσερα (4) χημικά είδη και, άρα, χρειαζόμαστε τέσσερις (4) μαθηματικές εξισώσεις που η επίλυση τους σαν σύστημα θα μας δώσει τις συγκεντρώσεις των χημικών αυτών ειδών στο διάλυμα.

ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικό Οξύ, M moles/liter

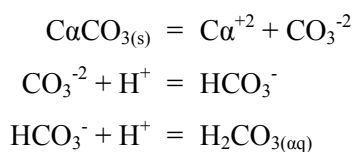
Οξέα με περισσότερα από ένα πρωτόνια (H^+) όπως είναι το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3) καλούνται πολυπρωτικά, (διπρωτικά, τριπρωτικά κτλ.) ανάλογα με το πόσα πρωτόνια (υδρογονοκατιόντα) έχουν. Τα πολυπρωτικά οξέα δημιουργούν χημικές ισορροπίες με όλες τις πρωτονικές τους μορφές. Έτσι στην περίπτωση του ανθρακικού οξέως έχουμε τις ακόλουθες αντιδράσεις διάστασης του οξέως.



Στην περίπτωση αυτή τα χημικά είδη είναι (5) και άρα χρειάζονται πέντε (5) εξισώσεις για να καθορίσουμε τις συγκεντρώσεις των χημικών αυτών ειδών.

ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Ασβεστίου, M moles /liter

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι στερεό ($\text{CaCO}_{3(\text{s})}$) δηλ. το σύστημα έχει δύο φάσεις την υδατική και τη στερεά. Η αντιμετώπιση τέτοιου είδους προβλημάτων γίνεται με την υπόθεση ότι έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ φάσεων και ότι μετά την ισορροπία αυτή υπάρχει ακόμα στερεά φάση (δηλ. δεν έχει διαλυθεί όλο το ανθρακικό ασβέστιο). Περισσότερες λεπτομέρειες για τέτοια συστήματα νερού - στερεού θα εξετάσουμε σε επόμενο κεφάλαιο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υδατική φάση είναι:



Σε πολλές περιπτώσεις δημιουργούνται πρόσθετα χημικά είδη όπως $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ κ.α., που καλούνται σύμπλοκα (complexes) και πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς. Ένας τρόπος για να διερευνηθεί το ποια σύμπλοκα είναι δυνατό να υπάρχουν σε ένα υδατικό διάλυμα είναι η αναδρομή σε δημοσιευμένους πίνακες σταθερών ισορροπίας διαφόρων χημικών ειδών. Αν υπάρχουν τέτοιες σταθερές ισορροπίας τότε τα χημικά είδη συμπεριλαμβάνονται.

Χημικά είδη: H^+ , OH^- , Ca^{+2} , CO_3^{-2} , HCO_3^- , $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$

Στα παραπάνω χημικά είδη για το σύστημα αυτό, έχει βέβαια συμπεριληφθεί το αδιάστατο μόριο του ανθρακικού οξέως που συμβολίζεται σαν αq(eous) (υδατικό ή ενυδατωμένο). Σε αυτή την περίπτωση έχουμε έξι (6) χημικά είδη και άρα, χρειαζόμαστε έξι (6) μαθηματικές εξισώσεις για να καθορίσουμε τη σύσταση του διαλύματος.

2. Καθορισμός Μαθηματικών Εξισώσεων Επίλυσης

Οι μαθηματικές εξισώσεις επίλυσης περιλαμβάνουν εξισώσεις χημικής ισορροπίας, ισοζυγίου μάζας, ισοζυγίου φορτίου και ισοζυγίου πρωτονίων. Οι παράγραφοι που ακολουθούν παρουσιάζουν αυτές τις εξισώσεις για τα συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

2.1 Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας

Με βάση τις αναμενόμενες χημικές αντιδράσεις και τα χημικά είδη που έχουν καθοριστεί, εκλέγονται εξισώσεις που συσχετίζουν τα χημικά αυτά είδη με ανάλογες σταθερές χημικής ισορροπίας. Επειδή εδώ γίνεται αναφορά σε υδατικά διαλύματα, στις εξισώσεις πρέπει να συμπεριλαμβάνεται πάντα η εξίσωση που εκφράζει το ιοντικό γινόμενο του νερού ($[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = K_w$). Τα παρακάτω παραδείγματα αναφέρονται στα υδατικά διαλύματα που αναφέρθηκαν στη προηγούμενη περίπτωση καθορισμού των χημικών ειδών σε συγκεκριμένα διαλύματα.

Πρέπει να τονιστεί εδώ ότι στις εξισώσεις χημικής ισορροπίας χρησιμοποιούμε τις ενεργότητες και όχι τις συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών. Στις περισσότερες περιπτώσεις φυσικών νερών και υδατικών αποβλήτων, η συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων χημικών ειδών είναι αρκετά χαμηλή (μικρή τιμή ιοντικής ισχύος) δίνοντας συντελεστές ενεργότητας πολύ κοντά στη μονάδα. Για το λόγο αυτό, οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν με τις συγκεντρώσεις. Εξαιρέση αποτελούν τα θαλασσινά νερά και ορισμένα υδατικά απόβλητα μεγάλης συνολικής συγκέντρωσης διαλυμένων χημικών ειδών για τα οποία πρέπει να χρησιμοποιούνται ενεργότητες και συντελεστές ενεργότητας.

Για λόγους απλούστευσης, σε όλα τα παραδείγματα που ακολουθούν υποθέτουμε ότι έχουμε αραιά υδατικά διαλύματα και, έτσι, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συγκεντρώσεις στις εξισώσεις χημικής ισορροπίας.

ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό Διάλυμα Υδρογλωρίου, M moles / liter

Για το σύστημα αυτό έχουμε μία (1) μόνο εξίσωση χημικής ισορροπίας δηλ. αυτή που παριστάνει τη διάσταση του νερού (ιοντικό γινόμενο νερού).



Η αντίδραση $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ δεν είναι αμφίδρομη και, γι' αυτό το λόγο, δεν συμπεριλαμβάνεται σαν αντίστοιχη εξίσωση ισορροπίας.

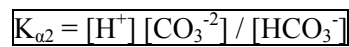
ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, M moles / liter

Στο σύστημα αυτό έχουμε δύο (2) εξισώσεις χημικής ισορροπίας δηλ. αυτή που εκφράζει τη διάσταση του νερού και αυτή που δίνει τη διάσταση του οξικού οξέως.



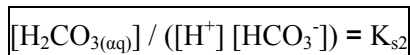
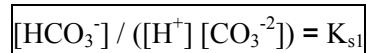
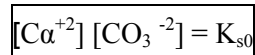
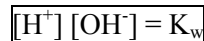
ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Οξέως, M moles / liter

Για το σύστημα αυτό έχουμε την εξίσωση χημικής ισορροπίας του νερού και τις δύο (2) εξισώσεις που εκφράζουν μαθηματικά τις ισορροπίες των χημικών ειδών που δημιουργούνται από τη διάλυση του ανθρακικού οξέως στο νερό.



ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Ασβεστίου, M moles / liter

Στην περίπτωση αυτή έχουμε εξισώσεις χημικής ισορροπίας για το νερό, το ανθρακικό ασβέστιο και τα είδη που αυτό δημιουργεί διαλυόμενο στο νερό.



2.2 Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας (Mass Balance)

Με βάση την αρχή διατήρησης της μάζας μπορούμε να καταμετρήσουμε όλα τα χημικά είδη που βρίσκονται σε ένα διάλυμα όταν γνωρίζουμε την ολική μάζα των ειδών αυτών. Σε αντίθεση με όσα ελέγχθηκαν προηγουμένα για τις εξισώσεις χημικής ισορροπίας, όπου επιβάλλεται η χρήση ενεργοτήτων και όχι συγκεντρώσεων, οι εξισώσεις ισοζυγίου μάζας απαιτούν τη χρήση

συγκεντρώσεων και όχι ενεργοτήτων αφού αναφερόμαστε σε πραγματικές και όχι «ενεργές» μάζες χημικών ειδών.

ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό Διάλυμα Υδροχλωρίου, M moles / liter

Για το σύστημα αυτό το ισοζύγιο μάζας γίνεται για τα ιόντα του χλωρίου αφού το υδροχλωρικό οξύ σαν ισχυρό οξύ δίδεται πλήρως.

$$[\text{Cl}^-] = M$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, M moles / liter

Αφού το οξικό οξύ είναι ασθενές οξύ στο διάλυμα θα υπάρχει σε δύο μορφές: αδιάστατο μόριο και οξικό ανιόν. Έτσι, το ισοζύγιο μάζας πρέπει να γίνει στα χημικά είδη που περιέχουν οξικά ανιόντα.

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = M$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Οξέως, M moles / liter

Στο σύστημα αυτό το ισοζύγιο μάζας γίνεται για όλα τα χημικά είδη που περιέχουν την ανθρακική ρίζα.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3_{(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = M$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Ασβεστίου, M moles / liter

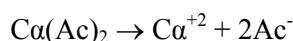
Για το σύστημα αυτό μπορούμε να δώσουμε δύο (2) εξισώσεις ισοζυγίου μάζας: μία για τα είδη που περιέχουν την ανθρακική ρίζα και μια για τα κατιόντα ασβεστίου.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3_{(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = M$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = M$$

Οι εξισώσεις ισοζυγίου μάζας βγαίνουν από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, π.χ. για την αντίδραση: $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$, έχουμε ότι 1 mole οξικού οξέως (HAc) αντιστοιχεί σε ένα mole οξικού ανιόντος (Ac^-). Αφού το διάλυμα περιέχει συνολικά M moles οξικού οξέως το οποίο δίσταται για να δώσει το οξικό ανιόν, το σύνολο των συγκεντρώσεων αδιάστατου οξικού οξέως και οξικών ανιόντων πρέπει να είναι ίσο με τη συνολική μάζα (moles) M που προστέθηκε στο διάλυμα.

Αν φτιάχναμε ένα διάλυμα προσθέτοντας σε ένα λίτρο νερό M moles οξικού ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{Ac})_2$) η αντίστοιχη αντίδραση διάστασης των μορίων του οξικού ασβεστίου θα ήταν:



Σε αυτήν τη περίπτωση, το 1 mole οξικού ασβεστίου όταν δίσταται μέσα στο υδατικό διάλυμα δίνει 2 moles οξικών ανιόντων που με τη σειρά τους θα αντιδράσουν με τα μόρια του νερού για να δώσουν οξικό οξύ (HAc) και για αυτό το λόγο σαν εξίσωση ισοζυγίου μάζας έχουμε:

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 2M$$

Δηλαδή, το άθροισμα της συγκέντρωσης του οξικού οξέως και των οξικών ανιόντων που παράγονται όταν προστίθενται M moles οξικού ασβεστίου σε ένα λίτρο νερού είναι διπλάσιο της μάζας του οξικού ασβεστίου που προστέθηκε.

2.3 Εξισώσεις Ισοζυγίου Φορτίου (Charge Balance)

Με βάση την αρχή ηλεκτροουδετερότητας των υδατικών διαλυμάτων (δηλ. ότι είναι ηλεκτρικά ουδέτερα), οι συγκεντρώσεις των αρνητικών φορτίων των ανιόντων πρέπει να είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις των θετικών φορτίων των κατιόντων. Αν ένα ανιόν ή ένα κατιόν έχει περισσότερα του ενός φορτίου, η εξίσωση ισοζυγίου φορτίων πρέπει να λαμβάνει αυτό το γεγονός υπόψη της. Τα παρακάτω παραδείγματα αφορούν τα συστήματα που προαναφέρθηκαν.

ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου, M moles /liter

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, M moles/liter

Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του οξικού οξέως ([HAc]) δεν συμπεριλαμβάνεται αφού το οξικό οξύ είναι μόριο και όχι ιόν και δεν έχει ηλεκτρικό φορτίο.

$$[H^+] = [OH^-] + [Ac^-]$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Οξέως M moles /liter

Επειδή το ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}) έχει δύο αρνητικά φορτία η συγκέντρωση του πολλαπλασιάζεται επί 2 στην εξίσωση ισοζυγίου φορτίων.

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Ασβεστίου, M moles/ liter

$$[H^+] + 2[Ca^{+2}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Τα παραπάνω παραδείγματα εξισώσεων ισοζυγίου φορτίων δείχνουν ότι οι εξισώσεις αυτές είναι δυνατόν να γραφούν αμέσως μετά τον καθορισμό των χημικών ειδών που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα εφ' όσον είναι γνωστά τα φορτία των δημιουργούμενων ιόντων.

2.4 Εξισώσεις Ισοζυγίου Πρωτονίων (Proton Balance)

Η εξίσωση ισοζυγίου πρωτονίων καλείται πρωτονική συνθήκη (proton condition), αφορά τη μάζα των πρωτονίων και έχει εφαρμογή μόνο σε αντιδράσεις όπου υπάρχει μεταφορά πρωτονίων όπως είναι οι αντιδράσεις που γίνονται σε υδατικά διαλύματα. Η εξίσωση αυτή δεν είναι ανεξάρτητη από τις προηγούμενες εξισώσεις ισοζυγίου μάζας και φορτίων και συνήθως είναι ένας συνδυασμός τους. Η τεχνική που ακολουθείται για την εύρεση εξισώσεων ισοζυγίου πρωτονίων στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν ασθενή οξέα ή βάσεις ή άλατα τους συνίσταται στον καθορισμό των καλούμενων χημικών ειδών μηδενικής πρωτονικής στάθμης.

Σαν χημικά είδη μηδενικής πρωτονικής στάθμης (ΧΕΜΠΣ) (chemical species of zero proton level) θεωρούμε εκείνα τα χημικά είδη που χρησιμοποιούμε για να φτιάξουμε ένα υδατικό διάλυμα. Φυσικά, αφού μιλάμε για υδατικά διαλύματα, το νερό θα αποτελεί πάντα ένα τέτοιο ΧΕΜΠΣ. Στην περίπτωση προσθήκης ασθενούς οξέως ή βάσης, αυτά τα είδη είναι επίσης ΧΕΜΠΣ. Στην περίπτωση προσθήκης αλάτων ασθενών οξέων ή βάσεων, τα ΧΕΜΠΣ αποτελούνται από τα αντίστοιχα ανιόντα ή κατιόντα του προστιθέμενου οξέως ή βάσης αντίστοιχα.

Αφού καθοριστούν τα ΧΕΜΠΣ, εξετάζεται κατά πόσον αυτά θα αντιδράσουν μέσα στο υδατικό διάλυμα, για να δημιουργήσουμε άλλα είδη, είτε με προσθήκη είτε με αφαίρεση πρωτονίων. Στην περίπτωση προσθήκης πρωτονίων, καταλήγουμε σε χημικά είδη πλεονάσματος πρωτονίων, ενώ στην αντίθετη περίπτωση (δηλ. αφαίρεσης πρωτονίων) καταλήγουμε σε χημικά είδη ελλείμματος πρωτονίων. Το πλεόνασμα ή έλλειμμα πρωτονίων αναφέρεται πάντα σε σχέση με τα ΧΕΜΠΣ.

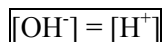
Ο καθορισμός των ΧΕΜΠΣ και των αντιστοιχών ειδών με πλεόνασμα ή έλλειμμα πρωτονίων χρησιμοποιείται για να γραφτεί η εξίσωση του ισοζυγίου πρωτονίων με βάση την αρχή ότι σε ένα υδατικό διάλυμα πρέπει να υφίσταται ένα ισοζύγιο (ισότητα) μεταξύ των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών που πήραν πρωτόνια αναφορικά πάντα με τα ΧΕΜΠΣ και εκείνων που έχασαν. Με άλλα λόγια, πρέπει να υφίσταται μια διατήρηση της μάζας των πρωτονίων. Τα παρακάτω παραδείγματα δείχνουν πως ακολουθείται η τεχνική καθορισμού εξισώσεων ισοζυγίου πρωτονίων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

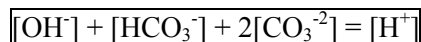
Ενώσεις Προσθήκης	Έλλειμμα Πρωτονίων		ΧΕΜΠΣ	Πλεόνασμα Πρωτονίων		
	-2	-1	0	+1	+2	+3
H ₂ O		OH ⁻	H ₂ O	H ⁺		
H ₂ O H ₂ CO ₃	CO ₃ ⁻²	OH ⁻ HCO ₃ ⁻	H ₂ O H ₂ CO ₃	H ⁺		
H ₂ O CaCO ₃		OH ⁻	H ₂ O CO ₃ ⁻²	H ⁺ HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃	
H ₂ O NH ₄ Cl		OH ⁻ NH ₃	H ₂ O NH ₄ ⁺	H ⁺		
H ₂ O (NH ₄) ₃ PO ₄		OH ⁻ NH ₃	H ₂ O PO ₄ ⁻³ NH ₄ ⁺	H ⁺ HPO ₄ ⁻²	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄

Με βάση τον παραπάνω πίνακα είναι δυνατό να γραφούν εξισώσεις ισοζυγίου πρωτονίων για διάφορα υδατικά διαλύματα π.χ.

(1) Για σκέτο νερό:



(2) Νερό και ανθρακικό οξύ (H_2CO_3):



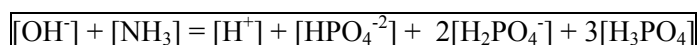
(3) Νερό και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3):



(4) Νερό και χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl):



(5) Νερό και φωσφορικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$):



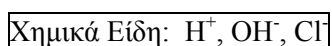
Στα υδατικά διαλύματα εισέρχεται πάντα το ισοζύγιο πρωτονίων του νερού. Ακόμα όπως φαίνεται στα παραπάνω παραδείγματα, η συγκέντρωση κάθε χημικού είδους που παίρνει ή δίνει πρωτόνια πολλαπλασιάζεται επί τον αριθμό των πρωτονίων που μεταφέρονται από την μηδενική θέση στη θέση πλεονάσματος ή ελλείμματος πρωτονίων. Τα ισοζύγια πρωτονίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στις γραφικές μεθόδους υπολογισμού χημικής ισορροπίας όπως θα εξηγηθεί αργότερα.

3. Καθορισμός Συστήματος Εξισώσεων και Επίλυση

Με βάση τα προηγούμενα βήματα εξάγονται N εξισώσεις για N άγνωστες συγκεντρώσεις που αποτελούν το σύστημα επίλυσης του δεδομένου υδατικού διαλύματος. Προσοχή απαιτείται στην επιλογή μεταξύ εξισώσεων που δίνουν τα ισοζύγια μάζας, φορτίων και πρωτονίων γιατί όπως προαναφέρθηκε οι τρεις αυτές εξισώσεις δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Συνήθως επιλέγεται η εξίσωση ισοζυγίου μάζας και μια από τις άλλες δύο δηλ. είτε η εξίσωση ισοζυγίου φορτίων ή αυτή του ισοζυγίου των πρωτονίων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

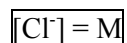
ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό Διάλυμα Υδροχλωρίου, M moles / liter



Εξίσωση Χημικής Ισορροπίας:



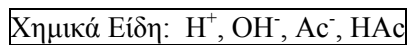
Εξίσωση Ισοζυγίου Μάζας:



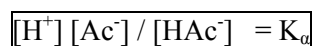
Εξίσωση Ισοζυγίου Φορτίων:



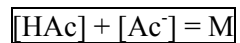
ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, M moles / liter



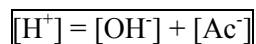
Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας:



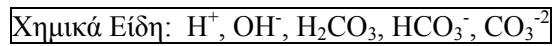
Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας:



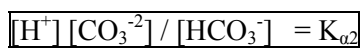
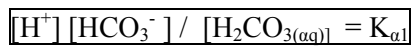
Εξίσωση Ισοζυγίου Φορτίων:



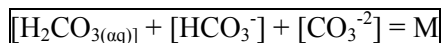
ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Οξέως, M moles / liter



Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας:



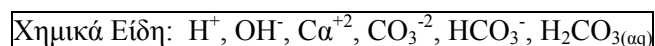
Εξίσωση Ισοζυγίου Μάζας:



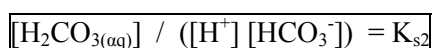
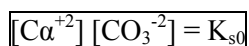
Εξίσωση Ισοζυγίου Φορτίων:



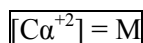
ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Ανθρακικού Ασβεστίου, M moles/liter



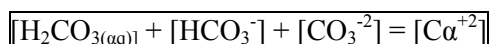
Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας:



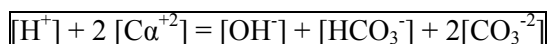
Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας



Οι παραπάνω δύο εξισώσεις ισοζυγίου μάζας δεν μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους αφού περιέχουν και οι δύο τον όρο M. Για αυτό το λόγο συνενώνονται σε μια εξίσωση που είναι:



Εξίσωση Ισοζυγίου Φορτίων:



Όπως φαίνεται από τα παραπάνω παραδείγματα, ακόμα και απλά συστήματα απαιτούν αρκετά εκτενείς και πολύπλοκες εξισώσεις για την επίλυση τους. Η μαθηματική πολυπλοκότητα τους μπορεί να μετριαστεί κάνοντας ορισμένες υποθέσεις και προσεγγίσεις που όμως απαιτούν κάποια οξυδέρκεια στη χημεία. Η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών σαφώς μετριάξει το χρόνο επίλυσης προϋποθέτει όμως την ύπαρξη ανάλογων προγραμμάτων.

Παρά την ευκολία που μπορεί να παρέχουν οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι γραφικές μέθοδοι που περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο διευκολύνουν κατά πολύ την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων και πρόσθετα, προσφέρουν μια βαθύτερη κατανόηση της λειτουργίας των υδατικών χημικών συστημάτων.

Το παράδειγμα που ακολουθεί δίνει τη μεθοδολογία που ακολουθούμε για την επίλυση προβλημάτων εύρεσης σύστασης με αναλυτική μέθοδο.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ: Να βρεθεί η σύσταση υδατικού διαλύματος που περιέχει M moles/liter ενός ασθενούς οξέως HA.

1. Χημικά Είδη: H^+ , OH^- , HA, A^-

2. Χημικές Ισορροπίες:

$$[H^+] [OH^-] = K_w \quad (1)$$

$$[H^+] [A^-] = K_a [HA] \quad (2)$$

3. Ισοζύγιο Μάζας:

$$[HA] + [A^-] = M \quad (3)$$

4. Ισοζύγιο Φορτίων:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (4)$$

Από την εξίσωση (2) έχουμε:

$$[HA] = [H^+] [A^-] / K_a \quad (2a)$$

Από την εξίσωση (3) έχουμε:

$$[A^-] = M - [HA] \quad (3a)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2a) και (3a) έχουμε:

$$[A^-] = MK_a / (K_a + [H^+]) \quad (5)$$

Ανακατατάσσοντας την εξίσωση (1) έχουμε:

$$[OH^-] = K_w / [H^+] \quad (1a)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (5) και (1a) στην (4) και ανακατατάσσοντας, παίρνουμε την τελική εξίσωση για την συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (MK_a + K_w) [H^+] - K_aK_w = 0$$

Επιλύοντας την τρίτοβάθμια εξίσωση ως προς $[H^+]$ βρίσκουμε τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων. Αντικαθιστούμε την τιμή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων στην εξίσωση (1) και βρίσκουμε την τιμή της συγκέντρωσης των ανιόντων υδροξυλίου ($[OH^-]$). Στη συνέχεια αντικαθιστούμε τις τιμές των $[H^+]$ και $[OH^-]$ στην εξίσωση (4) και βρίσκουμε την τιμή της $[A^-]$. Τέλος, αντικαθιστούμε την τιμή της $[A^-]$ στην εξίσωση (3) και βρίσκουμε την τιμή της $[HA]$.

Η παραπάνω τρίτοβάθμια χημική εξίσωση μπορεί να λυθεί αναλυτικά ή με δοκιμές. Στη τελευταία περίπτωση υποθέτουμε μια τιμή της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων, $[H^+]$, την

αντικαθιστούμε στην εξίσωση και βλέπουμε αν η εξίσωση ισχύει. Οι δοκιμαστικές τιμές της $[H^+]$ πρέπει βέβαια να βρίσκονται στην περιοχή $0 < pH < 7$ αφού η προσθήκη οξέως θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία όξινου διαλύματος. Ας σημειωθεί εδώ ότι για τη λύση τέτοιων εξισώσεων είναι σκόπιμη η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών είτε μόνο για τις σχετικές πράξεις είτε για χρήση προγραμμάτων επίλυσης εξισώσεων ανωτέρου βαθμού.

2.2 ΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Λύσεις προβλημάτων χημικής ισορροπίας είναι δυνατό να επιτευχθούν γραφικά με τα καλούμενα διαγράμματα $pC - pH$. Τέτοιου είδους λύσεις είναι προσεγγιστικές αλλά τις περισσότερες φορές δεν υπερβαίνουν ένα σφάλμα 5% που θεωρείται ικανοποιητικό για τέτοιου είδους προβλήματα. Εκτός της ιδιότητας τους να επιλύουν προβλήματα χημικής ισορροπίας, τα διαγράμματα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την κατανόηση της λειτουργίας χημικών συστημάτων και πώς αυτά μεταβάλλονται κάτω από ορισμένες συνθήκες όπου προστίθενται διάφορα χημικά, αλλάζουν ορισμένες συγκεντρώσεις, κ.τ.λ.

Η σχεδίαση και ο τρόπος χρήσης των διαγραμμάτων αυτών θα δοθεί εδώ για τη περίπτωση χημικού συστήματος που αποτελείται στη πρώτη περίπτωση από ένα ασθενές, μονοπρωτικό οξύ και στη δεύτερη από ένα ασθενές διπρωτικό οξύ.

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ I: Ασθενές Μονοπρωτικό Οξύ

Παράδειγμα: Ασθενές μονοπρωτικό οξύ, HA, με σταθερά χημικής ισορροπίας, K_a και συγκέντρωση M moles /liter διαλύματος

Χημικά είδη H^+ , OH^- , HA, A^-

Για να βρεθούν οι συγκεντρώσεις των παραπάνω χημικών ειδών στο διάλυμα, θα εκφραστούν πρώτα σαν συναρτήσεις του pH. Οι συναρτήσεις αυτές θα σχεδιαστούν κατόπιν γραφικά στο διάγραμμα $pC - pH$ λαμβάνοντας σαν pC την ακόλουθη σχέση σε αναλογία με τη σχέση που εκφράζει το pH:

$$pC = -\log [C]$$

όπου: [C] συμβολίζει την εκάστοτε άγνωστη συγκέντρωση δηλ. [HA] η συγκέντρωση του αδιάστατου οξέως, [A⁻] η συγκέντρωση του ανιόντος του οξέως, κ.τ.λ. Κατά αναλογία pHA, pA⁻, pOH⁻, κ.λ.π.

α. Σχεδίαση των αξόνων του διαγράμματος.

Σε χαρτί σχεδίασης (μιλλιμετρέ) σχεδιάζονται πρώτα οι άξονες του διαγράμματος. Στον άξονα των χ τοποθετείται το pH με αρχή το 0 (στα αριστερά του διαγράμματος) και τέλος το 14 δεξιά. Για λόγους που θα γίνουν εμφανείς στην πορεία σχεδίασης του διαγράμματος, ο άξονας των χ τοποθετείται στη κορυφή του διαγράμματος. Ανάλογα στον άξονα των ψ τοποθετείται το pC με αρχή το 0 (στο πάνω μέρος του διαγράμματος) και τέλος το 14 (στο κάτω μέρος). Οι 14 διαβαθμίσεις και των δύο αξόνων σχεδιάζονται με την ίδια απόσταση (δηλ. όσο είναι μια μονάδα του pH είναι και μια μονάδα του pC). Η σχεδίαση αυτή των αξόνων δίνει και το όνομα στο διάγραμμα.

β. Σχεδίαση της γραμμής [H⁺]

Εδώ C = H⁺ άρα - log [C] = pH ή

$$pC_H = pH$$

Η γραμμή αυτή είναι ευθεία, περνάει από την αρχή του διαγράμματος (το σημείο 0,0) και έχει κλίση ίση με +1.

γ. Σχεδίαση της γραμμής [OH⁻]

Εδώ C = OH⁻ άρα

$$- \log[C] = -\log [OH^-] = pOH = pK_w - pH$$

όπου K_w είναι η σταθερά του ιοντικού γινομένου του νερού (pK_w = 14 στους 25°C) και

$$pH + pOH = pK_w.$$

Με βάση αυτά, η γραμμή για τα υδροξύλια είναι:

$$pC_{OH} = 14 - pH$$

Και αυτή η γραμμή είναι ευθεία, τέμνει τον άξονα pC στο σημείο pH = 0 και pC=14 και έχει κλίση -1.

Οι παραπάνω δύο ευθείες γραμμές τέμνονται στο σημείο pC = pH = 7 όπου pH=pOH.

δ. Σχεδίαση των γραμμών [HA] και [A⁻]

Πρώτα πρέπει να εκφραστούν τα [HA] και [A⁻] σαν συναρτήσεις του pH. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι σχέσεις που εκφράζουν τη χημική ισορροπία (X.I.) και το ισοζύγιο μάζας (I.M.) του χημικού συστήματος:



Αναδιοργανώνοντας τη σχέση της χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$[\text{A}^-] = K_a [\text{HA}] / [\text{H}^+]$$

Αναδιοργανώνοντας τη σχέση του ισοζυγίου μάζας έχουμε:

$$[\text{HA}] = M - [\text{A}^-]$$

Αντικαθιστώντας το [A⁻] στη προηγούμενη σχέση έχουμε:

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &= M - (K_a [\text{HA}] / [\text{H}^+]) \\ ([\text{HA}] [\text{H}^+] / [\text{H}^+]) + (K_a [\text{HA}] / [\text{H}^+]) &= M \\ [\text{HA}] ([\text{H}^+] + K_a) &= M [\text{H}^+] \\ \mathbf{[\text{HA}] = M [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a)} \end{aligned}$$

Η σχέση αυτή εκφράζει το [HA] σαν συνάρτηση του [H⁺].

Αντικαθιστώντας αυτή τη σχέση στην αναδιαρθρωμένη σχέση που εκφράζει τη χημική ισορροπία έχουμε:

$$\begin{aligned} [\text{A}^-] &= (K_a / [\text{H}^+]) (M [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a)) \\ \text{ή} \quad [\text{A}^-] &= \mathbf{(K_a M) / ([\text{H}^+] + K_a)} \end{aligned}$$

Έτσι έχουμε και μια σχέση που δίνει το [A⁻] σαν συνάρτηση του [H⁺].

Τις παραπάνω σχέσεις μετατρέπουμε με βάση το pC και έχουμε:

$$\mathbf{pC_{HA} = -\log (M [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a))}$$

και

$$\mathbf{pC_A = -\log (K_a M / ([\text{H}^+] + K_a))}$$

Για να σχεδιάσουμε τις γραμμές αυτές, εξετάζουμε τη συμπεριφορά τους σε διάφορες στρατηγικά επιλεγμένες περιοχές του pH.

Περιοχή I: pH << pK_a

Δηλ. εκεί που το pH είναι κατά πολύ μικρότερο του pK_a. Συνήθως 1 ως 2 τάξεις μεγέθους διαφορά είναι αρκετή. Σε αυτή τη περίπτωση K_a << [H⁺] και προσεγγιστικά μπορούμε να πούμε ότι

$$K_a + [H^+] \approx [H^+]$$

(δηλ. είναι σαν να λέμε ότι $1 + 100$ είναι περίπου 100). Με βάση τη προσέγγιση αυτή, στη περιοχή I έχουμε:

$$\begin{aligned} pC_{HA} &= -\log (M [H^+] / ([H^+] + K_a)) \\ &= -\log (M [H^+] / [H^+]) \\ &= -\log M \end{aligned}$$

$$\text{ή } pC_{HA} = pM$$

Αυτή είναι ευθεία γραμμή στο σημείο $pC = pM$ με κλίση 0 ($pC_{HA} = \text{σταθερό}$).

Αντίστοιχα, για το pC_A έχουμε:

$$\begin{aligned} pC_A &= -\log (K_a M / ([H^+] + K_a)) \\ &= -\log (K_a M / [H^+]) \\ &= -\log K_a - \log M - (-\log [H^+]) \end{aligned}$$

$$pC_A = pK_a + pM - pH$$

Αυτή είναι ευθεία γραμμή με κλίση -1 και τέμνουσα τον άξονα pC στο σημείο $pH = 0$ και $pC = pK_a + pM$.

Περιοχή II: $pH \gg pK_a$

Δηλ. εκεί που το pH είναι κατά πολύ μεγαλύτερο του pK_a . Σε αυτή τη περίπτωση $K_a \gg [H^+]$ και προσεγγιστικά μπορούμε να πούμε ότι

$$K_a + [H^+] \approx K_a$$

Με ανάλογες πράξεις όπως στη περιοχή I βρίσκουμε τις νέες γραμμές σε αυτή τη περιοχή που δίνονται από τις σχέσεις:

$$pC_{HA} = pM - pK_a + pH$$

$$pC_A = pM$$

Περιοχή III: $pK_a \approx pH$

Δηλ. εκεί όπου το K_a είναι περίπου ίσο με το $[H^+]$. Από τη σχέση χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$[H^+] [A^-] = K_a [HA]$$

$$\text{ή } [A^-] = [HA]$$

Και από τη σχέση ισοζυγίου μάζας έχουμε:

$$[HA] + [A^-] = M$$

$$\text{ή } [HA] = [A^-] = 0,5 M$$

Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό " p " για τη σχέση αυτή έχουμε:

$$pC_A = pC_{HA} = -\log (0,5 M) = -\log (0,5) - \log M$$

$$pC_A = pC_{HA} = 0,3 + pM$$

Δηλ. οι γραμμές του pA και του pHA τέμνονται μεταξύ τους σε ένα σημείο που δίνεται από τις συντεταγμένες:

$$pH = pK_a \text{ και } pC = 0,3 + pM$$

ΟΡΙΣΜΟΣ: Το σημείο που δίνεται από τις συντεταγμένες:

$$pH = pK_a \text{ και } pC = pM$$

καλείται σημείο συστήματος (ΣΣ) (system point) για το χημικό σύστημα υδατικού διαλύματος μονοπρωτικού οξέως.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι γραμμές που συμβολίζουν το pA και το pHA τέμνονται 0,3 λογαριθμικές μονάδες κάτω από το σημείο συστήματος στο διάγραμμα $pC - pH$.

Η όλη παραπάνω ανάλυση σχεδίασης του διαγράμματος δεν είναι αναγκαία κάθε φορά που πρέπει να σχεδιάσουμε ένα τέτοιο διάγραμμα. Απλά, δόθηκε εδώ για να εξηγήσει πως σχεδιάζονται αυτά τα διαγράμματα. Σε περιπτώσεις σχεδιασμού διαγραμμάτων για μονοπρωτικά οξέα (ή μονοϋδροξυλικές βάσεις) η μεθοδολογία σχεδίασης είναι η ακόλουθη:

Δεδομένα: K_a, M

Ζητούμενο: Διάγραμμα $pC-pH$

Βήματα:

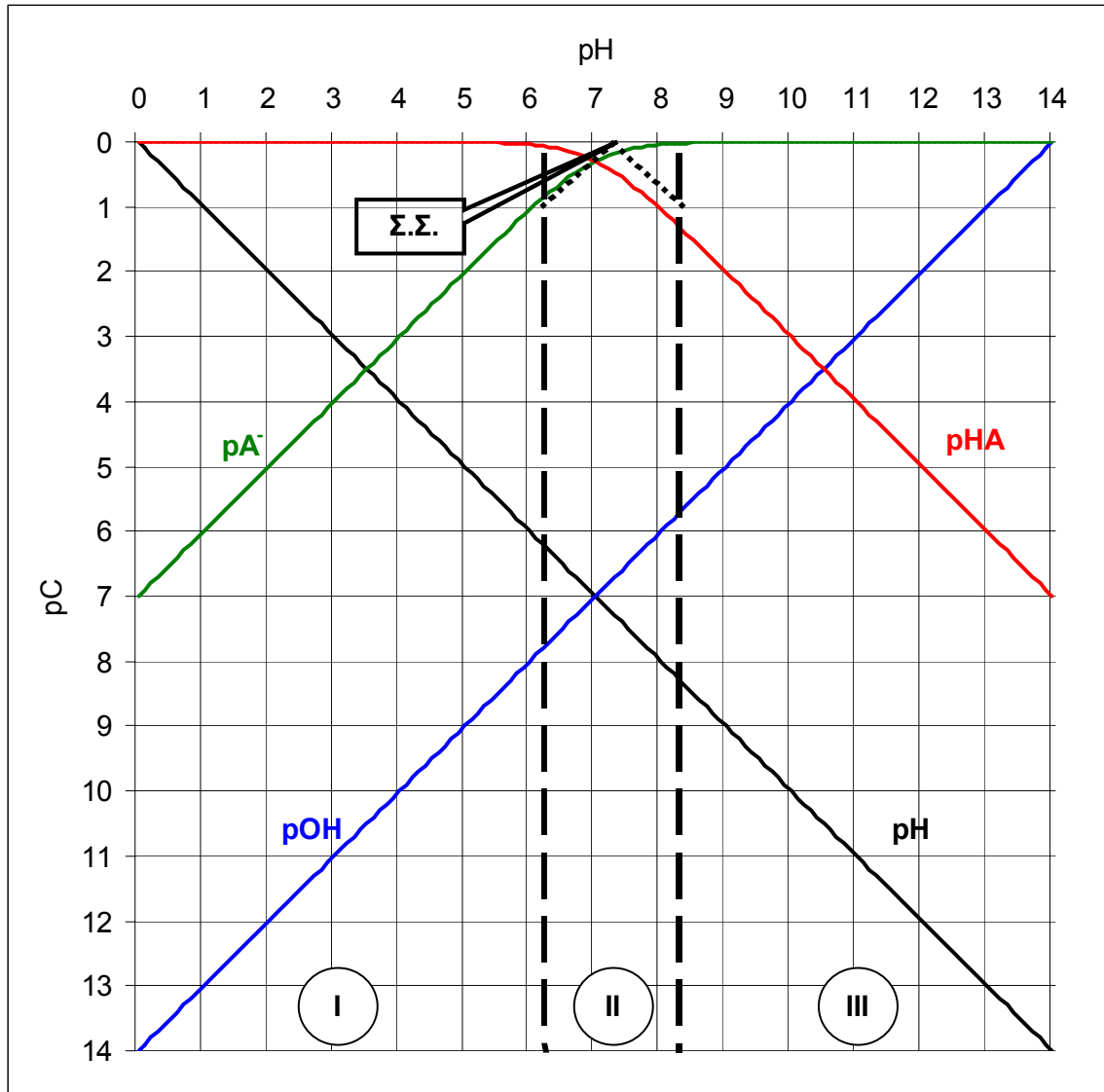
1. Σχεδίαση αξόνων και γραμμών pH και pOH (πάντα τα ίδια).
2. Τοποθέτηση του σημείου συστήματος στο $pH = pK_a$ και $pC = pM$

3. Σχεδίαση οριζόντιας γραμμής που περνά από το ΣΣ.
4. Σχεδίαση γραμμών με κλίσεις +1 και -1 που περνούν από το ΣΣ.
5. Τοποθέτηση σημείου 0,3 λογαριθμικές μονάδες κάτω από το ΣΣ.
6. Σύνδεση οριζόντιας γραμμής με τις κεκλιμένες γραμμές περνώντας από το σημείο του βήματος 5 με χρήση καμπυλόγραμμου.

Το σχήμα 2.1 παρουσιάζει ένα διάγραμμα pC - pH για μονοπρωτικά οξέα ή μονοϋδροξυλικές βάσεις. Για τη σχεδίαση του διαγράμματος αυτού θεωρήθηκε μια ολική συγκέντρωση $M = 1$ ($pM = 0$) και μια σταθερά ισορροπίας ίση με 10^{-7} ($pK_a = 7$).

Ας τονιστεί εδώ ότι για τη σχεδίαση του καμπύλου τμήματος των γραμμών που παριστάνουν τις άγνωστες συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων χημικών ειδών σαν συναρτήσεις του pH θεωρούμε μια περιοχή από μια μονάδα του pH εκατέρωθεν του σημείου συστήματος δηλ. μια μονάδα pH εκατέρωθεν της τιμής του pK_a .

Τέλος, πρέπει να τονιστεί μια ακόμη φορά ότι δεν υπάρχει ανάγκη αναλυτικής εξέτασης σχεδίασης των γραμμών του διαγράμματος. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1 έχουν την ίδια μορφή για όλα τα μονοπρωτικά οξέα, τις μονοϋδροξυλικές βάσεις και τα άλατά τους. Αυτό που διαφέρει είναι η παράλληλη μετατόπιση των καμπύλων που εκφράζουν τα προστιθέμενα χημικά είδη κατά τέτοιο τρόπο που το σημείο συστήματος να συμπίπτει με την τιμή του pK_a και η κάθετη μετατόπιση που εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των προστιθέμενων στο νερό χημικών ειδών. Σε καμία περίπτωση δε μετακινούνται οι ευθείες που εκφράζουν τις συγκεντρώσεις των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιοανιόντων.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα pC-pH Μονοπρωτικών Οξέων

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΥΣΗΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC-pH

Τα ακόλουθα παραδείγματα αφορούν την εύρεση της σύστασης διαλυμάτων μονοπρωτικών οξέων ή μονοϋδροξυλικών βάσεων καθώς και των αντιστοίχων αλάτων τους. Σε κάθε περίπτωση σχεδιάζεται το ανάλογο διάγραμμα όπως εξηγήθηκε παραπάνω και βρίσκεται η πρωτονική συνθήκη του

διαλύματος που απλουστεύεται προσεγγιστικά με την βοήθεια διαγράμματος για την εύρεση της σύστασης. Τα ακόλουθα παραδείγματα επιδεικνύουν τη λύση:

ΣΥΣΤΗΜΑ 1: Υδατικό Διάλυμα Οξικού Οξέως, 10^{-2} moles/lit.

Για το οξικό οξύ (HAc) έχουμε δεδομένη τη τιμή της σταθεράς ισορροπίας: $pK_a=4,75$. Με βάση τη δεδομένη συγκέντρωση του οξικού οξέως στο διάλυμα έχουμε ότι: $pM = 2$. Με γνωστές τιμές pK_a και pM σχεδιάζουμε ανάλογο διάγραμμα $pC - pH$ (Σχήμα 2.2).

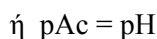
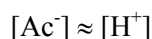
Η πρωτονική σύνθεση (ΠΣ) για το διάλυμα αυτό δίνεται από την εξίσωση:



Η προσθήκη οξέως στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του pH ανεξάρτητα αν το οξύ είναι ισχυρό ή ασθενές. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός όξινου διαλύματος με $pH < 7$. Από το διάγραμμα (Σχήμα 2.2) φαίνεται ότι στην περιοχή του pH κάτω από 7 η συγκέντρωση των υδροξυλίων είναι κατά πολύ μικρότερη εκείνης των ανιόντων του οξέως ($[OH^-] \ll [Ac^-]$) και άρα ισχύει η παρακάτω σχέση:

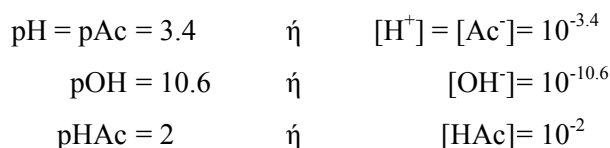


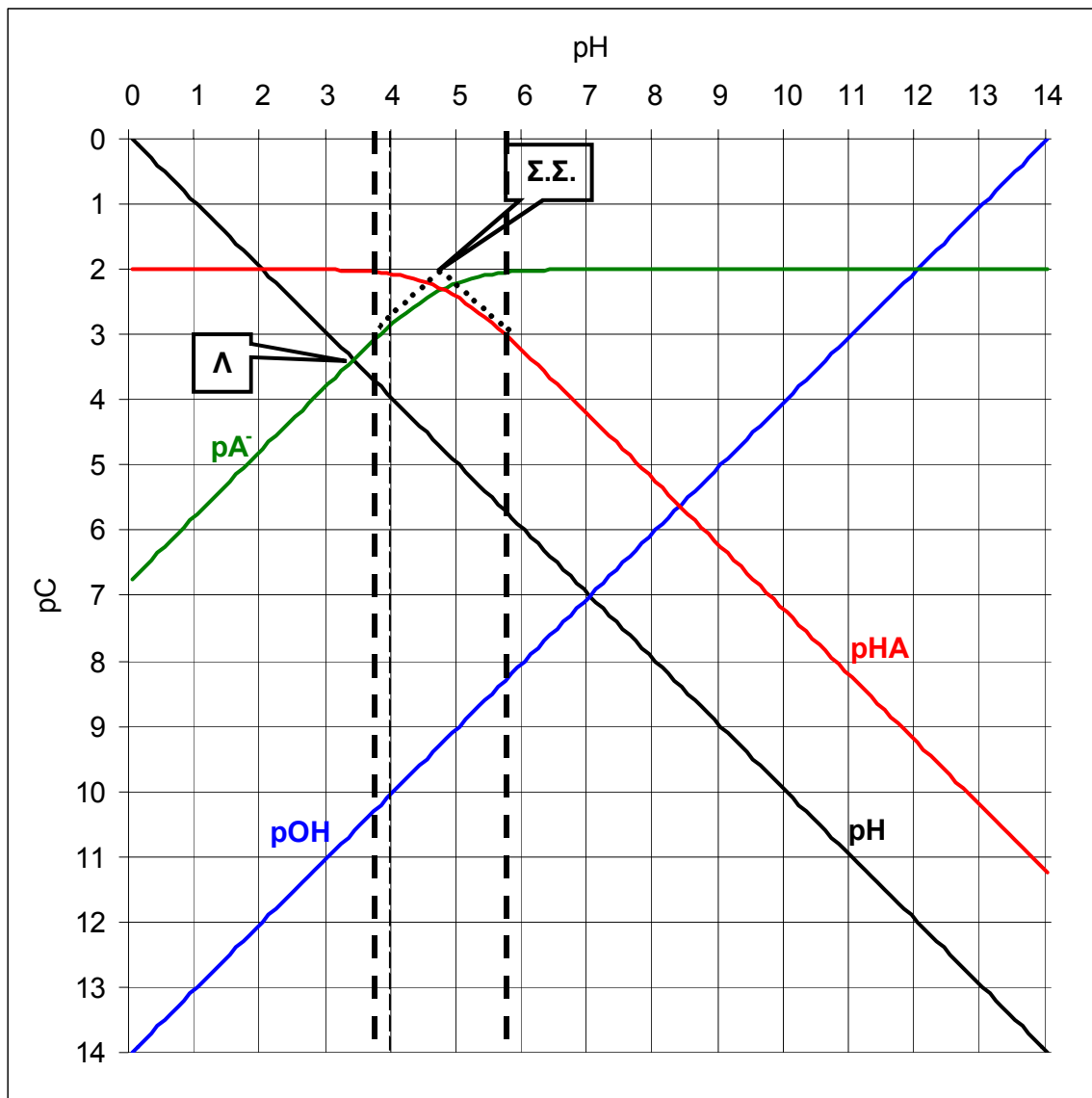
Με βάση τη παραπάνω σχέση η πρωτονική συνθήκη (ΠΣ) απλουστεύεται:



Η λύση, λοιπόν, του συστήματος αυτού βρίσκεται στο σημείο τομής των καμπυλών pAc και pH (στο σημείο Λ στο Σχήμα 2.2). Στο σημείο αυτό φέρνουμε κάθετη ευθεία που τέμνει όλες τις άλλες καμπύλες. Τα σημεία τομής μεταξύ αυτής της κάθετης και όλων των άλλων καμπυλών δίνει τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στο διάλυμα που βρίσκονται σαν τιμές pC στον άξονα y .

Έτσι για το δεδομένο σχήμα έχουμε:





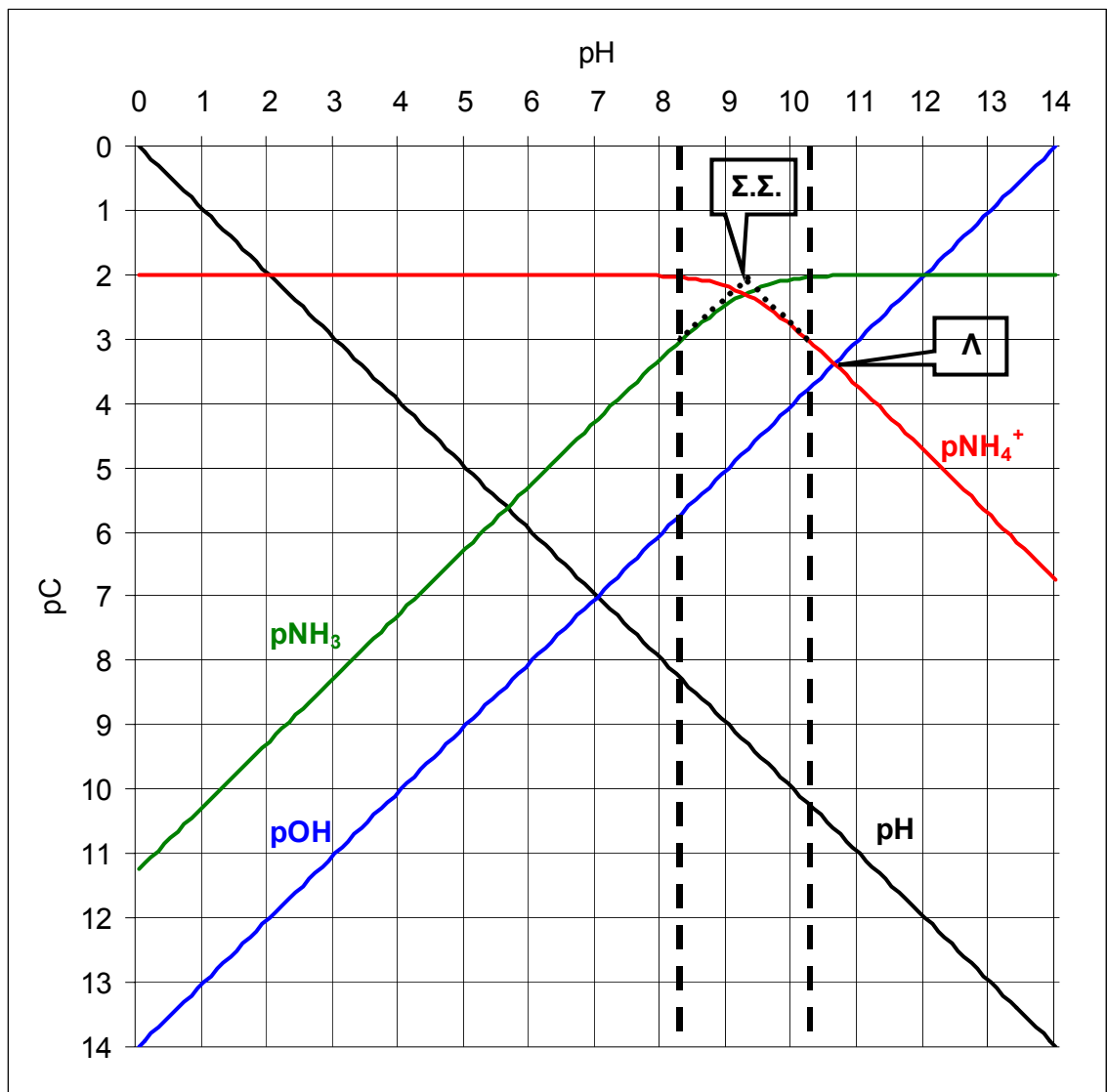
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα pC-pH ΗAc

ΣΥΣΤΗΜΑ 2: Υδατικό Διάλυμα Αμμωνίας, 10^{-2} moles/lit.

$$pK_a = 9.25 \text{ και } pM = 2 \text{ (Σχήμα 2.3)}$$

$$ΠΣ: [OH^-] = [NH_4^+] + [H^+] \text{ ή } [OH^-] \approx [NH_4^+]$$

Λύση: $pNH_4^+ = pOH$ (Σημείο Λ)



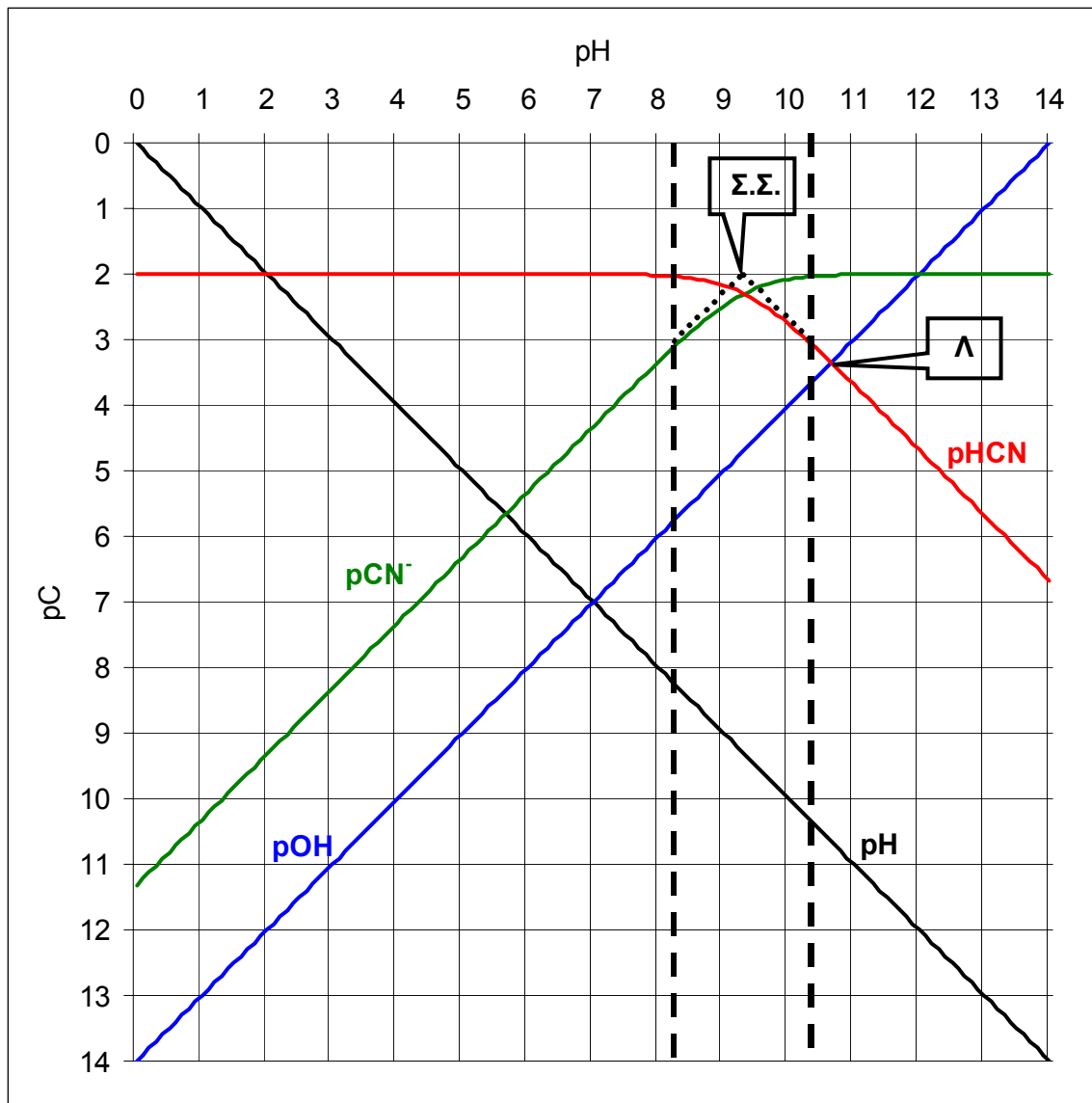
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα pC-pH NH₃

ΣΥΣΤΗΜΑ 3: Υδατικό Διάλυμα Κυανιούχου Νατρίου, 10^{-2} moles/lit.

$$pK_a = 9.32 \text{ και } pM = 2 \text{ (Σχήμα 2.4)}$$

$$ΠΣ: [OH^-] = [H^+] + [HCN] \text{ ή } [OH^-] \approx [HCN]$$

Λύση: $pHCN = pOH$ (Σημείο Λ)



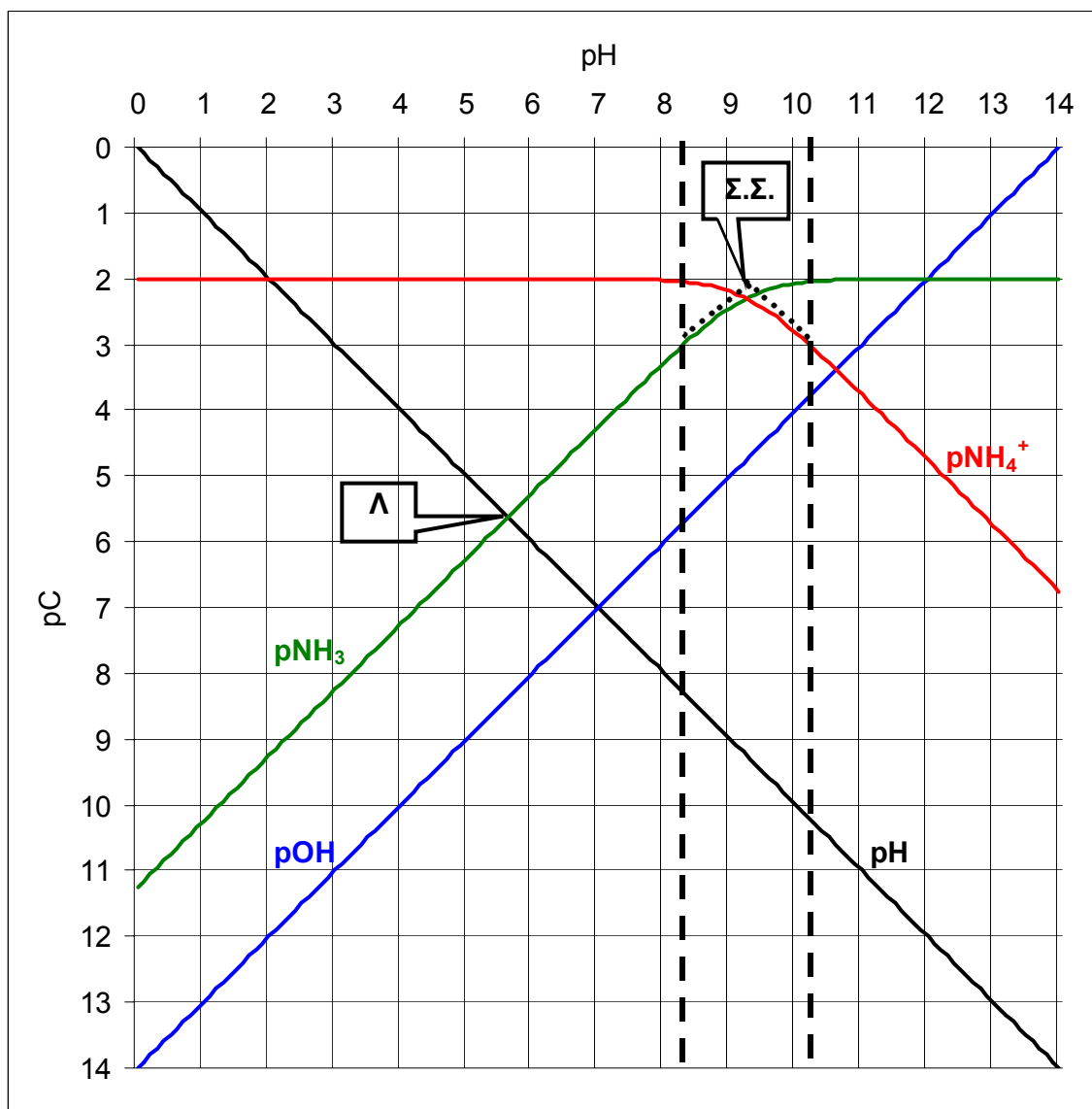
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα pC-pH HCN

ΣΥΣΤΗΜΑ 4: Υδατικό Διάλυμα Χλωριούχου Αμμωνίου, 10^{-2} moles/lit.

$$pK_a = 9.25 \text{ και } pM = 2 \text{ (Σχήμα 2.3)}$$

$$ΠΣ: [OH^-] + [NH_3] = [H^+] \quad \text{ή} \quad [H^+] \approx [NH_3]$$

Λύση: $pNH_3 = pH$ (Σημείο Λ)



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα pC-pH NH_3

Παρόμοια διαγράμματα σχεδιάζονται για δι- και τριπρωτικά οξέα και βάσεις καθώς και για ετερογενή συστήματα που περιέχουν εκτός της υδατικής φάσης και αέριες ή στερεές φάσεις.

Αυτό που πρέπει βέβαια να γίνει κατανοητό είναι ότι τα διαγράμματα αυτά βοηθάνε όχι μόνο στη λύση προβλημάτων σύστασης υδατικών διαλυμάτων αλλά και στο να γίνουν πιο κατανοητοί οι μηχανισμοί που κυβερνούν τέτοια χημικά συστήματα. Τέλος είναι εξαιρετικά χρήσιμα για να απαντούν ερωτήσεις όπως «τι γίνεται όταν αλλάξει το ποσό του προστιθέμενου οξέως ή βάσης», «ποιο σύστημα καθορίζει το pH όταν υπάρχουν πάνω από ένα σύστημα», κ.α.

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ II: Ασθενές Διπρωτικό Οξύ

Στη περίπτωση αυτή θα χρησιμοποιήσουμε το ανθρακικό οξύ σαν παράδειγμα. Βέβαια, οι ίδιοι συλλογισμοί ισχύουν για όλα τα ασθενή διπρωτικά οξέα. Χρησιμοποιούμε, όμως, το ανθρακικό οξύ για την σπουδαιότητα που παρουσιάζει στα υδατικά οικοσυστήματα της φύσης.

Όταν το ανθρακικό οξύ βρίσκεται διαλυμένο στο νερό οι κύριες μοριακές του μορφές είναι δύο: $\text{CO}_{2(aq)}$ και H_2CO_3 . Με άλλα λόγια, αυτό που θεωρούμε σαν ανθρακικό οξύ είναι το άθροισμα των ενυδατωμένων μορίων διοξειδίου του άνθρακα που συμβολίζεται σαν $\text{CO}_{2(aq)}$ και των μορίων του «καθαρού» ανθρακικού οξέως που συμβολίζεται σαν H_2CO_3 . Για λόγους πρακτικής εφαρμογής το άθροισμα των δύο αυτών μορφών του ανθρακικού οξέως παριστάνεται συμβολικά σαν H_2CO_3^* που θεωρείται σαν ανεξάρτητο μεμονωμένο χημικό είδος. Με βάση τα παραπάνω, ισχύει λοιπόν η σχέση: $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ που αφορά τις συγκεντρώσεις των επί μέρους χημικών ειδών.

Για να προχωρήσουμε στο παράδειγμα μας, υποθέτουμε ότι το ασθενές διπρωτικό οξύ H_2CO_3^* με σταθερές χημικής ισορροπίας K_1 και K_2 βρίσκεται σε μια συγκέντρωση C_T moles ανά λίτρο υδατικού διαλύματος. Στη περίπτωση αυτή θεωρούμε το υδατικό διάλυμα του οξέως σαν κλειστό σύστημα, δηλαδή, το διάλυμα δεν είναι σε επαφή με τη ατμόσφαιρα και, για το λόγο αυτό, δεν θα αναφερθούμε στη διαλυτότητα του αερίου $\text{CO}_{2(g)}$ (ομογενές, κλειστό σύστημα, μίας φάσης). Την περίπτωση αυτή θα την εξετάσουμε αργότερα όταν θα αναφερθούμε στα ετερογενή διαλύματα αερίων - υγρών.

Η μεθοδολογία που ακολουθούμε στην κατάστρωση προβλημάτων που αφορούν διπρωτικά οξέα είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθήθηκε στην περίπτωση των μονοπρωτικών οξέων. Έτσι, τα χημικά είδη που εμπλέκονται εδώ είναι H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ και OH^- . Οι εξισώσεις που εκφράζουν τις χημικές ισορροπίες μεταξύ των ειδών αυτών δίνονται παρακάτω:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] = K_1 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{HCO}_3^-] \quad (3)$$

Εκτός των παραπάνω εξισώσεων ισχύει ακόμα η σχέση που εκφράζει το ισοζύγιο μάζας στα χημικά είδη που περιέχουν την ανθρακική ρίζα:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_T \quad (4)$$

Στα συστήματα πολυπρωτικών οξέων είναι ευκολότερο να χρησιμοποιούμε τους συντελεστές κατανομής που ορίζονται με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / C_T \quad (5)$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / C_T \quad (6)$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / C_T \quad (7)$$

Από την εξίσωση ισοζυγίου μάζας ανθρακικών (εξίσωση 4) και χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (5), (6) και (7) έχουμε μια νέα μορφή της εξίσωσης ισοζυγίου μάζας με μεταβλητές τους συντελεστές κατανομής που είναι:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (8)$$

Ανακατατάσσοντας τις εξισώσεις (2) και (3) έχουμε:

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1 / [\text{H}^+] \quad (2\alpha)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2 / [\text{H}^+] \quad (3\alpha)$$

Πολλαπλασιάζοντας τη (2α) με τη (3α) έχουμε:

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1 * K_2 / [\text{H}^+]^2 \quad (3\beta)$$

Διαιρώντας όλους τους όρους της εξίσωσης (4) με $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ έχουμε:

$$1 + \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} + \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3^*]} = \frac{C_T}{[H_2CO_3^*]} \quad (4\alpha)$$

Αντικαθιστώντας με χρήση των εξισώσεων (2α), (3β) και (5) στη (4α) έχουμε:

$$1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2 = 1 / \alpha_0 \quad (4\beta)$$

$$\text{ή } \alpha_0 = [1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2]^{-1} \quad (9)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (6) και (2) έχουμε:

$$\alpha_1 = [HCO_3^-] / C_T = (K_1 / [H^+]) * [H_2CO_3^*] / C_T = (K_1 / [H^+]) * \alpha_0$$

$$\text{ή } \alpha_1 = ([H^+] / K_1 + 1 + K_2 / [H^+])^{-1} \quad (10)$$

Με τους ίδιους χειρισμούς και χρήση των εξισώσεων (7) και (3) έχουμε:

$$\alpha_2 = ([H^+]^2 / (K_1 K_2) + [H^+] / K_2 + 1)^{-1} \quad (11)$$

Τώρα, ο αντικειμενικός μας σκοπός είναι να σχεδιάσουμε ένα διάγραμμα τύπου pC - pH που, όμως, αντί για pC θα χρησιμοποιήσουμε τους συντελεστές κατανομής, α_i , δηλαδή, ένα διάγραμμα α_i - pH. Το διάγραμμα αυτό θα κατασκευαστεί με την ίδια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την απλούστερη περίπτωση των μονοπρωτικών οξέων δηλαδή, καθορίζοντας στρατηγικά επιλεγμένες περιοχές του pH και βλέποντας πως απλοποιούνται οι εξισώσεις στις περιοχές αυτές.

Περιοχή I: pH < pK₁ < pK₂

Στη περιοχή αυτή ισχύει η σχέση: $[H^+] > K_1 > K_2$

ή $K_1 / [H^+] < 1$ και $K_2 / [H^+] < 1$ απ' όπου έπεται ότι

$$K_1 K_2 / [H^+]^2 < 1 \quad (9\alpha)$$

Με βάση αυτές τις ανισότητες έχουμε:

$$\alpha_0 = 1 \quad \text{ή} \quad p\alpha_0 = 0$$

$$\alpha_1 = K_1 / [H^+] \quad \text{ή} \quad p\alpha_1 = pK_1 - pH \quad (10\alpha)$$

$$\alpha_2 = K_1 K_2 / [H^+]^2 \quad \text{ή} \quad p\alpha_2 = pK_1 + pK_2 - 2pH \quad (11\alpha)$$

Περιοχή II: $pK_1 < pH < pK_2$

Στη περιοχή αυτή ισχύει η σχέση: $K_1 > [H^+] > K_2$

$$\text{ή } [H^+] / K_1 < 1 \text{ και } K_2 / [H^+] < 1 \quad (9\alpha)$$

Με βάση αυτές τις ανισότητες έχουμε:

$$\alpha_0 = [H^+] / K_1 \quad \text{ή} \quad p\alpha_0 = -pK_1 + pH \quad (9\beta)$$

$$\alpha_1 = 1 \quad \text{ή} \quad p\alpha_1 = 0 \quad (10\beta)$$

$$\alpha_2 = K_2 / [H^+] \quad \text{ή} \quad p\alpha_2 = pK_2 - pH \quad (11\beta)$$

Περιοχή III: $pK_1 < pK_2 < pH$

Στη περιοχή αυτή ισχύει η σχέση: $K_1 > K_2 > [H^+]$

$$\text{και } \alpha_0 = [H^+]^2 / K_1 K_2 \quad \text{ή} \quad p\alpha_0 = -pK_1 - pK_2 + 2pH \quad (9\gamma)$$

$$\alpha_1 = [H^+] / K_2 \quad \text{ή} \quad p\alpha_1 = -pK_2 + pH \quad (10\gamma)$$

$$\alpha_2 = 1 \quad \text{ή} \quad p\alpha_2 = 0 \quad (11\gamma)$$

Περιοχή IV: Σημεία Συστήματος

Σε αναλογία με τα μονοπρωτικά οξέα τα σημεία συστήματος είναι εκεί όπου το pH είναι ίσο με τα pK του οξέως. Επειδή στα διπρωτικά οξέα έχουμε δύο σταθερές χημικής ισορροπίας θα έχουμε, αντίστοιχα, δύο σημεία συστήματος.

α) Στο πρώτο σημείο συστήματος ισχύει η σχέση:

$$pH = pK_1 \quad \text{ή} \quad [H^+] = K_1$$

Με βάση τη παραπάνω σχέση η εξίσωση χημικής ισορροπίας

$$[H^+] [HCO_3^-] = K_1 [H_2CO_3^*]$$

απλοποιείται και γίνεται: $[HCO_3^-] = [H_2CO_3^*]$

Διαιρώντας και τα δύο σκέλη της εξίσωσης αυτής με τη συνολική συγκέντρωση όλων των ανθρακικών χημικών ειδών, C_T , έχουμε:

$$[\text{HCO}_3^-]/C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/C_T$$

$$\text{ή } \alpha_1 = \alpha_0$$

Στη περιοχή αυτή ισχύουν πρόσθετα οι παρακάτω ανισότητες:

$$\alpha_2 \ll \alpha_1 \quad \text{και} \quad \alpha_2 \ll \alpha_0$$

Με βάση αυτές τις ανισότητες και τη σχέση που εκφράζει το ισοζύγιο μάζας των ανθρακικών χημικών ειδών με τους συντελεστές κατανομής έχουμε:

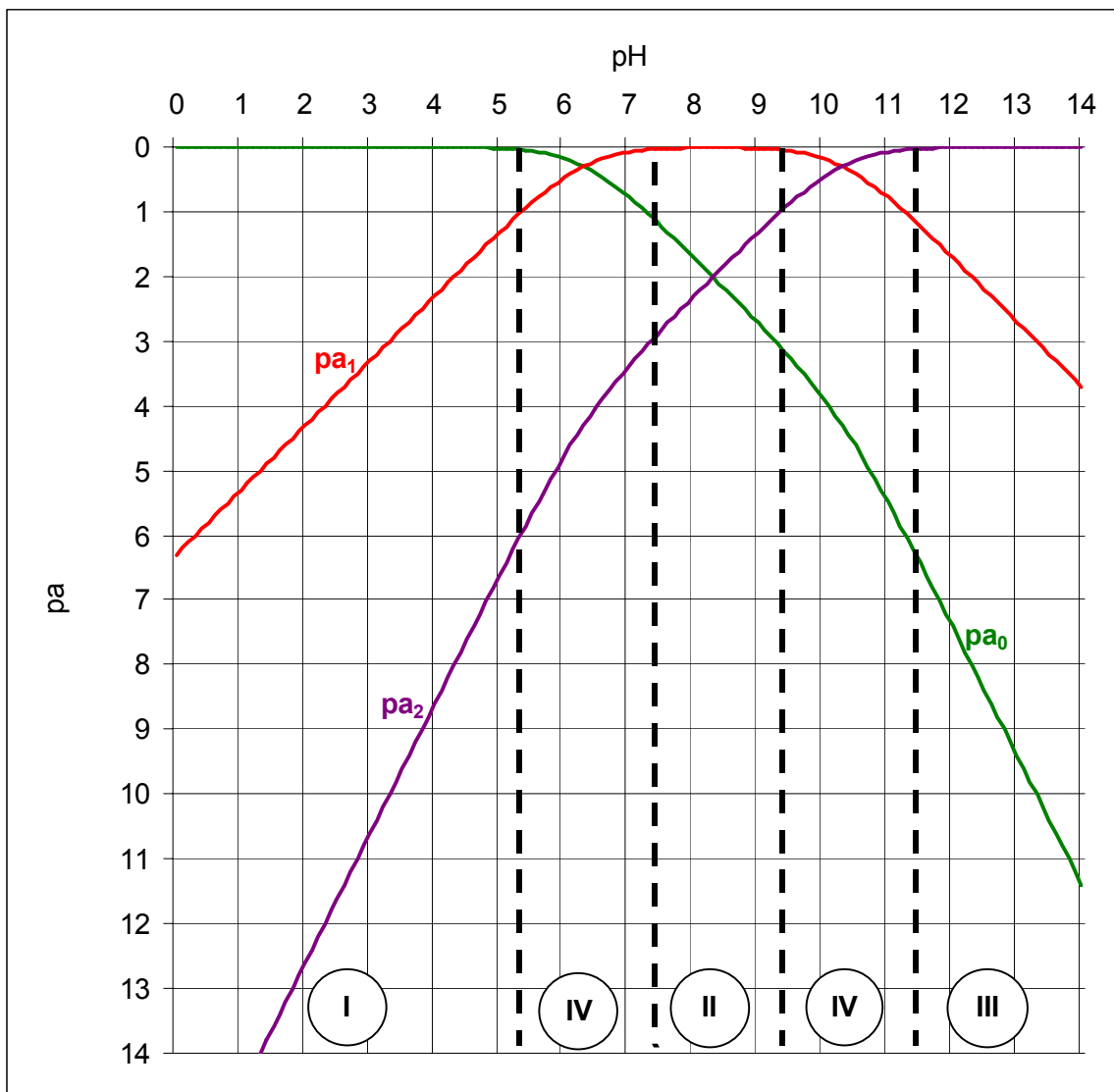
$$\begin{aligned} \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 &= 1 & \text{ή} & & \alpha_0 + \alpha_1 &\approx 1 \\ \text{ή } \alpha_0 = \alpha_1 &= 0,5 & \text{ή} & & p\alpha_0 = p\alpha_1 &= 0,3 \end{aligned}$$

Βλέπουμε ότι το σημείο τομής των δύο καμπυλών βρίσκεται 0,3 μονάδες παρακάτω από το σημείο συστήματος όπως και στην ανάλογη περίπτωση των μονοπρωτικών οξέων.

β) Στο δεύτερο σημείο συστήματος ισχύει η σχέση:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 \quad \text{ή} \quad [\text{H}^+] = \text{K}_2$$

Με παρόμοιους συλλογισμούς όπως παραπάνω καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα ότι δηλ. οι αντίστοιχες καμπύλες τέμνονται 0,3 μονάδες κάτω από το αντίστοιχο σημείο συστήματος (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα $p\alpha$ - pH H_2CO_3

2.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

2.3.1. Μόνο- και Διπρωτικά Οξέα - Βάσεις

Με τη βοήθεια διαγραμμάτων pC - pH να βρεθεί η σύσταση των παρακάτω διαλυμάτων:

1. 0,1 M Na₂CO₃
2. 0,1 M NaHCO₃
3. 0,1 M NaHCO₃ + 0,2 M NH₄Cl
4. 0,1 M (NH₄)₂CO₃

Οι σταθερές ισορροπίας είναι για ανθρακικά: pK_{a1} = 6,35, pK_{a2} = 10,25, για αμμωνιακά pK_a = 9,25

Στις περιπτώσεις (1) και (2) χρησιμοποιούμε διάγραμμα pC-pH μόνο για ανθρακικά. Στις (3) και (4) πρέπει να φτιάξουμε διάγραμμα με ανθρακικά και αμμωνιακά.

1. 0,1 M Na₂CO₃ (Σχήμα 2.7)

Π. Σ.	-1	0	+1	+2
	OH ⁻	H ₂ O	H ⁺	
		CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ *

Έτσι έχουμε:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$\text{ή } [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{σημείο 1 στο Σχήμα 2.7})$$

Δηλαδή:	pH	= 11,6
	pOH = pHCO ₃ ⁻	= 2,4
	pCO ₃ ⁻²	= 1,0
	pH ₂ CO ₃ *	= 7,6

2. 0,1 M NaHCO₃ (Σχήμα 2.7)

Π. Σ.	-1	0	+1
	OH ⁻	H ₂ O	H ⁺
	CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ [*]

Έχουμε λοιπόν:

$$[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{=}] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

ή $[\text{CO}_3^{=}] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ (σημείο 2 στο διάγραμμα - Σχήμα 2.7)

Έτσι έχουμε:

pH	= 8,3
pOH	= 5,7
pH ₂ CO ₃ [*] = pCO ₃ ⁻²	= 3,0
pHCO ₃ ⁻	= 1,0

3. 0,1 M NaHCO₃ + 0,2 M NH₄Cl (Σχήμα 2.8)

Π. Σ.	-1	0	+1
	OH ⁻	H ₂ O	H ⁺
	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ [*]
	NH ₃	NH ₄ ⁺	

Έχουμε λοιπόν:

$$[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{-2}] + [\text{NH}_3] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

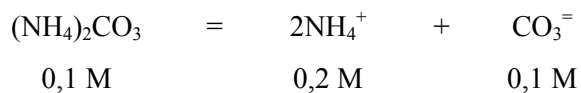
ή $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ (σημείο 3 - Σχήμα 2.8)

Έτσι έχουμε:

pH	= 7,6
pOH	= 6,4
pNH ₃ = pH ₂ CO ₃ [*]	= 2,3
pHCO ₃ ⁻	= 1,0
pNH ₄ ⁺	= 0,7
pCO ₃ ⁻²	= 3,6

Σημείωση: Το χλωροανιόν (Cl⁻) και το νατριοκατιόν (Na⁺) δεν υπεισέρχονται στην Π.Σ. αφού προέρχονται από ισχυρό οξύ (HCl) και ισχυρή βάση (NaOH) αντίστοιχα.

4. 0,1 M (NH₄)₂CO₃ (Σχήμα 2.8)



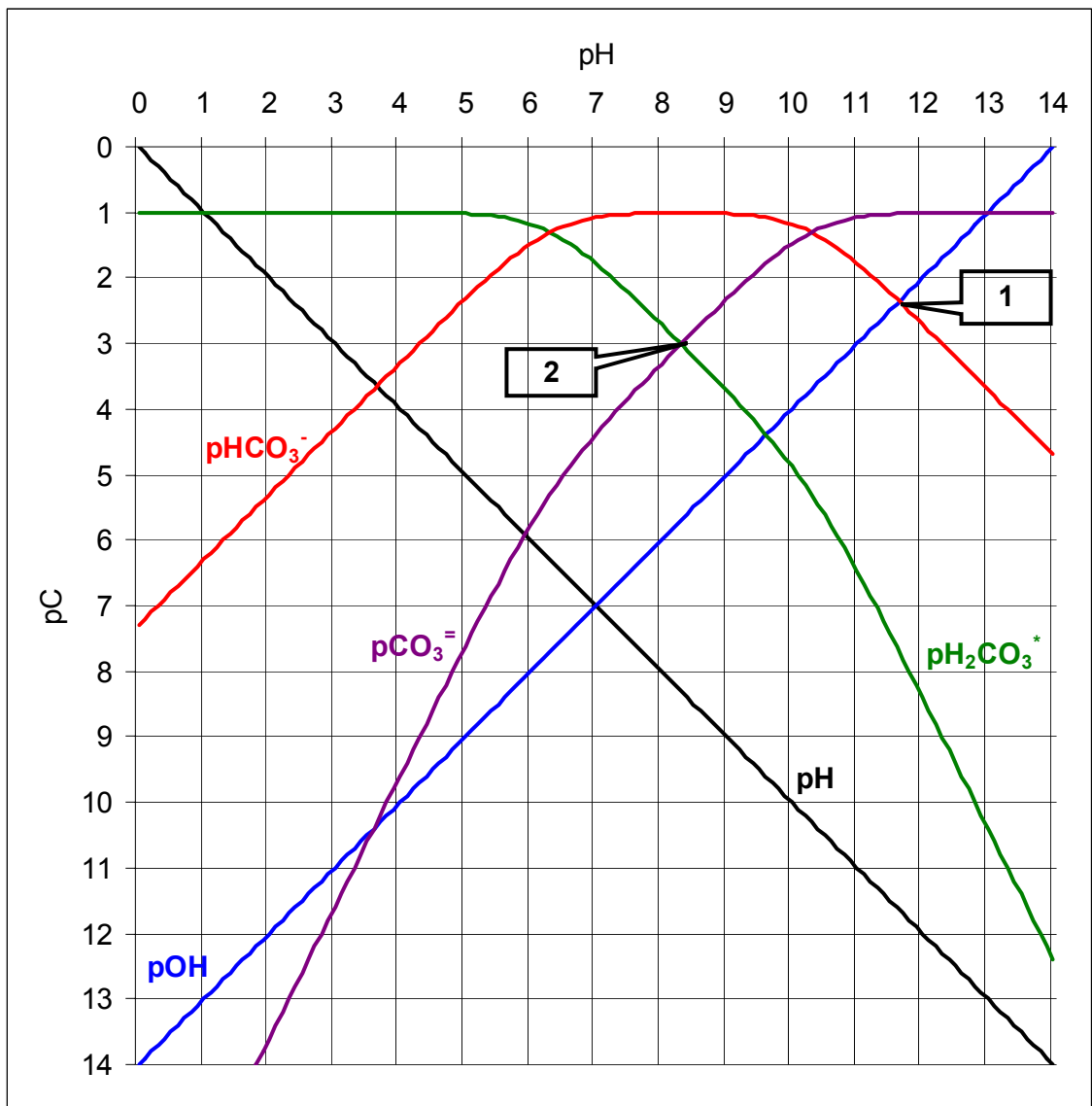
δηλαδή αντιστοιχεί σε διάλυμα 0,2 M αμμωνιακά και 0,1 M ανθρακικά όπως προηγούμενα.

Π.Σ.	-1	0	+1	+2
	OH ⁻	H ₂ O	H ⁺	
	NH ₃	NH ₄ ⁺		
		CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ [*]

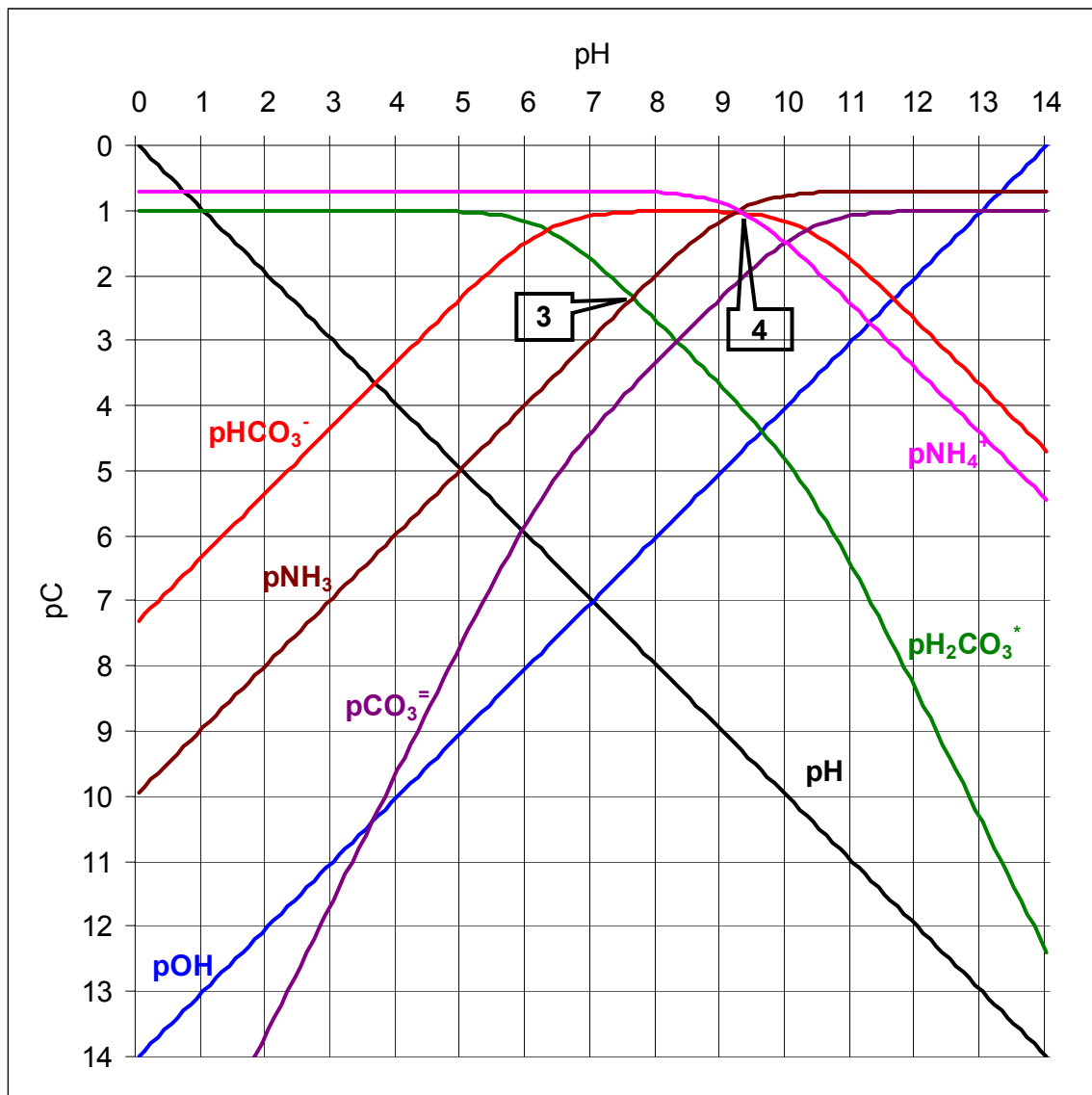
Έχουμε λοιπόν:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] &= [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \\ \text{ή } [\text{NH}_3] &= [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{σημείο 4}) \end{aligned}$$

Έτσι λοιπόν:	pH	= 9,25
	pOH	= 4,75
	pNH ₃ = pHCO ₃ ⁻ = pNH ₄ ⁺	= 1,0
	pCO ₃ ⁻²	= 2,05
	pH ₂ CO ₃ [*]	= 3,9



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα pC-pH H₂CO₃ (Παραδείγματα 1 και 2)



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα pC-pH $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{NH}_3$ (Παραδείγματα 3 και 4)

2.3.2 Τριπρωτικά Οξέα - Βάσεις

Με τη βοήθεια διαγράμματος pC - pH για διάλυμα 0,1 M φωσφορικού οξέως (H₃PO₄) να βρεθεί η σύσταση των παρακάτω υδατικών διαλυμάτων:

1. 0,1 M NaH₂PO₄
2. 0,1 M Na₂HPO₄
3. 0,1 M Na₃PO₄

Για το φωσφορικό οξύ έχουμε ότι:

$$pK_{a1} = 2,23$$

$$pK_{a2} = 7,21$$

$$pK_{a3} = 12,32$$

ΛΥΣΗ

Φτιάχνουμε πρώτα το διάγραμμα pC - pH για 0,1 M H₃PO₄ (Σχήμα 2.9) με τον ίδιο τρόπο που κάναμε για τα διπρωτικά οξέα.

1. 0,1 M NaH₂PO₄

Π.Σ.	-2	-1	0	+1
		OH ⁻	H ₂ O	H ⁺
	PO ₄ ⁻³	HPO ₄ ⁻²	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄

Έχουμε λοιπόν:

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$$

Σημείωση: Το ιόν νατρίου (Na⁺) δεν υπεισέρχεται στην Π.Σ. γιατί προέρχεται από ισχυρή βάση (NaOH) και, έτσι, δεν αντιδρά με το νερό.

Να θυμάστε πάντα ότι το ΧΕΜΠΣ δηλ. το χημικό είδος μηδενικής πρωτονικής στάθμης με το οποίο ξεκινάμε είναι το κυρίαρχο. Αυτό σημαίνει ότι βρισκόμαστε στην περιοχή όπου $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$. Στην περιοχή αυτή ισχύουν οι παρακάτω προσεγγίσεις:

$$[H^+] + [H_3PO_4] \approx [H_3PO_4]$$

$$\text{και } [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{-2}] + 2[\text{PO}_4^{-3}] \approx [\text{HPO}_4^{-2}]$$

Άρα η Π.Σ. απλουστεύεται ως εξής: $[\text{H}_3\text{PO}_4] \approx [\text{HPO}_4^{-2}]$

Η λύση λοιπόν βρίσκεται στο σημείο που τέμνονται οι δύο αυτές καμπύλες (σημείο 1 στο διάγραμμα). Στο σημείο αυτό φέρνουμε κάθετη γραμμή και εκεί που τέμνει η κάθετη τις υπόλοιπες διαβάζουμε στον άξονα pC τις συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών:

pH	= 4,75
pOH	= 9,25
pH ₂ PO ₄ ⁻	= 1,00
pH ₃ PO ₄ = pHPO ₄ ⁻²	= 3,50
pPO ₄ ⁻³	= 11,00

2. 0,1 M Na₂HPO₄

Ακολουθώντας την ίδια τακτική όπως προηγούμενα έχουμε:

Π.Σ.	-1	0	+1	+2
	OH ⁻	H ₂ O	H ⁺	
	PO ₄ ⁻³	HPO ₄ ⁻²	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄

Έχουμε λοιπόν:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{-3}]$$

ή $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{PO}_4^{-3}]$ (σημείο 2)

Από το διάγραμμα έχουμε:

pH	= 9,80
pOH	= 4,20
pH ₂ PO ₄ ⁻ = pPO ₄ ⁻³	= 3,60
pHPO ₄ ⁻²	= 1,00
pH ₃ PO ₄	= 11,30

3. 0,1 M Na_3PO_4

Π.Σ.	-1	0	+1	+2	+3
	OH^-	H_2O	H^+		
		PO_4^{-3}	HPO_4^{-2}	H_2PO_4^-	H_3PO_4

Έχουμε λοιπόν:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HPO}_4^{-2}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$\text{ή } [\text{OH}^-] \approx [\text{HPO}_4^{-2}]$$

Από το διάγραμμα λοιπόν έχουμε:

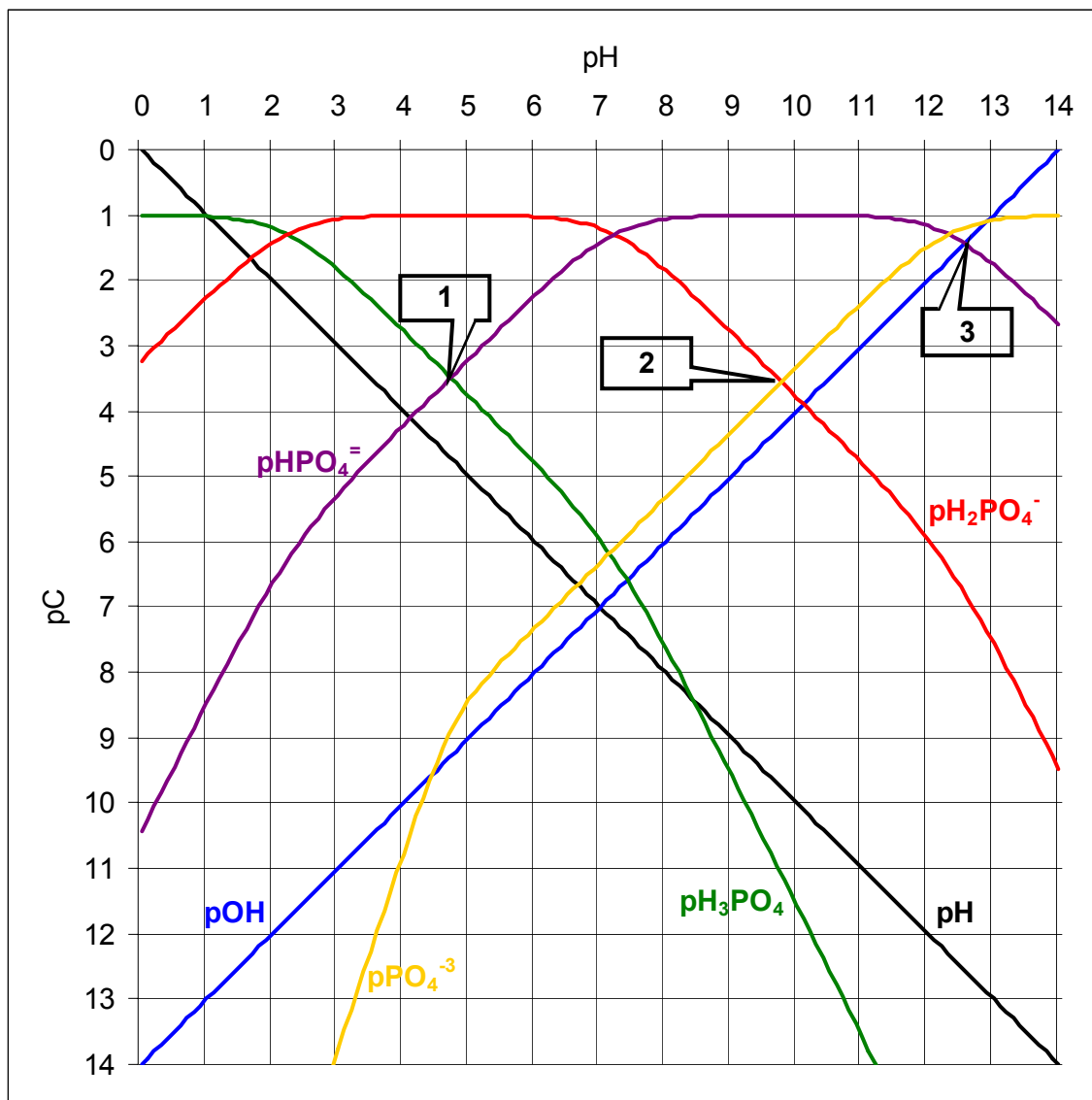
$$\text{pH} = 12,6$$

$$\text{pHPO}_4^{-2} = \text{pOH} = 1,4$$

$$\text{pPO}_4^{-3} = 1,2$$

$$\text{pH}_2\text{PO}_4^- = 6,7$$

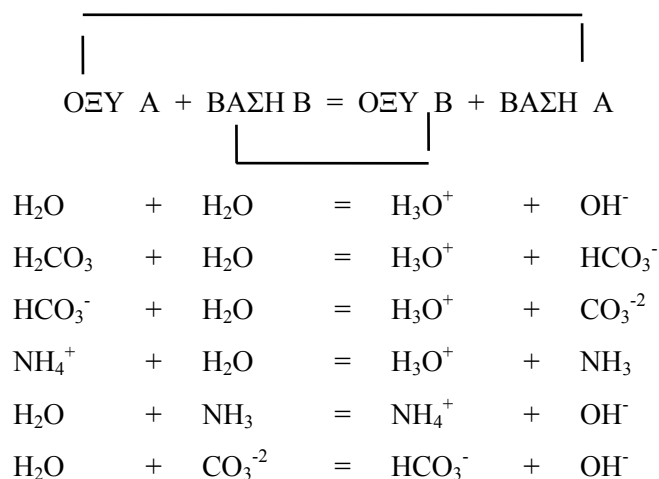
$$\text{pH}_3\text{PO}_4 > 14,0$$



Σχήμα 2.9: Διάγραμμα pC - pH H_3PO_4

3 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

Θεωρούμε τα οξέα σαν δότες πρωτονίων και τις βάσεις σαν δέκτες πρωτονίων με βάση τον ορισμό του Bronsted. Μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων εμπλέκει, λοιπόν, δύο (2) ζεύγη οξέων - βάσεων. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίων που εμπλέκουν συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων παρουσιάζονται παρακάτω.



Στα παραπάνω παραδείγματα ορίζουμε τα ζεύγη ΟΞΥ Α - ΒΑΣΗ Α και ΒΑΣΗ Β - ΟΞΥ Β σαν συζυγή ζεύγη (conjugate pairs). Για παράδειγμα στην (1) λέμε ότι το H_3O^+ είναι το συζυγές οξύ της βάσης H_2O και ότι το OH^- είναι η συζυγής βάση του οξέως H_2O . Χημικά είδη που έχουν αυτή τη διττή ιδιότητα (δηλ. όπως το νερό που μπορεί να θεωρηθεί είτε σαν οξύ είτε σαν βάση) καλούνται επαμφοτερίζοντα ή αμφοτερικά (amphoteric). Τέτοιο είδος είναι και το HCO_3^- όπως φαίνεται από τις (2) και (3). Απαιτείται προσοχή όταν καθορίζουμε την όξινη ή βασική υπόσταση ορισμένων αμφοτερικών ειδών γιατί αυτό εξαρτάται από το ποιο χημικό είδος αντιδρά μαζί τους.

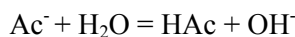
3.1 ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

Η ισχύς των οξέων και βάσεων είναι σχετική. Ο ακόλουθος πρακτικός κανόνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρίσκουμε την ισχύ. Με βάση τον πίνακα 3.1 των pK_a για τα οξέα και τις βάσεις, σαν ισχυρά οξέα θεωρούμε εκείνα που είναι ισχυρότερα του H_3O^+ , ενώ σαν ισχυρές βάσεις θεωρούμε εκείνες που είναι ισχυρότερες του H_2O . Στον πίνακα 3.1, τα ισχυρά οξέα βρίσκονται πάνω από το H_3O^+ ενώ οι ισχυρές βάσεις κάτω από το H_2O . Αυτή η κατάταξη βασίζεται στο γεγονός ότι ισχύει η αντίδραση:



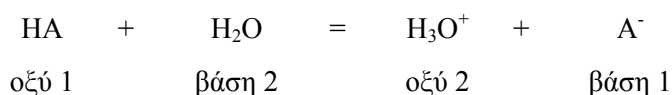
με $\text{pK}_a = 0$ και ότι αναφερόμαστε πάντα σε υδατικά διαλύματα.

Φαίνεται από τον πίνακα ότι ένα ισχυρό οξύ (π.χ. HCl) έχει μια σχετικά υψηλή τιμή K_a ($=10^{\text{pK}_a}=10^3=1000!$) που δεν είναι παρά προσεγγιστική ($\text{pK}_a=-3$) γιατί το ισχυρό οξύ διάσταται σχεδόν 100% στο νερό και έτσι είναι δύσκολο να μετρήσουμε επακριβώς τη σταθερά ισορροπίας του. Η συζυγής όμως βάση ενός ισχυρού οξέως είναι ασθενής (π.χ. Cl^-) και, έτσι, παραμένει στην ασύζευκτη μορφή της στο υδατικό διάλυμα μη μπορώντας να αποσπάσει κάποιο πρωτόνιο (H^+) από το νερό. Με την ίδια λογική η συζυγής βάση (Ac^-) ενός ασθενούς οξέως (HAc) είναι ισχυρή και μπορεί να αποσπάσει ένα πρωτόνιο από το νερό κατά την αντίδραση:

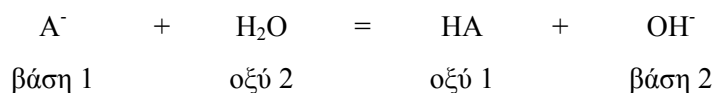


Μπορούμε, λοιπόν, τώρα να δούμε γιατί η προσθήκη NaAc σε ένα υδατικό διάλυμα δημιουργεί OH^- και αυξάνει το pH .

Ο πίνακας τιμών pK_a πρέπει να χρησιμοποιείται με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις και αντίστοιχες σχέσεις ορισμού των τιμών K_a και K_b .



$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$$



$$K_b = [\text{HA}][\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$$

Πίνακας 3.1: Τιμές pK_a & pK_b Συζυγών Οξέων - Βάσεων

	Οξύ	pK_a	Συζυγής Βάση	pK_b
HClO ₄	Υπερχλωρικό	-7	ClO ₄ ⁻	21
HCl	Υδροχλωρικό	≈ -3	Cl ⁻	17
H ₂ SO ₄	Θειικό	≈ -3	HSO ₄ ⁻	17
HNO ₃	Νιτρικό	0	NO ₃ ⁻	14
H ₃ O ⁺	Υδροξόνιο	0	H ₂ O	14
HIO ₃	Ιωδικό	0.8	IO ₃ ⁻	13.2
HSO ₄ ⁻	Οξίνη Θεϊκή Ρίζα	2	SO ₄ ⁻²	12
H ₃ PO ₄	Φωσφορικό	2.1	H ₂ PO ₄ ⁻	11.9
Fe(H ₂ O) ₆ ⁺³	Σιδηροκατιόν	2.2	Fe (H ₂ O) ₅ OH ⁺²	11.8
HF	Υδροφθορικό	3.2	F ⁻	10.8
HNO ₂	Νιτρώδες	4.5	NO ₂ ⁻	9.5
CH ₃ COOH	Οξικό	4.75	CH ₃ COO ⁻	9.25
Al(H ₂ O) ₆ ⁺³	Αλουμινοκατιόν	4.9	Al(H ₂ O) ₅ OH ⁺²	9.1
H ₂ CO ₃ *	Ανθρακικό	6.3	HCO ₃ ⁻	7.7
H ₂ S _(aq)	Υδρόθειο	7.1	HS ⁻	6.9
H ₂ PO ₄ ⁻	Δισόξινο Φωσφορικό	7.2	HPO ₄ ⁻²	6.8
HOCl	Υποχλωριώδες	7.5	OCl ⁻	6.4
HCN _(aq)	Υδροκυάνιο	9.3	CN ⁻	4.7
H ₃ BO ₃	Βορικό	9.3	B(OH) ₄ ⁻	4.7
NH ₄ ⁺	Αμμωνιοκατιόν	9.25	NH _{3(aq)}	4.75
H ₄ SiO ₄	Πυριτικό	9.5	H ₃ SiO ₄ ⁻	4.5
C ₆ H ₅ OH	Φαινόλη	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	4.1
HCO ₃ ⁻	Οξίνη Ανθρακική Ρίζα	10.3	CO ₃ ⁻²	3.7
HPO ₄ ⁻²	Οξίνη Φωσφορική Ρίζα	12.3	PO ₄ ⁻³	1.7
H ₃ SiO ₄ ⁻	Τρισόξινη Πυριτική Ρίζα	12.6	H ₂ SiO ₄ ⁻²	1.4
HS ⁻	Οξίνη θειούχος Ρίζα	12.9	S ⁻²	1.1
H ₂ O	Νερό	14	OH ⁻	0
NH _{3(aq)}	Αμμωνία	≈ 23	NH ₂ ⁻	-9
OH ⁻	Υδροξύλιο	≈ 24	O ⁻²	-10

3.2 ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

Έχουμε δει μέχρι τώρα πως να βρίσκουμε τη σύσταση ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει μια γνωστή ποσότητα οξέως ή βάσης. Τώρα θα εξετάσουμε την περίπτωση που προσθέτουμε οξέα ή βάσεις σε υδατικά διαλύματα και θέλουμε να ξέρουμε πως μεταβάλλεται το pH του διαλύματος σαν συνάρτηση της ποσότητας του προστιθέμενου οξέως ή βάσης. Με άλλα λόγια, θέλουμε να εξετάσουμε μια αντίδραση εξουδετέρωσης (neutralization reaction) οξέως - βάσης.

Εργαστηριακά, η διεργασία αυτή καλείται *τιτλοδότηση* (titration) γιατί χρησιμοποιείται για το καθορισμό της πραγματικής μοριακότητας ενός διαλύματος οξέως ή βάσης (δηλ. δίνουμε "τίτλο" στο διάλυμα οξέως ή βάσης).

Η εξουδετέρωση έχει εφαρμογές στη κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς υδατικών οικοσυστημάτων και στη διαχείριση αποβλήτων. Σαν εξουδετέρωση προσομοιάζουμε μια σειρά διεργασιών που αφορούν τη προστασία περιβάλλοντος. Έτσι, μπορούμε να διαχειριστούμε τα όξινα απόβλητα εξόρυξης άνθρακα, να εκτιμήσουμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διάθεσής τους χωρίς επεξεργασία και να προδιαγράψουμε την απαιτούμενη επεξεργασία για δεδομένη ελαχιστοποίηση των κινδύνων διάθεσης. Τις ίδιες αρχές μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για τη κατανόηση του φαινομένου ατμοσφαιρικής ρύπανσης που καλείται όξινη βροχή. Πολλές χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υδατικών αποβλήτων αφορούν εξουδετερώσεις. Παραδείγματα είναι η σταθεροποίηση νερού με διοξείδιο του άνθρακα μετά από χημική αποσκλήρυνση, η απομάκρυνση αμμωνίας από βιολογικά επεξεργασμένα λύματα, η οξυγέννεση στην αναερόβια επεξεργασία (χώνευση) αποβλήτων κ.α.

Κατά την εξέταση εξουδετερώσεων μας ενδιαφέρει να καθορίσουμε την καμπύλη εξουδετέρωσης που δίνει γραφικά τη μεταβολή του pH σαν συνάρτηση του όγκου του προστιθέμενου διαλύματος οξέως ή βάσης. Πρώτα θα αναπτύξουμε την καμπύλη αναλυτικά και μετά γραφικά.

Θα εξετάσουμε εδώ την προσθήκη διαλύματος ισχυρής βάσης σε διάλυμα ασθενούς οξέως. Σαν περιβαλλοντικό παράδειγμα μπορούμε να υποθέσουμε τη διάθεση βασικού απόβλητου σε ποταμό (αραιό διάλυμα ανθρακικών ειδών). Στο παρακάτω αριθμητικό παράδειγμα σαν ασθενές οξύ θεωρούμε το οξικό και σαν ισχυρή βάση το καυστικό νάτριο (υδροξείδιο νατρίου). Ας παραθέσουμε εδώ ότι το οξικό οξύ είναι το κύριο οργανικό οξύ που παράγεται κατά το στάδιο οξυγέννεσης στην αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Έστω ότι έχουμε οξικό οξύ (HAc) σαν υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης C_0 , moles/lit σε συνολικό όγκο διαλύματος V_0 , ml. Θα εξουδετερώσουμε το διάλυμα αυτό με υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης (NaOH) συγκέντρωσης C προσθέτοντας ένα όγκο V βασικού διαλύματος μεταβλητού στο χρόνο. Τα δεδομένα μας, λοιπόν, είναι:

HAc : $V_0 = 50$ ml, $C_0 = 10^{-2}$ M, $pK_a = 4,76$

NaOH : $V =$ μεταβλητή, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ M

Χημικά είδη: H^+ , OH^- , Na^+ , HAc, Ac^-

Εξισώσεις Χημικής Ισορροπίας:

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (1)$$

$$[H^+][Ac^-] = K_a [HAc] \quad (2)$$

Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας:

Στο Νάτριο:

$$[Na^+] = CV/(V + V_0) \quad (3)$$

Στα Οξικά:

$$[HAc] + [Ac^-] = C_0V_0/(V+V_0) \quad (4)$$

Εξίσωση Ισοζυγίου Φορτίου:

$$[Na^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad (5)$$

Μετά την προσθήκη όγκου V διαλύματος NaOH όλες οι παραπάνω εξισώσεις ισχύουν αν υποθέσουμε ότι η χημική ισορροπία αποκαθίσταται αμέσως. Πράγματι η υπόθεση αυτή ισχύει γιατί οι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων είναι ταχύτατες. Έτσι, χρησιμοποιώντας τη (2) και τη (4) έχουμε:

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{Ka} + [Ac^-] = \frac{CoVo}{V + Vo}$$

ή

$$\left[\frac{[H^+]}{Ka} + 1\right][Ac^-] = \frac{CoVo}{V + Vo}$$

ή

$$[Ac^-] = \frac{CoVo}{V + Vo} * \frac{Ka}{[H^+] + Ka} \quad (6)$$

Αντικαθιστώντας τις (1), (3) και (6) στην (5) έχουμε:

$$\frac{CV}{V + Vo} + [H^+] = \frac{CoVo}{V + Vo} * \frac{Ka}{[H^+] + Ka} + \frac{Kw}{[H^+]} \quad (7)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει το V σαν συνάρτηση του pH ($[H^+]$) και αποτελεί την αναλυτική μορφή της καμπύλης εξουδετέρωσης. Η εξίσωση (7) είναι τριτοβάθμια ως προς $[H^+]$ και η αναλυτική της επίλυση δεν είναι απλή. Απλουστεύοντας την και χρησιμοποιώντας προσεγγίσεις μπορούμε να την εξετάσουμε καλύτερα.

Ορίζουμε πρώτα το κλάσμα ή ποσοστό εξουδετερούσας βάσης με τη σχέση:

$$\phi = CV / CoVo \quad (8)$$

Χρησιμοποιώντας το συντελεστή κατανομής για το Ac- έχουμε:

$$a = \frac{[Ac^-]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{Ka}{[H^+] + Ka} \quad (9)$$

Αντικαθιστώντας την (8) και (9) στην (7) έχουμε:

$$\frac{\phi CoVo}{V + Vo} = \frac{a CoVo}{V + Vo} + \frac{Kw}{[H^+]} - [H^+]$$

ή

$$\phi = a + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} * \left[\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right] \quad (10)$$

Αν $C_0 \gg [OH^-]$ και $[H^+]$ η (10) γίνεται:

$$\phi = a = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (11)$$

ή

$$[H^+] = K_a [C_0 V_0 / C V - 1] \quad (11a)$$

Χρησιμοποιώντας την (11a) στο παράδειγμα μας έχουμε:

$$[H^+] = 10^{-4,76} \left[\frac{50 * 10^{-2}}{5 * 10^{-2} * V} - 1 \right]$$

ή

$$[H^+] = 1,738 * 10^{-4} * (1/V) - 1,738 * 10^{-5}$$

V, ml	φ	[H ⁺]	pH
1,0	0,10	1,54*10 ⁻⁴	3,81
2,0	0,20	6,92*10 ⁻⁵	4,16
3,0	0,30	4,07*10 ⁻⁵	4,39
4,0	0,40	2,63*10 ⁻⁵	4,58
5,0	0,50	1,73*10 ⁻⁵	4,76
6,0	0,60	1,14*10 ⁻⁵	4,94
7,0	0,70	7,41*10 ⁻⁶	5,13
8,0	0,80	4,36*10 ⁻⁶	5,36
9,0	0,90	1,94*10 ⁻⁶	5,71
9,5	0,95	9,12*10 ⁻⁷	6,04
9,9	0,99	1,75*10 ⁻⁷	6,76

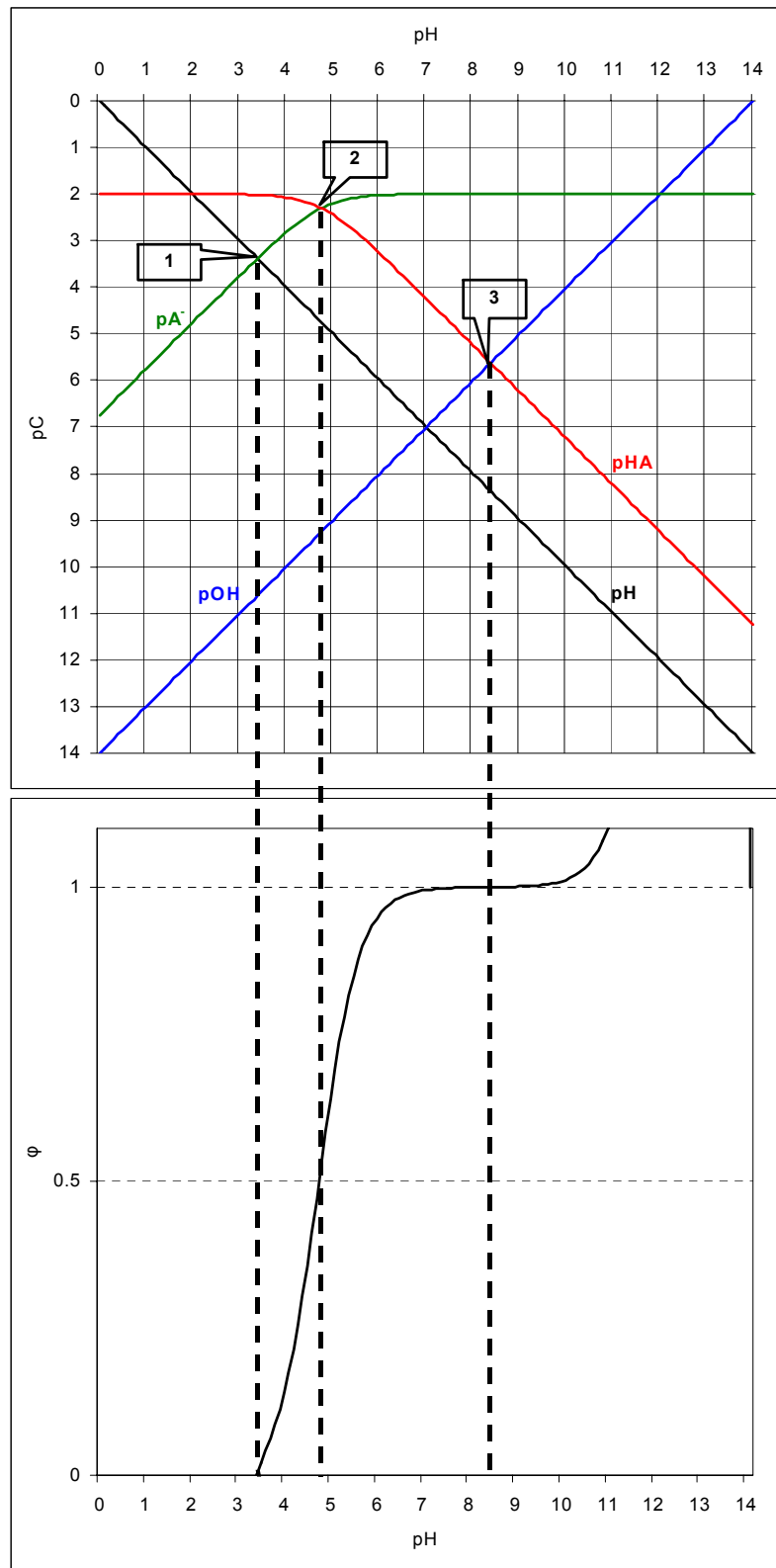
Παρατηρούμε, ότι για τιμές $V > 9,9$ ml έχουμε $a=1,0$ και $\phi=1,0$. Πρόσθετα, βλέπουμε ότι ισχύει η σχέση $C_0 \gg [H^+]$ άρα, η προσέγγιση μας ισχύει για $V > 1,0$ ml και $V < 10$ ml.

Στο σημείο $\varphi=0,5$ έχουμε $\text{pH}=4,76$ που είναι και η τιμή του pK_a . Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 3.1 (καμπύλη εξουδετέρωση του συστήματος $\text{HAc} - \text{Ac}^-$). Πριν την εξουδετέρωση ($V=0$ και $\varphi=0$) έχουμε ένα καθαρό διάλυμα οξέως που η σύσταση του δίνεται από την πρωτονική συνθήκη $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$ που προσεγγίζεται σαν $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$ (σημείο 1). Όταν το μισό οξύ έχει εξουδετερωθεί από την προστιθέμενη βάση ($\varphi=0,5$) ισχύει η σχέση $\text{pK}_a = \text{pH}$ (σημείο 2). Στο σημείο αυτό ισχύει η σχέση $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = C_T/2$ όπου $C_T = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$.

Όταν όλο το οξύ έχει εξουδετερωθεί ($\varphi=1,0$) το διάλυμα αντιστοιχεί σε διάλυμα οξικού νατρίου (NaAc) με πρωτονική συνθήκη $[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$ που προσεγγίζεται σαν $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$ (σημείο 3). Το σημείο αυτό της καμπύλης καλείται σημείο ισοδυναμίας (equivalence point) και υποδηλώνει το τέλος της εξουδετέρωσης.

Εργαστηριακά, και με βάση τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε για να καθορίσουμε το τελικό σημείο, (end-point) εξουδετέρωσης - τιτλοδότησης (δείκτης ή πεχάμετρο) η διαφορά των τιμών φ ή V μεταξύ εργαστηριακής και θεωρητικής (βάσει καμπύλης) τιμής αντιπροσωπεύει το σφάλμα τιτλοδότησης (titration error).

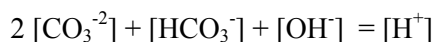
Τέλος όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 η κλίση είναι μέγιστη στο σημείο όπου $\varphi=0,5$. Αυτό σημαίνει ότι για την ίδια μεταβολή pH (ΔpH) στο σημείο αυτό πρέπει να προστεθούν σχετικά μεγαλύτεροι όγκοι βασικού διαλύματος. Δηλαδή, στο σημείο αυτό το σύστημα $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ αντιστέκεται πιο σθεναρά σε μεταβολές του pH λόγω εξωτερικών αιτιών (π.χ. προσθήκη οξέως ή βάσης).



Σχήμα 3.1: pC-pH Διάγραμμα και Καμπύλη Εξουδετέρωσης Οξικού Οξέως

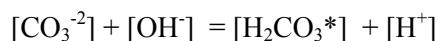
Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται το pC-pH διάγραμμα και η καμπύλη εξουδετέρωσης του ανθρακικού οξέως. Ας δούμε πως μπορούμε να σκιαγραμμήσουμε την καμπύλη τιτλοδότησης με βάση το διάγραμμα pC-pH και τι συμβαίνει στα σημεία pK_{a1} και pK_{a2} .

Πριν την εξουδετέρωση ($\varphi=0$) έχουμε ουσιαστικά διάλυμα καθαρού οξέως με πρωτονική συνθήκη:



$$\text{ή} \quad [\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}^+] \quad (\text{σημείο 1})$$

Στη μέση της εξουδετέρωσης ($\varphi=1$) το διάλυμα αντιστοιχεί σε διάλυμα όξινου ανθρακικού άλατος (π.χ. NaHCO_3 αν η βάση είναι NaOH) με πρωτονική συνθήκη:



$$\text{ή} \quad [\text{CO}_3^{-2}] \approx [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (\text{σημείο 3})$$

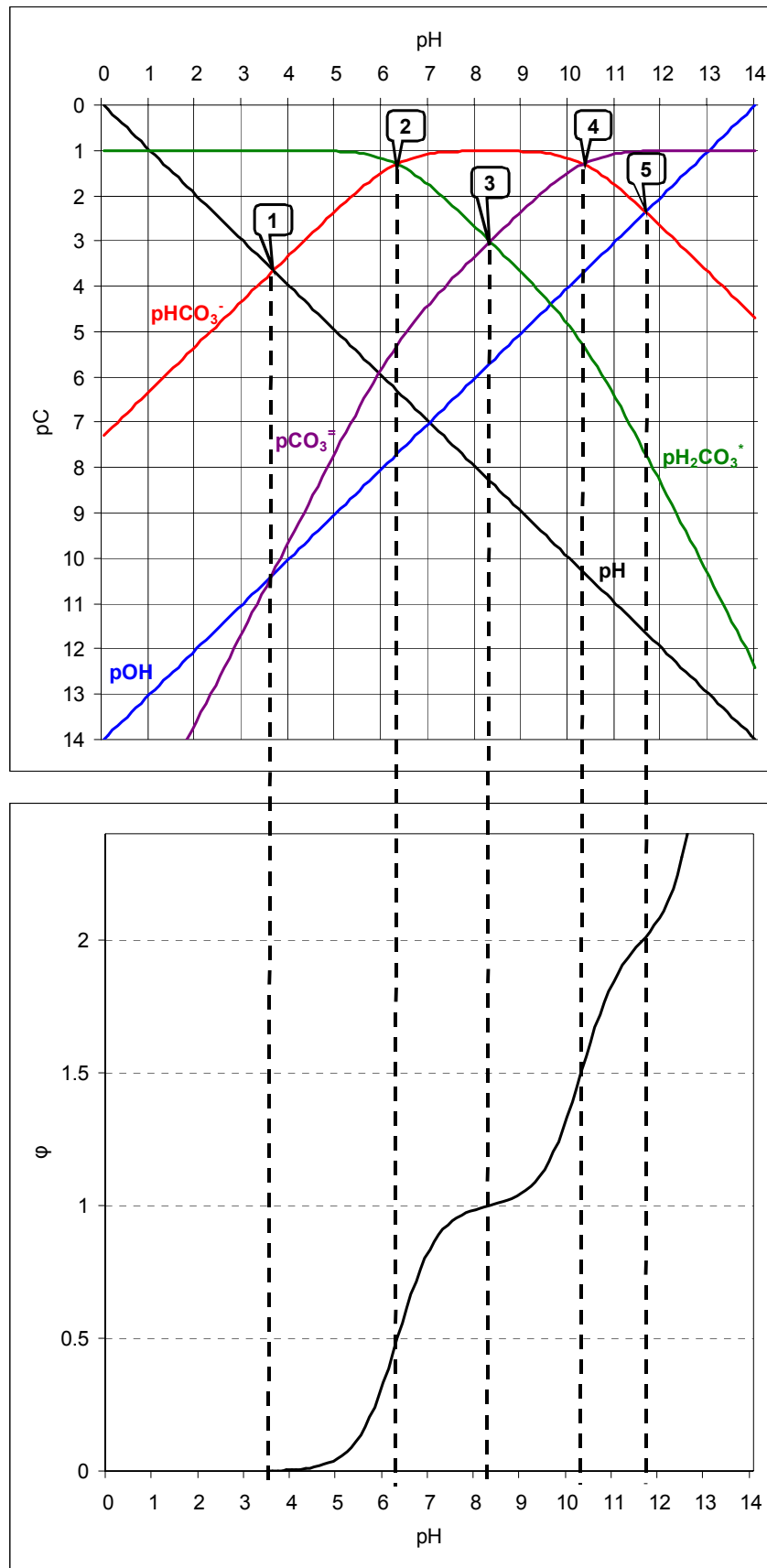
Στο τέλος της εξουδετέρωσης ($\varphi=2$) έχουμε πια διάλυμα ανθρακικού άλατος (π.χ. Na_2CO_3) με πρωτονική συνθήκη:



$$\text{ή} \quad [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{σημείο 5})$$

Στα σημεία 2 ($\varphi=0,5$) και 4 ($\varphi=1,5$) που αντιστοιχούν στα δύο pK_a του οξέως έχουμε τη μέγιστη κλίση της καμπύλης εξουδετέρωσης και, άρα, τη μέγιστη ανθεκτικότητα του διαλύματος ανθρακικού οξέως σε προσθήκες άλλου οξέως ή βάσης. Όπως θα δούμε παρακάτω στα σημεία αυτά το δεδομένο σύστημα έχει τη μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα που είναι το μέτρο της παραπάνω αναφερόμενης ανθεκτικότητας του διαλύματος.

Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι αφού πρόκειται για διπρωτικό οξύ έχουμε δύο σημεία ισοδυναμίας. Κατ' αναλογία, ένα τριπρωτικό οξύ (π.χ. H_3PO_4) θα έχει τρία σημεία ισοδυναμίας κ.ο.κ.



Σχήμα 3.2: pC-pH Διάγραμμα και Καμπύλη Εξουδετέρωσης Ανθρακικού Οξέως

3.3 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

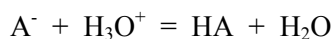
Ρυθμιστικό διάλυμα καλούμε ένα χημικό σύστημα (συνήθως διάλυμα "μεγάλης" συγκέντρωσης ασθενούς οξέως και της συζύγου του βάσης) που ανθίσταται σε μεταβολές του pH του κατά την προσθήκη οξέων ή βάσεων.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα προσφέρονται για τον έλεγχο μεταβολών του pH σε διεργασίες εργαστηρίου, επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων και φυσικών υδατικών οικοσυστημάτων.

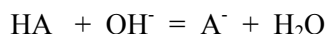
Στην εξέταση των εξουδετερώσεων παρατηρήσαμε ότι η αντίσταση σε μεταβολές του pH είναι μέγιστη σε τιμές του pH ίσες με τα pK_a του συστήματος.

Αν ορίσουμε σαν ρυθμιστική ικανότητα διαλύματος το μέτρο (ποσό) αυτής της αντίστασης σε μεταβολές του pH κατά την προσθήκη διαλύματος οξέως ή βάσης, η εξέταση της ανάλογης καμπύλης εξουδετέρωσης μας βοηθά να κατανοήσουμε τουλάχιστον ποιοτικά τη συμπεριφορά ενός ρυθμιστικού διαλύματος. Μια καλύτερη κατανόηση έχουμε αν δούμε τις αντιδράσεις που γίνονται όταν προσθέτουμε οξύ ή βάση στο ρυθμιστικό διάλυμα.

Έτσι, κατά την προσθήκη οξέος στο σύστημα $HA - A^-$ έχουμε την αντίδραση:



ενώ, κατά την προσθήκη βάσης έχουμε:



Βλέπουμε δηλαδή ότι το ρυθμιστικό διάλυμα (με τα συστατικά του) συμπεριφέρεται έτσι ώστε να διατηρήσει την ισορροπία του. Η συμπεριφορά αυτή υπακούει στη γνωστή αρχή Le Chatelier.

Στη φύση, τα ρυθμιστικά διαλύματα παίζουν σημαντικό ρόλο συγκρατώντας το pH υδατικών οικοσυστημάτων μέσα σε εκείνη την περιοχή που απαιτείται για την επιβίωση ζώντων οργανισμών. Στα γλυκά νερά (π.χ. λίμνες, ποτάμια, υπόγεια) το κύριο ρυθμιστικό διάλυμα είναι το ανθρακικό ($H_2CO_3^* - HCO_3^- - CO_3^{2-}$). Στη θάλασσα εκτός του ανθρακικού σημαντικό ρόλο, παίζουν το πυριτικό και το βορικό. Τέλος, το ανθρώπινο αίμα ρυθμίζεται σε ότι αφορά το pH του κύρια από το φωσφορικό σύστημα. Για τους λόγους αυτούς εξετάζουμε εδώ ορισμένα χαρακτηριστικά των ρυθμιστικών διαλυμάτων.

3.3.1 pH Ρυθμιστικών Διαλυμάτων

Όταν ξέρουμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος, το pH του βρίσκεται αναλυτικά με τον ίδιο τρόπο που υπολογίζουμε το pH και τη σύσταση οποιουδήποτε διαλύματος οξέως - βάσης.

Αν οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος, C_i , είναι μεγαλύτερες (τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους) των $[H^+]$ και $[OH^-]$, τότε ισχύει η παρακάτω σχέση που είναι γνωστή σαν εξίσωση Henderson:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

όπου K_a είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας του συστήματος $HA-A^-$ και C_{HA} , C_{A^-} οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος.

Με βάση το συμβολισμό "p" η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$pH = pK_a + pC_{HA} - pC_{A^-}$$

Έτσι, το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκεται με χρήση της εξίσωσης Henderson και τη προϋπόθεση ότι οι συγκεντρώσεις των συστατικών του είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες των συγκεντρώσεων των υδρογονοκατιόντων και υδροξυλιοανιόντων.

Το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος μπορεί να βρεθεί και με χρήση αντίστοιχου διαγράμματος pC-pH του συστήματος σε ολική συγκέντρωση $C_T = C_{HA} + C_{A^-}$ και υπολογισμό του λόγου C_{HA}/C_{A^-} που μας δίνει τη θέση της κάθετης γραμμής στο διάγραμμα που παρέχει τη σύσταση του. Αυτό ισχύει για μόνο- ή πολυπρωτικά οξέα καθώς και για μείγματα οξέων και βάσεων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που είναι $6,8 \cdot 10^{-3}$ M $H_2CO_3^*$ και $3,2 \cdot 10^{-3}$ M HCO_3^- (σαν $NaHCO_3$) ($K_{a1}=10^{-6,3}$).

Η ολική συγκέντρωση ανθρακικών είναι:

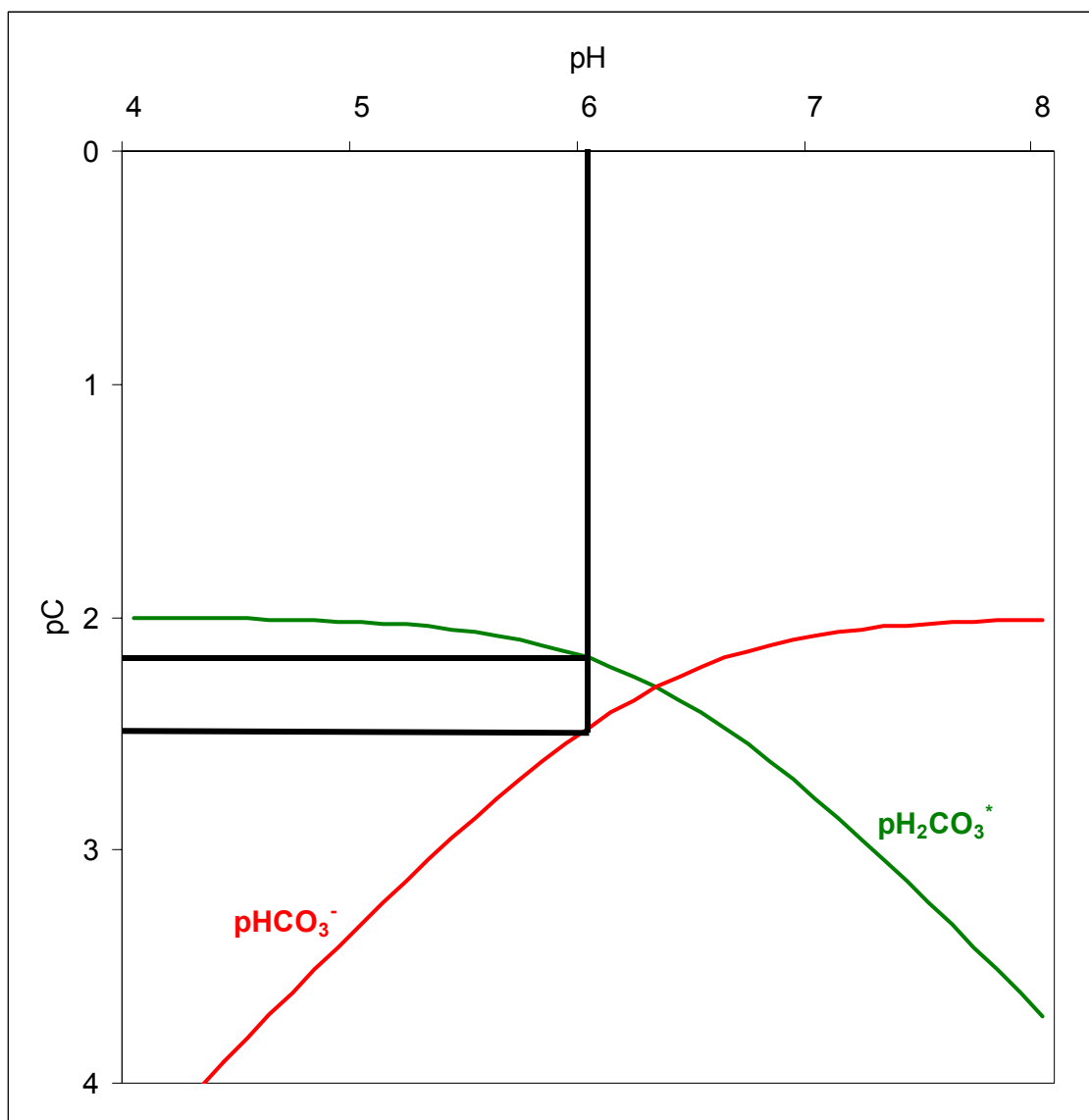
$$C_T = CH_2C^* + C_{HC^-} = (6,8 + 3,2) \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ M}$$

Με χρήση της εξίσωσης Henderson έχουμε:

$$[H^+] = K_{a_1} \cdot \frac{C_{H_2C^*}}{C_{HC^-}} = (10^{-6,3}) \cdot \frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 1,065 \cdot 10^{-6}$$

ή $pH = 5,97$

Γραφικά, το pH βρίσκεται σχεδιάζοντας διάγραμμα pC-pH με $C_T = 10^{-2}$ ($pC_T = 2$), υπολογίζοντας τα "p" των συστατικών ($pH_2C^* = -\log(6,8 \cdot 10^{-3}) = 2,17$ και $p_{HC^-} = -\log(3,2 \cdot 10^{-3}) = 2,49$) και τοποθετώντας τις τιμές αυτές στο διάγραμμα (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Γραφική Μέθοδος Καθορισμού pH Ρυθμιστικού Διαλύματος

3.3.2 Ρυθμιστική Ικανότητα

Μαθηματικά ή ρυθμιστική ικανότητα ορίζεται με τη σχέση:

$$\beta = dC_B / dpH = -dC_A / dpH \quad (1)$$

όπου C_A και C_B είναι τα moles προστιθέμενου οξέως ή βάσης ανά λίτρο συνολικού διαλύματος. Τα πρόσημα "+" ή "-" εξηγούνται από το γεγονός ότι η προσθήκη βάσης επιφέρει αύξηση του pH ενώ η προσθήκη οξέως μειώνει το pH.

Όπως φαίνεται από τη σχέση (1), η ρυθμιστική ικανότητα, β , είναι η κλίση της καμπύλης εξουδετέρωσης όταν στον άξονα των ψ βάλουμε αντί για ϕ ή V το C_B ή το C_A . Βέβαια, αφού υπάρχει "ένα προς ένα" αντιστοιχία (ευθέως ανάλογα ποσά) μεταξύ των παραμέτρων αυτών, το σχήμα της καμπύλης εξουδετέρωσης παραμένει το ίδιο και απλά αλλάζει η κλίμακα του άξονα των ψ .

Για μονοπρωτικό οξύ το β δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA}$$

ή

$$\beta = 2,3 * \left[\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CKa[H^+]}{(Ka + [H^+])^2} \right] \quad (2)$$

Δηλ. η ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος είναι το άθροισμα των ρυθμιστικών ικανοτήτων του νερού και του οξέως. Οι δύο πρώτοι όροι στην αγκύλη αντιστοιχούν στο νερό ενώ ο τρίτος στο οξύ.

Για μείγμα μονοπρωτικών οξέων έχουμε:

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA_1} + \beta_{HA_2} + \dots \quad (3)$$

όπου

$$\beta_{H_2O} = 2,3 * ([OH^-] + [H^+]) = 2,3 \left[\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right] \quad (4)$$

και

$$\beta_{HA} = 2,3 * \frac{CKa[H^+]}{(Ka + [H^+])^2}$$

όπου $C = [HA] + [A^-]$ και Ka η σταθερά χημικής ισορροπίας του HA .

Για διπρωτικά οξέα η ρυθμιστική ικανότητα, β , δίνεται από την εξίσωση:

$$\beta = 2,3 * \left[CKa_1[H^+] \frac{[H^+]^2 + 4Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2}{([H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2)^2} + [H^+] + [OH^-] \right]$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την ακριβή τιμή της ρυθμιστικής ικανότητας διαλύματος διπρωτικού οξέως ολικής συγκέντρωσης C και σταθερές χημικής ισορροπίας K_{a1} και K_{a2} . Προσεγγιστικά, η ρυθμιστική ικανότητα μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια διαγραμμάτων όπως εξηγείται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Γενικά, για πολυπρωτικά οξέα η εξίσωση (3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν ισχύει η σχέση $K_{(ai+1)}/K_{a1} < 0,05$ δηλ. ο λόγος διαδοχικών σταθερών χημικής ισορροπίας να είναι μικρότερος του 0,05. Σε αυτές τις περιπτώσεις η τιμή του β υπολογίζεται με ένα σφάλμα όχι ανώτερο του 5%. Για παράδειγμα, στη περίπτωση του φωσφορικού οξέος όπου ισχύει η παραπάνω συνθήκη έχουμε:

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{H_3PO_4} + \beta_{H_2PO_4^-} + \beta_{HPO_4^{2-}}$$

Η εξίσωση (2) μπορεί να γραφεί διαφορετικά αν αντικατασταθούν τα C και Ka με τις παρακάτω σχέσεις:

$$C = [HA] + [A^-]$$

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

τότε ο τρίτος όρος της αγκύλης στην εξίσωση (2) γίνεται:

$$\frac{CKa[H^+]}{(Ka + [H^+])^2} = \frac{([HA] + [A^-])([H^+][A^-][H^+])/[HA]}{([H^+][A^-]/[HA] + [H^+])^2}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{([HA]+[A^-])[H^+]^2[A^-][HA]}{([H^+][A^-]+[HA])[H^+]^2} \\
 &= \frac{([HA]+[A^-])[H^+]^2[A^-][HA]}{[H^+]^2([A^-]+[HA])^2} \\
 &= \frac{[HA][A^-]}{[HA]+[A^-]}
 \end{aligned}$$

Έτσι η εξίσωση (2) γίνεται:

$$\beta = 2,3 * \left[\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{[HA][A^-]}{[HA]+[A^-]} \right] \quad (2\alpha)$$

Εξετάζοντας τη συμπεριφορά της παραπάνω εξίσωσης με τη βοήθεια διαγράμματος pC-pH για το σύστημα HA - A⁻ παρατηρούμε ότι:

1. Στη περιοχή pH ≪ pK_a ισχύει η σχέση [HA] ≫ [A⁻] και η εξίσωση (2α) γίνεται:

$$\beta = 2,3 * (K_w / [H^+] + [H^+] + [A^-]) \quad (2\beta)$$

2. Στο σημείο pH = pK_a έχουμε [HA] = [A⁻] = C/2 και, άρα, έχουμε:

$$\frac{[HA][A^-]}{[HA]+[A^-]} = \frac{(C/2)(C/2)}{(C/2)+(C/2)} = \frac{C^2/4}{C}$$

Έτσι η εξίσωση (2α) γίνεται:

$$\beta = 2,3 * [K_w / [H^+] + [H^+] + C / 4] \quad (2\gamma)$$

3. Στη περιοχή pH ≫ pK_a ισχύει η σχέση [HA] ≪ [A⁻] και, έτσι:

$$\beta = 2,3 * [K_w / [H^+] + [H^+] + [HA]] \quad (2\delta)$$

Με βάση τις εξισώσεις (2β), (2γ) και (2δ) μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του β σαν συνάρτηση του pH με τη βοήθεια διαγράμματος pC-pH (Σχήμα 3.4) ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

α. Για δεδομένο σύστημα και ολική συγκέντρωση C_T σχεδιάζουμε διάγραμμα pC-pH.

β. Για κάθε τιμή pH φέρνουμε κάθετη γραμμή στο διάγραμμα pC-pH και διαβάζουμε στον άξονα pC τις τιμές pH, pOH, pHA και pA (από τις τομές των αντίστοιχων καμπυλών με τη κάθετη).

γ. Υπολογίζουμε τις τιμές των $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA]$ και $[A^-]$ με τον τύπο: $[X] = 10^{-pX}$.

δ. Ανάλογα με την περιοχή που βρισκόμαστε προσθέτουμε τις κατάλληλες συγκεντρώσεις και πολλαπλασιάζουμε το άθροισμα με 2,3 για να βρούμε την τιμή του β στο δεδομένο pH. Έτσι στην περιοχή $pH \ll pK_a$ προσθέτουμε τις $[H^+]$, $[OH^-]$ και $[A^-]$, στην περιοχή $pH \gg pK_a$ προσθέτουμε τις $[H^+]$, $[OH^-]$ και $[HA]$. Τέλος στο σημείο $pH = pK_a$ προσθέτουμε τις $[H^+]$, $[OH^-]$ και το C/4.

Με βάση τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι, με εξαίρεση τη σχετικά μικρή περιοχή γύρω από το σημείο συστήματος ($pH = pK_a$), το β υπολογίζεται σαν άθροισμα των συγκεντρώσεων εκείνων των χημικών ειδών που οι καμπύλες τους στο διάγραμμα pC-pH έχουν κλίση +1 ή -1 (π.χ. $[H^+]$, $[OH^-]$ και $[HA]$ ή $[A^-]$).

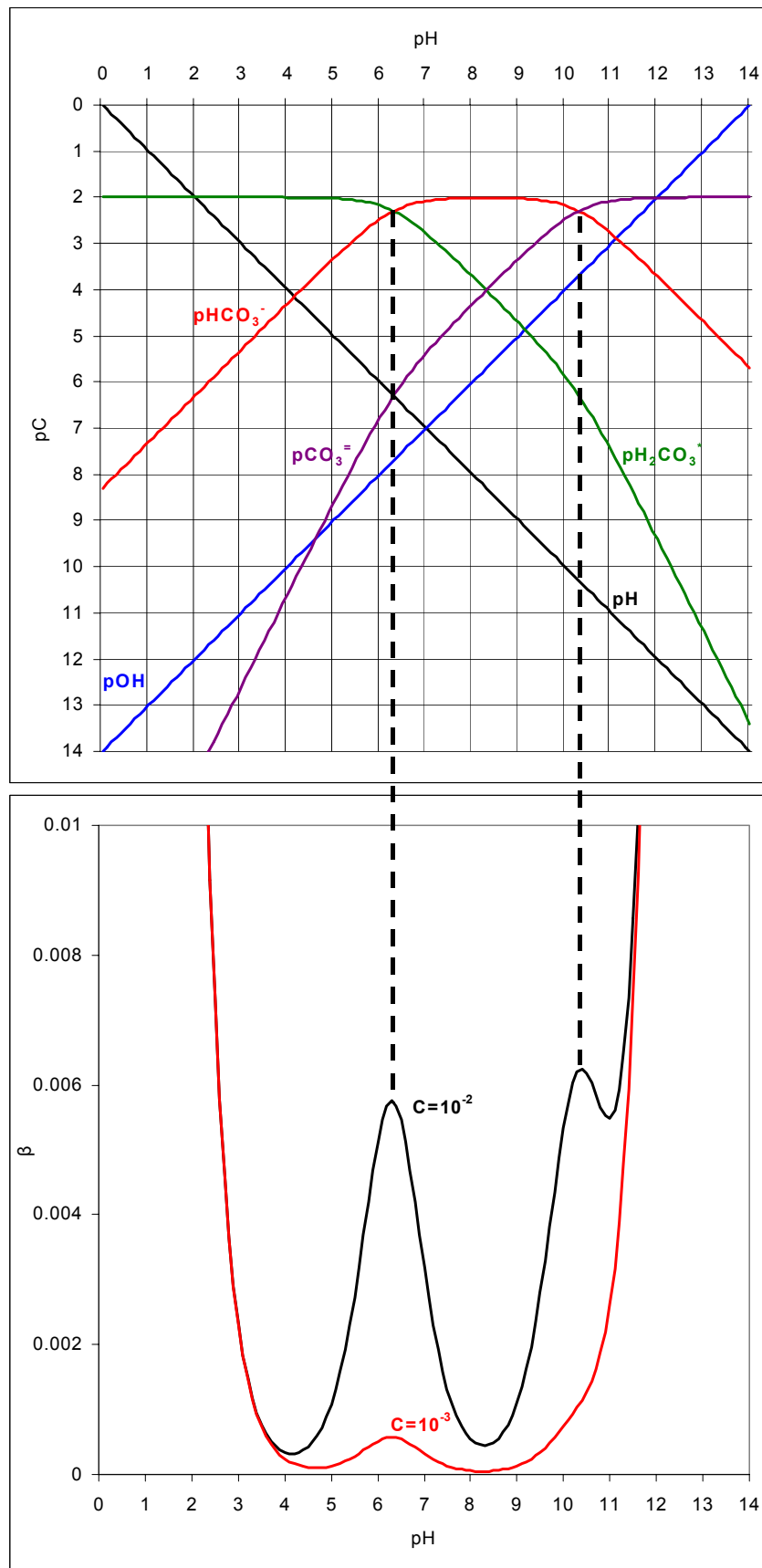
Η παραπάνω μέθοδος υπολογισμού του β ισχύει όχι μόνο για μονοπρωτικά οξέα αλλά και για πολυπρωτικά όπως και για μείγματα τους. Δηλαδή, όσο πολύπλοκο κι αν είναι το σύστημα το β βρίσκεται χρησιμοποιώντας όλες τις καμπύλες με κλίση +1 ή -1. Το συνημμένο διάγραμμα (Σχήμα 3.4) παρουσιάζει το pC-pH του ανθρακικού μαζί με διάγραμμα β-pH για το σύστημα. Επειδή $K_{a2} / K_{a1} = 10^{-10,25} / 10^{-6,3} = 10^{-3,95} = 1,12 * 10^{-4} = 0,000112 \ll 0,05$ θεωρούμε το ανθρακικό σαν μείγμα δύο μονοπρωτικών, δηλαδή έχουμε τα μονοπρωτικά συστήματα $H_2C^* - HC^-$ και $HC^- - C^{-2}$.

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι στις ακραίες τιμές του pH το β του συστήματος οφείλεται στη ρυθμιστική ικανότητα του νερού (διακεκομμένη γραμμή). Ακόμα, βλέπουμε ότι η μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα (μέγιστο β) υπάρχει στα pH που είναι ίσα με τα pK_{ai} όπου το β έχει την ίδια περίπου τιμή (γιατί;). Σημαντική μείωση της ρυθμιστικής ικανότητας παρατηρείται με αντίστοιχη μείωση της ολικής συγκέντρωσης του διαλύματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4 (διάστικτη γραμμή). Έτσι εξηγείται ο λόγος που στη κλασική αναλυτική χημεία τα ρυθμιστικά διαλύματα ορίζονται σαν διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης ασθενούς οξέως και της συζυγού του βάσης. Τέλος, το ποσό

οξέως ή βάσης που πρέπει να προστεθεί για να επέλθει μια δεδομένη μεταβολή του pH ($\Delta\text{pH}=\text{pH}_2-\text{pH}_1$) βρίσκεται με ολοκλήρωση της σχέσης (1):

$$\Delta C_A \quad \text{ή} \quad B = \pm \int_{\text{pH}_1}^{\text{pH}_2} \beta d\text{pH}$$

που βέβαια είναι η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη β -pH μεταξύ των τιμών pH_1 και pH_2 . Έτσι, το διάγραμμα β -pH μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε προσεγγιστικά το ποσό οξέως ή βάσης που πρέπει να προστεθεί για μια δεδομένη μεταβολή του pH. Αυτό μπορεί να γίνει προσεγγίζοντας τη καμπύλη του β με ευθεία τμήματα και υπολογίζοντας της επιφάνεια κάτω από τη καμπύλη γεωμετρικά.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα pC-pH και ββ-pH του Ανθρακικού Οξέως

3.3.3 Επίδραση Ολικής Συγκέντρωσης στη Ρυθμιστική Ικανότητα

Σε δεδομένο pH μπορούμε να δούμε την επίδραση της ολικής συγκέντρωσης, C, του συστήματος στην τιμή του β, δηλαδή στη ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2). Σαν παράδειγμα χρησιμοποιούμε το σύστημα H₂C*⁻-HC⁻ στο pH=pK_{a1} (μέγιστο β) για συγκεντρώσεις C από 1 μέχρι 10⁻⁸. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση:

$$\beta = 2,3 * (K_w / [H^+] + [H^+] + C / 4)$$

ή

$$\beta = 2,3 * (10^{-14} / 10^{-6,3} + 10^{-6,3} + C / 4)$$

ή

$$\beta = 2,3 * (5,21 * 10^{-7} + C/4)$$

Έτσι έχουμε τον παρακάτω πίνακα:

C	pC	β	pβ
10 ⁰	0	5,75*10 ⁻¹	0,24
10 ⁻¹	1	5,75*10 ⁻²	1,24
10 ⁻²	2	5,75*10 ⁻³	2,24
10 ⁻³	3	5,76*10 ⁻⁴	3,24
10 ⁻⁴	4	5,87*10 ⁻⁵	4,23
10 ⁻⁵	5	6,95*10 ⁻⁶	5,16
10 ⁻⁶	6	1,77*10 ⁻⁶	5,75
10 ⁻⁷	7	1,26*10 ⁻⁶	5,90
10 ⁻⁸	8	1,20*10 ⁻⁶	5,92
10 ⁻⁹	9	1,20*10 ⁻⁶	5,92
10 ⁻¹⁰	10	1,20*10 ⁻⁶	5,92

Βλέπουμε ότι μετά από μια ελάχιστη τιμή του C η ρυθμιστική ικανότητα, β, του συστήματος παραμένει σταθερή και σε τιμή τέτοια που, ουσιαστικά, η ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος οφείλεται μόνο στο H₂O.

3.3.4 Υπολογισμός Μεταβολών pH

Πολύ συχνά είναι χρήσιμο να μπορούμε να υπολογίσουμε τη μεταβολή του pH όταν προστίθεται στο ρυθμιστικό διάλυμα κάποια ποσότητα οξέως ή βάσης.

Σαν παράδειγμα χρησιμοποιούμε το σύστημα $\text{H}_2\text{C}^* - \text{HC}^-$ με ολική συγκέντρωση $C=10^{-2}$ M. Προσθέτουμε αρκετό HCl έτσι ώστε η συγκέντρωση του να είναι: $[\text{HCl}] = 10^{-3}$ M στο συνολικό διάλυμα. Αν υποθέσουμε ότι το ανθρακικό σύστημα βρισκόταν αρχικά στη μέγιστη ρυθμιστική του ικανότητα ($\text{pH}=\text{pK}_{a1}=6,3$) πόσο θα γίνει το pH του μετά την προσθήκη του οξέως:

Ξέρουμε ότι σε $\text{pH}=6,3$ και $C=10^{-2}$ M το ανθρακικό έχει $\beta=0,00575$.

Από τη σχέση $\beta = - dC_A / d\text{pH}$ έχουμε $d\text{pH} = - dC_A / \beta$

ή για μικρές διαφορές:

$$\Delta\text{pH} = - \Delta C_A / \beta = - 10^{-3} / 0.00575 = - 0,17$$

Άρα, το pH του ρυθμιστικού $\text{H}_2\text{C}^* - \text{HC}^-$ μετά την προσθήκη του HCl είναι:

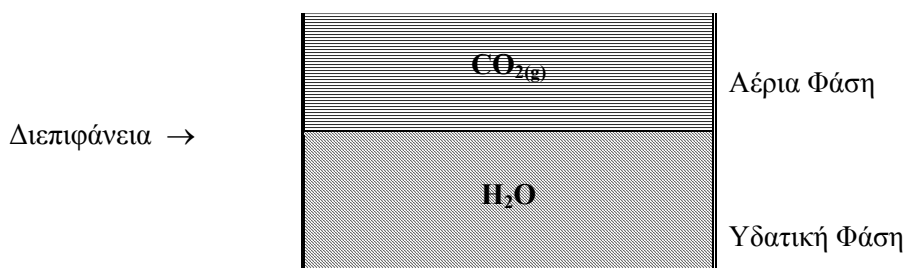
$$\text{pH}_{\text{ρυθμ.}} = 6,3 - 0,17 = 6,13$$

4 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ

Εξετάσαμε ήδη ομογενείς ισορροπίες που γίνονται σε μια φάση δηλ. την υδατική για διαλύματα οξέων και βάσεων. Όταν ένα σύστημα περικλείει δύο ή περισσότερες φάσεις (δηλ. καταστάσεις της ύλης), οι χημικές ισορροπίες που εμφανίζονται στις διεπιφάνειες μεταξύ φάσεων καλούνται ετερογενείς. Εδώ θα εξετάσουμε δύο τύπους τέτοιων συστημάτων: Νερό - Αέριο και Νερό - Στερεό. Έτσι, θα εξετάσουμε το φαινόμενο διάλυσης αερίων και στερεών στο νερό.

4.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ

Στις περιβαλλοντικές σπουδές ένα σημαντικό σύστημα Νερού - Αερίου αφορά τη διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα, $\text{CO}_{2(g)}$, στο νερό (πχ. βροχή). Ακόμα το σύστημα αυτό μας ενδιαφέρει λόγω της σπουδαιότητας του ανθρακικού συστήματος στα φυσικά υδατικά οικοσυστήματα όπως έχουμε αναφέρει. Το σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Αν και η παρούσα συζήτηση αφορά το διοξείδιο του άνθρακα, οι αρχές που παρουσιάζονται εδώ ισχύουν για όλα τα αέρια πολλά από τα οποία εμπλέκονται στην επίλυση προβλημάτων περιβαλλοντικής προστασίας.



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση Ανοικτού Συστήματος $\text{CO}_{2(g)}$ / H_2O

Κατά την επαφή αέριας και υδατικής φάσης στο παραπάνω σύστημα έχουμε πρώτα την εισροή αερίου διοξειδίου του άνθρακα στην υδατική φάση (διάλυση $\text{CO}_{2(g)}$). Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα επαφής, επέρχεται ισορροπία μεταξύ του αερίου ($\text{CO}_{2(g)}$) και του διαλυμένου στο νερό ($\text{CO}_{2(aq)}$) διοξειδίου του άνθρακα που παριστάνεται από την αντίδραση:

$$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)} \quad (1)$$

Με βάση τη γενική εξίσωση χημικής ισορροπίας έχουμε τη σχέση:

$$K_D = [CO_{2(aq)}] / [CO_{2(g)}] \quad (2)$$

όπου K_D είναι γνωστή σαν σταθερά κατανομής (distribution constant).

Χρησιμοποιώντας το νόμο μερικών πιέσεων των Dalton έχουμε:

$$[CO_{2(g)}] = P_{CO_2} / RT = n_{CO_2} / V_{μγμ.} \quad (3)$$

όπου:

$[CO_{2(g)}]$:	συγκέντρωση CO_2 στην ατμόσφαιρα, moles / l
P_{CO_2}	:	μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα, atm
R	:	παγκόσμια σταθερά αερίων, $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} / ^\circ\text{K} \cdot \text{mole}$
T	:	απόλυτη θερμοκρασία, $^\circ\text{K}$
n_{CO_2}	:	moles του CO_2 στην ατμόσφαιρα, moles
$V_{μγμ.}$:	όγκος μίγματος, l

Η εξίσωση (3) αφορά, βέβαια, ιδανικά αέρια. Στις συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος που εξετάζουμε (χαμηλή πίεση και θερμοκρασία) μπορούμε να υποθέσουμε χωρίς σημαντικό σφάλμα ότι τα αέρια που εξετάζουμε συμπεριφέρονται ιδανικά και έτσι ισχύει η παραπάνω σχέση.

Η μερική πίεση αερίου δίνεται με την σχέση:

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} (P_T - w) \quad (4)$$

όπου	X_{CO_2}	:	γραμμομοριακό κλάσμα CO_2 στο ξηρό αέριο μείγμα (ή ποσοστό κατ' όγκο), αδιάστατο
	P_T	:	ολική πίεση του αερίου μίγματος, atm
	w	:	τάση ατμών νερού (=f(θερμοκρασίας)), atm

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2) και (3) έχουμε:

$$[CO_{2(aq)}] = (K_D / RT) P_{CO_2} \quad (5)$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα $[CO_{2(aq)}]$ όταν επέλθει χημική ισορροπία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας (T), της μερικής του πίεσης (P_{CO_2}) που εξασκεί σαν συστατικό του αέριου μείγματος (π.χ. ατμόσφαιρα) και ενός συγκεκριμένου μηχανισμού μεταφοράς του CO_2 μέσα από την διεπιφάνεια νερού - αερίου (K_D).

Αν καλέσουμε $K_D / RT = K_H$ σαν σταθερά Henry, ο νόμος Henry είναι:

$$[CO_{2(aq)}] = K_H P_{CO_2} \quad (6)$$

Τιμές της σταθεράς Henry για συγκεκριμένα αέρια σε θερμοκρασία 25 °C παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Με βάση την παραπάνω εξίσωση ορισμού της σταθεράς Henry οι μονάδες στις αντίστοιχες τιμές του K_H στο πίνακα είναι mole/atm*l. Οι τιμές της σταθεράς δίνονται στο πίνακα και με το συμβολισμό "p" που, όπως θα δούμε, χρησιμοποιείται συχνά στους υπολογισμούς.

Πίνακας 4.1: Τιμές Σταθεράς Henry, K_H , Αερίων στους 25°C

Αέριο	K_H	pK_H
N ₂	$6.40 \cdot 10^{-4}$	3.19
H ₂	$8.11 \cdot 10^{-4}$	3.09
CO	$9.55 \cdot 10^{-4}$	3.02
O ₂	$1.26 \cdot 10^{-3}$	2.90
CH ₄	$1.50 \cdot 10^{-3}$	2.82
NO	$1.88 \cdot 10^{-3}$	2.73
N ₂ O	$2.55 \cdot 10^{-2}$	1.59
CO ₂	$3.41 \cdot 10^{-2}$	1.47
CCl ₄	$3.72 \cdot 10^{-2}$	1.43
Hg	$8.70 \cdot 10^{-2}$	1.06
H ₂ S	$1.02 \cdot 10^{-1}$	0.99
CH ₃ Cl	$2.55 \cdot 10^{-1}$	0.59
SO ₂	$1.24 \cdot 10^0$	-0.09
NH ₃	$5.76 \cdot 10^1$	-1.76

Πηγή: Stumm & Morgan, 1981 - Thibodeaux, 1979

Έτσι, η εξίσωση (6) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε αέριο και να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στο νερό σαν συνάρτηση της μερικής του πίεσης με την προϋπόθεση ότι έχει επέλθει χημική ισορροπία μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης.

Αφού διαλυθεί κάποιο αέριο στο νερό πρέπει να εξετάσουμε αν αντιδρά με το νερό. Αν τέτοιες αντιδράσεις αερίου - νερού λαμβάνουν χώρα, το πρόβλημά μας είναι να βρούμε πια, τη σύσταση ενός ομογενούς διαλύματος.

Στην περίπτωση του CO₂ έχουμε πρωταρχικά την αντίδραση:



που καλείται αντίδραση ενυδάτωσης CO₂ και έχει μελετηθεί κινητικά. Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται με τη σχέση:

$$v_b = k'' [\text{CO}_2] \quad (7a)$$

Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι η αντίδραση αυτή είναι πολύ γρήγορη (όχι περισσότερη από μερικά λεπτά της ώρας). Έτσι, συγκρινόμενη η ταχύτητά της με την ταχύτητα μεταφοράς CO₂ από την αέρια στην υδατική φάση, είναι κατά πολύ μικρότερη. Μπορούμε λοιπόν να πούμε, ότι όλη η κινητική του

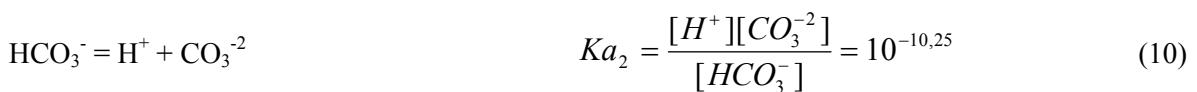
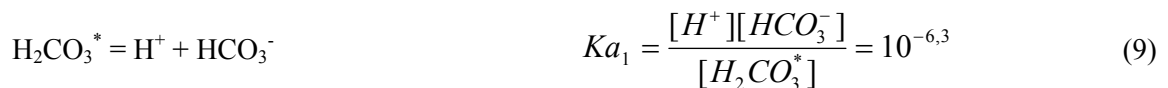
φαινομένου (μεταφορά - αντίδραση) καθορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς του CO₂ μέσω της διεπιφάνειας αερίου - νερού.

Στην περίπτωση νερού και CO₂ τα ανθρακικά είδη που δημιουργούνται στην υδατική φάση προέρχονται όλα από τη διάλυση, ενυδάτωση και τις αντιδράσεις του CO₂ με το νερό. Η ολική συγκέντρωση C_T των ανθρακικών ειδών σε αυτή την περίπτωση είναι:

$$C_T = (K_H / \alpha_0) P_{CO_2} \quad (8)$$

Η εξίσωση (8) δείχνει ότι όταν επέλθει ισορροπία στη διεπιφάνεια υδατικής και αέριας φάσης, η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών ειδών στη υδατική φάση, C_T, είναι συνάρτηση του pH (αφού $\alpha_0 = f(\text{pH})$), της θερμοκρασίας και της φύσης του διαλυμένου αερίου (αφού $K_H = f(T, \text{φύση αερίου})$) και της μερικής πίεσης, P_{CO₂}, του αερίου στην αέρια φάση.

Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση του μορίου H₂CO₃ είναι κατά πολύ μικρότερη από εκείνη που φαίνεται να έχει το διάλυμα CO₂ σε κατάσταση ισορροπίας. Είναι γνωστό ότι το ενυδατωμένο μόριο του CO₂ (CO_{2(aq)} ή CO₂ * H₂O) συμπεριφέρεται σαν οξύ. Οι χημικές ισορροπίες που ισχύουν για το διάλυμα αυτό δίνονται με τις παρακάτω σχέσεις στις οποίες η συνδυασμένη επίδραση του CO₂ συμβολίζεται σαν H₂CO₃* ([H₂CO₃*] = [H₂CO₃] + [CO_{2(aq)}]).



Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (8), (9) και (10) μπορούμε να εκφράσουμε τις συγκεντρώσεις των ανθρακικών ειδών στο υδατικό διάλυμα σαν συναρτήσεις της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα, P_{CO₂}:

$$[H_2CO_3^*] = \alpha_0 C_T = K_H P_{CO_2} \quad (11)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}}{[H^+]} * K_H P_{CO_2} \quad (12)$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} * K_H P_{CO_2} \quad (13)$$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις και γνωστά τα P_{CO_2} και τη θερμοκρασία, χρησιμοποιούμε διάγραμμα $pC - pH$ που δείχνει τις παραπάνω εξισώσεις γραφικά ενώ η σύσταση του διαλύματος ανθρακικών με ολική συγκέντρωση C_T , moles/l βρίσκεται με την πρωτονική συνθήκη όπως εξηγείται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Γραφική Παράσταση

Οι εξισώσεις (11), (12) και (13), σε συμβολισμό "p" γίνονται:

$$pH_2CO_3^* = pK_H + pP_{CO_2} \quad (11\alpha)$$

$$pHCO_3^- = pK_{a1} + pK_H + pP_{CO_2} - pH \quad (12\alpha)$$

$$pCO_3^{-2} = pK_{a1} + pK_{a2} + pK_H + pP_{CO_2} - 2pH \quad (13\alpha)$$

ή

$$pH_2C^* = \delta' \quad (11\beta)$$

$$pHC^- = \delta'' - pH \quad (12\beta)$$

$$pC^{-2} = \delta''' - 2pH \quad (13\beta)$$

Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και 25°C και θεωρώντας τις τιμές $pK_H=1,5 - pP_{CO_2}=3,5 - pK_{a1}=6,3 - pK_{a2}=10,25$ έχουμε:

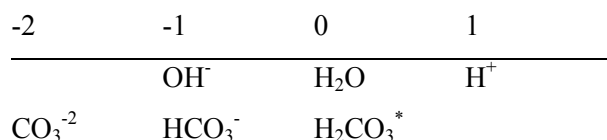
$$pH_2C^* = 5,0 \quad (11\gamma)$$

$$pHC^- = 11,3 - pH \quad (12\gamma)$$

$$pC^{-2} = 21,55 - 2pH \quad (13\gamma)$$

Το σχετικό διάγραμμα pC - pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Στο διάγραμμα φαίνεται και η καμπύλη για το C_T ($= [H_2C^*] + [HC^-] + [C^{-2}]$). Μεταβολή του PCO_2 έχει σαν αποτέλεσμα ανάλογη μεταβολή του C_T και όλες οι καμπύλες (εκτός των pH και pOH) κινούνται σύσσωμες προς τα πάνω (αύξηση του PCO_2) ή προς τα κάτω (μείωση του PCO_2) σε κάθετη κατεύθυνση.

Για καθαρό υδατικό διάλυμα CO_2 η πρωτονική συνθήκη είναι:



Έτσι έχουμε:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (14)$$

που σε όξινες συνθήκες προσεγγίζεται με τη σχέση:

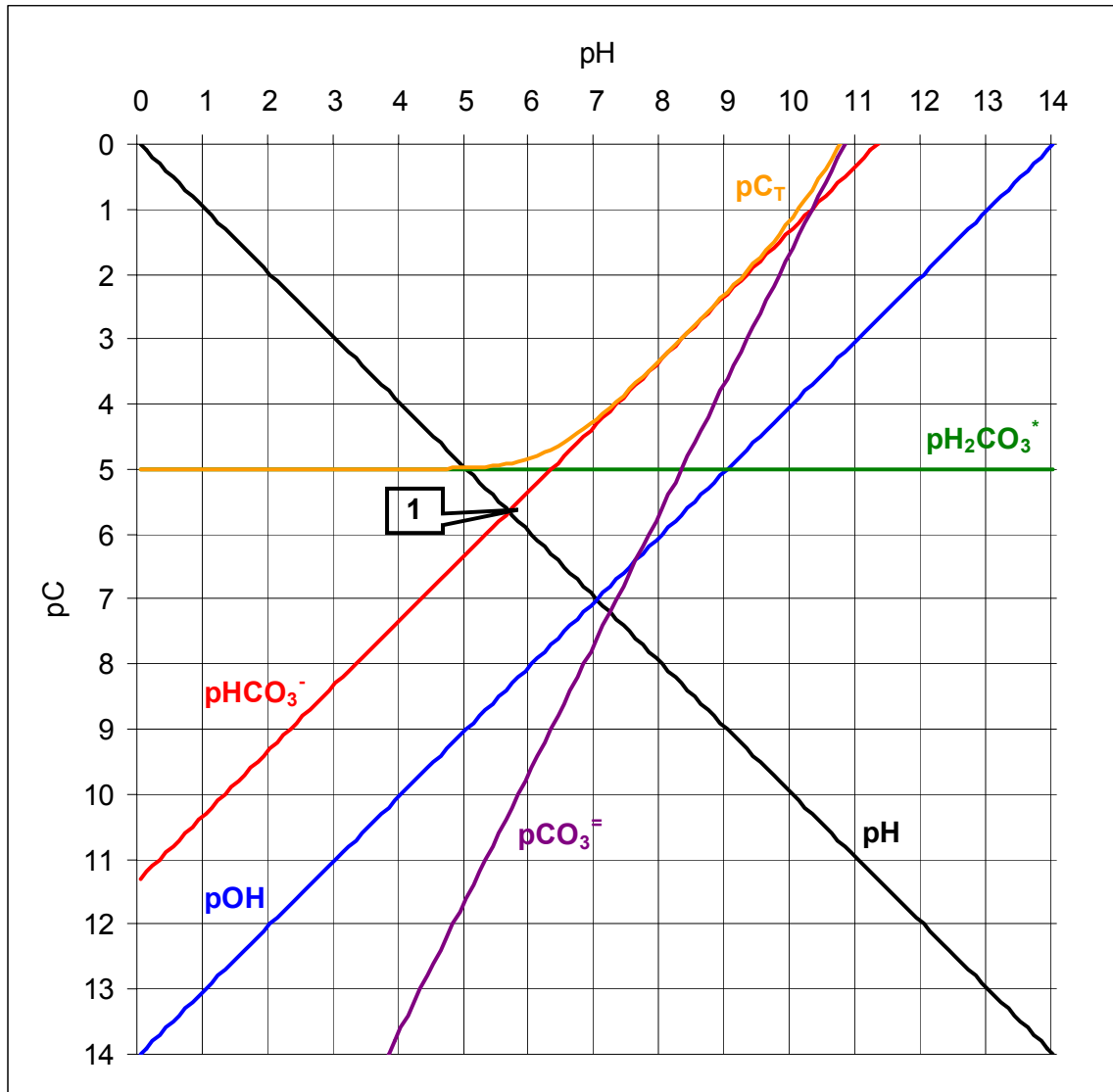
$$[H^+] = [HCO_3^-] \quad (\text{σημείο 1 - Σχήμα 4.2}) \quad (15)$$

που δίνει τη λύση δηλαδή τη σύσταση του διαλύματος. Έτσι, για τη περίπτωση αυτή έχουμε τη παρακάτω σύσταση διαλύματος που βρίσκεται φέρνοντας μια κάθετη ευθεία στο σημείο λύσης και διαβάζοντας στον άξονα pC τις αντίστοιχες τιμές από τις τομές της ευθείας αυτής με τις επί μέρους καμπύλες που εκπροσωπούν τα χημικά είδη του διαλύματος:

pH	=	5,65
pOH	=	8,35
pC _T	=	4,90
pH ₂ C*	=	5,00
pHC ⁻	=	5,65
pC ⁻²	=	10,15

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, αύξηση της PCO_2 έχει σαν αποτέλεσμα μείωση του pH. Με βάση το διάγραμμα αυτό, το pH της βροχής σε ισορροπία με ατμόσφαιρα $PCO_2=10^{-3,5}$ στους 25°C είναι 5,65. Διαφορές στην τιμή αυτή του pH από εκείνη που καθορίζεται πειραματικά (με πεχάμετρο) είναι

συνήθεις και οφείλονται σε συνθήκες μη-ισορροπίας, σφάλματα δειγματοληψίας ή ανάλυσης και σε άλλα διαλυμένα χημικά είδη εκτός του CO_2 .



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα pC-pH Συστήματος $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

4.2 ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑ

Η ρυθμιστική ικανότητα των γλυκών νερών της φύσης οφείλεται κύρια στα ανθρακικά είδη. Μας ενδιαφέρει, λοιπόν, να ξέρουμε πόσο οξύ ή βάση πρέπει να προστεθεί σε ένα νερό για να φτάσουμε σε ένα ορισμένο pH. Για το σκοπό αυτό πρέπει να υπολογίσουμε για ένα δεδομένο υδατικό διάλυμα την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέως (Acid Neutralizing Capacity, ANC) ή την ικανότητα εξουδετέρωσης βάσης (Base Neutralizing Capacity, BNC). Στην περίπτωση των ανθρακικών ορίζουμε την ANC σαν αλκαλικότητα (ALK) και την BNC σαν οξύτητα (ACY). Έτσι, η αλκαλικότητα είναι ένα μέτρο της ποσότητας ισχυρού οξέως που απαιτείται για να φέρει το διάλυμα σε ένα pH που αντιστοιχεί σε διάλυμα ανθρακικού οξέως, $H_2CO_3^*$, ολικής συγκέντρωσης C_T M (pH= 4,5).

Κατ' αναλογία, η οξύτητα είναι μέτρο της ποσότητας ισχυρής βάσης που απαιτείται για να φτάσουμε σε pH που αντιστοιχεί σε διάλυμα ανθρακικού νατρίου, Na_2CO_3 , ολικής συγκέντρωσης C_T M (pH = 10.3) αν η χρησιμοποιούμενη βάση είναι το καυστικό νάτριο, $NaOH$.

Με βάση τα παραπάνω η ANC αντιπροσωπεύει το συνολικό έλλειμμα πρωτονίων και η BNC τη συνολική περίσσεια πρωτονίων στο διάλυμα. Έτσι, έχουμε:

Πρωτονική Συνθήκη για $H_2CO_3^*$:

$$[H^+] = [OH^-] + [HC^-] + 2[C^{-2}] \quad (16)$$

ή

$$[ANC] = [OH^-] + [HC^-] + 2[C^{-2}] - [H^+] \quad (16a)$$

Πρωτονική Συνθήκη για Na_2CO_3 :

$$[H^+] + [HC^-] + 2[H_2C^*] = [OH^-] \quad (17)$$

ή

$$[BNC] = [H^+] + [HC^-] + 2[H_2C^*] - [OH^-] \quad (17a)$$

και για ανθρακούχα γλυκά νερά στη φύση:

$$[ALK] = C_T * (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+] \quad (16\beta)$$

και

$$[ACY] = C_T * (\alpha_1 + 2\alpha_0) + [H^+] - [OH^-] \quad (17\beta)$$

Για σύστημα ανοικτό στην ατμόσφαιρα όπου $C_T = K_H \cdot P_{CO_2}/a_0$ έχουμε:

$$[ALK] = \frac{K_H P_{CO_2}}{a_0} (a_1 + 2a_2) - [H^+] + [OH^-] \quad (16\gamma)$$

και

$$[ACY] = \frac{K_H P_{CO_2}}{a_0} (a_1 + 2a_0) + [H^+] - [OH^-] \quad (17\gamma)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις έχουν τρεις (3) ανεξάρτητες μεταβλητές: την αλκαλικότητα (ALK) ή οξύτητα (ACY), το C_T ή P_{CO_2} , και το pH. Πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι τα a_i είναι συναρτήσεις του pH και βρίσκονται για δεδομένη τιμή του pH αναλυτικά με τις γνωστές σχέσεις ή γραφικά από διάγραμμα $p a_i - pH$.

Εργαστηριακά, η αλκαλικότητα και η οξύτητα καθορίζονται με ανάλογες τιτλοδοτήσεις σε δείγματα φυσικών νερών ή υδατικών αποβλήτων. Έτσι, τιτλοδότηση του δείγματος με διάλυμα ισχυρού οξέως δεδομένης συγκέντρωσης (μοριακότητας) μέχρι το $pH = 4,5$ παρέχει την αλκαλικότητα ενώ τιτλοδότηση με διάλυμα ισχυρής βάσης μέχρι το $pH = 10,3$ παρέχει την οξύτητα.

Με βάση τις τιμές pH και αλκαλικότητας οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ολικής συγκέντρωσης ανθρακικών ειδών (C_T) και, κατά συνέπεια, των επί μέρους συγκεντρώσεων ανθρακικού οξέως ($[H_2CO_3^*]$), δισανθρακικής ρίζας ($[HCO_3^-]$) και ανθρακικής ρίζας ($[CO_3^{2-}]$). Αφού, όπως έχουμε αναφέρει, το ανθρακικό σύστημα είναι το κυρίαρχο σύστημα σε υδατικά διαλύματα "γλυκών" νερών η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών ειδών είναι συνήθως η μεγαλύτερη όλων των ανιόντων που συναντώνται στα υδατικά αυτά διαλύματα. Άρα, για μια ολοκληρωμένη εξέταση της ποιότητας ενός υδατικού διαλύματος είναι αναγκαίο να καθορίζουμε εργαστηριακά την αλκαλικότητά του και στη συνέχεια να υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ανθρακικών ειδών. Τέλος, αξιωματικά εδώ, ότι τα περισσότερα φυσικά νερά έχουν pH γύρω στα 7 που σημαίνει ότι το κύριο ανθρακικό είδος που επικρατεί σε αυτή τη περιοχή pH είναι η όξινη ανθρακική ρίζα με δευτερεύον είδος το ανθρακικό οξύ ενώ η ανθρακική ρίζα βρίσκεται σε κατά πολύ μικρότερη συγκέντρωση.

4.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ

Εξετάσαμε ήδη ετερογενή συστήματα νερού - αερίου. Τώρα θα εξετάσουμε συστήματα νερού - στερεού, δηλ. τη χημική ισορροπία δια μέσου της διεπιφάνειας νερού - στερεού. Κατά τη δημιουργία μιας τέτοιας διεπιφάνειας δύο φαινόμενα είναι δυνατό να συμβούν: διάλυση ή καθίζηση στερεού. Στα φαινόμενα αυτά στηρίζονται οι έννοιες ακόρεστο και υπερκορεσμένο διάλυμα ως προς ένα στερεό. Το ακόρεστο διάλυμα θα διαλύσει το στερεό ενώ το υπερκορεσμένο θα καθιζάνει το στερεό. Και στις δύο περιπτώσεις τα διαλύματα τείνουν στον κορεσμό δηλ. τη χημική ισορροπία τους. Έτσι, οι παράγραφοι που ακολουθούν εξετάζουν τις σταθερές διαλυτότητας στερεών στο νερό, την επίδραση που έχει ένα κοινό με το στερεό ιόν που βρίσκεται ήδη στο διάλυμα και τα διαγράμματα που υπάρχουν για τη διαλυτότητα και σταθερότητα των στερεών στο νερό.

4.3.1 Σταθερές διαλυτότητας

Κατά τη δημιουργία της διεπιφάνειας νερού - στερεού ισχύει η δυναμική ισορροπία που εκφράζει η αντίδραση:



Η ισχύς της παραπάνω αντίδρασης βασίζεται στο ότι υπάρχει πάντα η στερεή φάση. Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση (18) είναι:

$$[M^{+Y}]^z [X^{-Z}]^y / [M_zX_y(s)] \quad (19)$$

Αν το στερεό είναι καθαρό (δίχως προσμίξεις), η ενεργότητα του είναι ίση με 1 (εξ ορισμού) και η σχέση (19) γίνεται:

$$[M^{+Y}]^z [X^{-Z}]^y = K_{s0} \quad (19a)$$

όπου το K_{s0} καλείται σταθερά διαλυτότητας, και μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το ποσό του στερεού που βρίσκεται σε ισορροπία σε υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει τα ιόντα του στερεού. Αυτό, βέβαια δεν λαμβάνει υπ' όψη του το σχηματισμό συμπλόκων που τα ιόντα αυτά μπορούν να σχηματίσουν στο διάλυμα επηρεάζοντας, έτσι, την ισορροπία (τις επιδράσεις των συμπλόκων θα εξετάσουμε σε επόμενο κεφάλαιο).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ:

Η σταθερά διαλυτότητας του φθοριούχου ασβεστίου, $\text{CaF}_{2(s)}$, είναι $K_{s0}=4 \cdot 10^{-11}$. Ποια είναι η διαλυτότητα του στερεού;

Λύση:

Η αντίδραση και η αντίστοιχη εξίσωση ισορροπίας είναι:



$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2 = K_{s0} \quad (20\alpha)$$

Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (20) έχουμε ότι:

Ένα mole $\text{CaF}_{2(s)}$ δίνει 1 mole Ca^{+2} και 2 moles F^- , και άρα

S moles $\text{CaF}_{2(s)}$ δίνει S mole Ca^{+2} και 2S moles F^-

Έτσι, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τα κατιόντα ασβεστίου και τα ανιόντα φθορίου είναι:

$$[\text{Ca}^{+2}] = S$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

όπου S είναι η διαλυτότητα του $\text{CaF}_{2(s)}$. Από την εξίσωση (20α) έχουμε:

$$(S)(2S)^2 = 4 \cdot 10^{-11} \quad \text{ή} \quad 4S^3 = 4 \cdot 10^{-11} \quad \text{ή} \quad S = 2,15 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{και} \quad [\text{Ca}^{+2}] = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$[\text{F}^-] = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l}$$

4.3.2 Επίδραση κοινού ιόντος

Τι γίνεται όταν σε ένα καθαρό διάλυμα νερού - στερεού προσθέσουμε M moles άλατος που περιέχει κοινό με το στερεό ιόν; Απάντηση σε αυτό το ερώτημα θα δώσουμε εξετάζοντας ένα παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης:

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ:

Ποια είναι η διαλυτότητα, S, του $\text{CaF}_2(\text{s})$ σε διάλυμα που περιέχει από άλλη πηγή $10^{-2} \text{ M Ca}^{+2}$;

Λύση:

Τα ισοζύγια μάζας είναι:

$$[\text{Ca}^{+2}] = S + 10^{-2}$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω σχέσεις στο γινόμενο διαλυτότητας έχουμε:

$$(S + 10^{-2}) \cdot (2S)^2 = K_{s0} \text{ ή } 4S^3 + 4 \cdot 10^{-2}S^2 = 4 \cdot 10^{-11}$$

$$4S^2 \cdot (S + 10^{-2}) = 4 \cdot 10^{-11}$$

και για $S \ll 10^{-2}$ έχουμε $S + 10^{-2} \approx 10^{-2}$

$$\text{Άρα: } 10^{-2} \cdot S^2 = 10^{-11} \text{ ή } S = (10^{-9})^{0.5}$$

$$\text{ή } S = \underline{3,16 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}}$$

Βλέπουμε ότι η παρουσία κοινού ιόντος μειώνει τη διαλυτότητα του $\text{CaF}_2(\text{s})$. Αυτό το φαινόμενο εξηγείται με την αρχή Le Chatelier όπου η προσθήκη κοινού ιόντος προκαλεί - για την επίτευξη νέας ισορροπίας - καθίζηση στερεού.

4.3.3 Διάγραμμα Διαλυτότητας και Σταθερότητας Στερεών

Σε πολλές περιπτώσεις ένα μεταλλοκατιόν (π.χ. Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , κ.α.) μπορεί να σχηματίσει διάφορα στερεά ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα (π.χ. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ και $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{MgCO}_3(\text{s})$ και $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{FeCO}_3(\text{s})$ και $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, κλπ.). Με δεδομένες λοιπόν συνθήκες θέλουμε να ξέρουμε αν το μεταλλοκατιόν θα καθιζήσει ή θα διαλυθεί, και αν θα καθιζήσει, ποια στερεή μορφή θα έχει το στερεό στις συνθήκες αυτές. Στην παρακάτω εξέταση του φαινομένου αυτού υποθέτουμε ότι η μόνη διαλυτή μορφή του μεταλλοκατιόντος στο διάλυμα είναι η ελεύθερη (δηλ. δεν σχηματίζονται σύμπλοκα). Οι αρχές που αναπτύσσονται, βέβαια, εδώ μπορούν να εφαρμοστούν και στη περίπτωση

δημιουργίας συμπλόκων. Το παρακάτω παράδειγμα αφορά τις δύο κύριες μορφές αλάτων (στερεών) του ασβεστίου αλλά, με τον ίδιο τρόπο, αναλύονται ανάλογα συστήματα άλλων μεταλλοκατιόντων. Θα εξεταστούν δύο περιπτώσεις συστημάτων: κλειστό και ανοικτό ως προς την ατμόσφαιρα.

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Α: Κλειστό σύστημα με $C_T = \text{σταθερό}$.

Το σύστημα είναι κλειστό ως προς την αέρια φάση και θεωρούμε δυνατή την ύπαρξη δύο στερεών: του ανθρακικού ασβεστίου, $\text{CaCO}_{3(s)}$ και του υδροξειδίου του ασβεστίου, $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$. Έτσι έχουμε:

$$[\text{Ca}^{+2}] = K_{s0} / [\text{CO}_3^{-}] = K_{s0} / \alpha_2 C_T$$

ή με χρήση του συμβολισμού "p":

$$p\text{Ca}^{+2} = pK_{s0} - p\alpha_2 - pC_T$$

για $K_{s0} = 10^{-8.3}$ και $C_T = 10^{-4}$ M η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$p\text{Ca}^{+2} = 8.3 - 4 - p\alpha_2 \quad \text{ή} \quad p\text{Ca}^{+2} = 4.3 - p\alpha_2$$

Χρησιμοποιώντας διαγράμματα $p\alpha_i - \text{pH}$ και την παραπάνω εξίσωση έχουμε:

1. Περιοχή $\text{pH} > pK_{a2}$:

$$p\alpha_2 = 0 \quad \text{και} \quad p\text{Ca}^{+2} = 4.3$$

2. Περιοχή $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$:

$$dp\alpha_2 / d\text{pH} = -1 \quad \text{και} \quad \text{έτσι} \quad dp\text{Ca}^{+2} / d\text{pH} = +1$$

3. Περιοχή: $\text{pH} < pK_{a1}$:

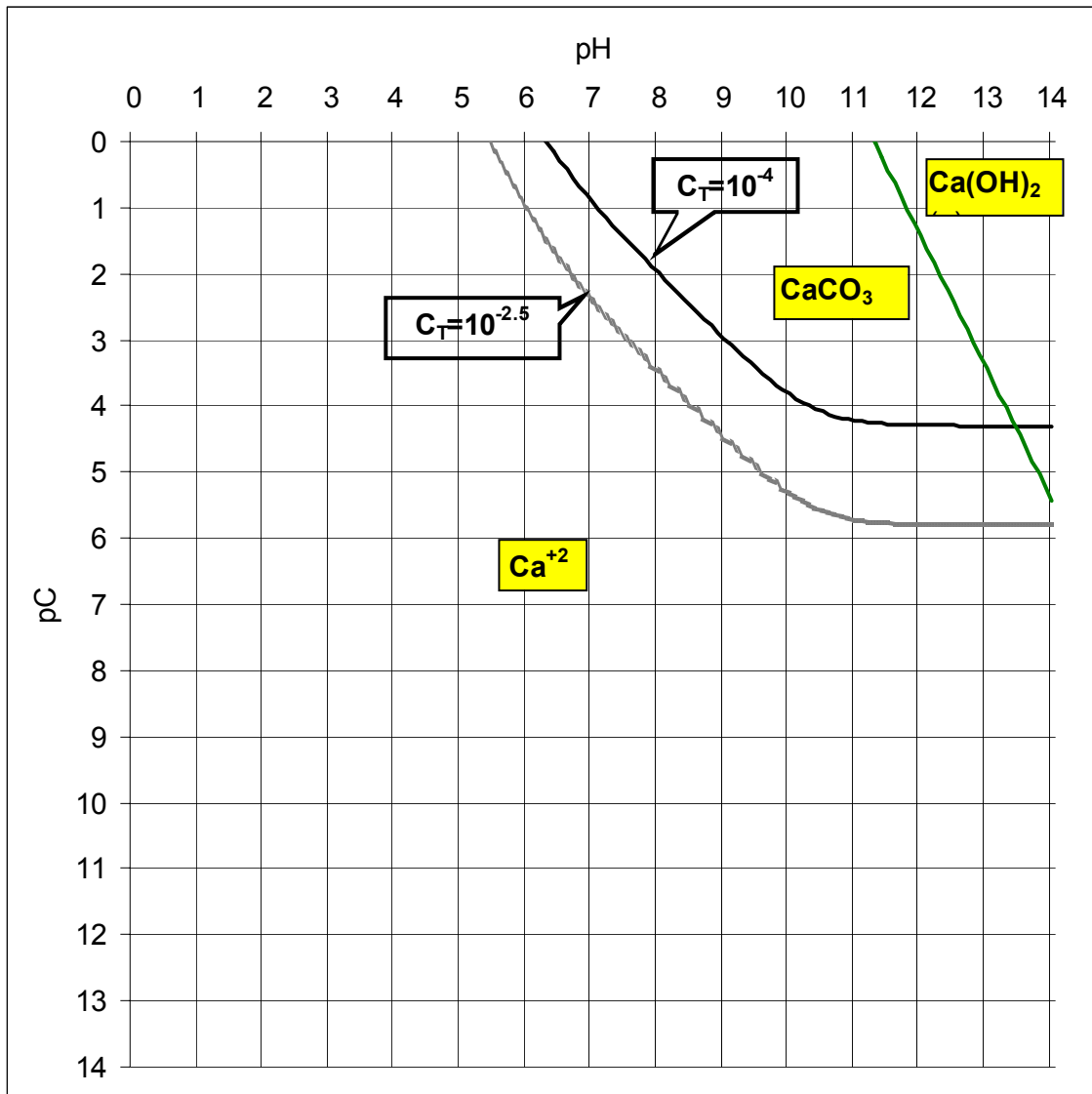
$$dp\alpha_2 / d\text{pH} = -2 \quad \text{και} \quad \text{έτσι} \quad dp\text{Ca}^{+2} / d\text{pH} = +2$$

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις που δίνουν τη τιμή και τις κλίσεις της καμπύλης που εκφράζουν οι σχετικές παράγωγοι, μπορούμε να σχεδιάσουμε τη καμπύλη που παριστάνει τη συγκέντρωση του

κατιόντος ασβεστίου (Σχήμα 4.3). Όπως φαίνεται στο σχήμα, μεταβολή της ολικής συγκέντρωσης ανθρακικών, C_T , έχει σαν αποτέλεσμα κάθετη μετατόπιση της καμπύλης. Σαν παράδειγμα, στο Σχήμα 4.3 έχει σχεδιαστεί και η καμπύλη που αντιστοιχεί σε $C_T = 10^{-2.5}$ M, τυπική τιμή για γλυκά νερά (διακεκομμένη γραμμή).

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

1. Για δεδομένο pH και C_T το στερεό που δίνει τη μικρότερη $[Ca^{+2}]$ είναι το πιο σταθερό. Π.χ. pH = 10: η διαλυτότητα καθορίζεται από το $CaCO_{3(s)}$ ενώ στο pH = 13.5 η διαλυτότητα καθορίζεται από το $Ca(OH)_{2(s)}$ (η σκιεγραμμένη καμπύλη δείχνει τις περιοχές επικράτησης των δύο στερεών μορφών που εξετάζουμε εδώ).
2. Για $C_T = 10^{-2.5}$ (γλυκά νερά) το pH πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 14 για να καθοριστεί η διαλυτότητα του $Ca(OH)_{2(s)}$. Έτσι στα γλυκά νερά της φύσης το Ca^{+2} καθιζάνει σαν $CaCO_{3(s)}$ σε περιπτώσεις υπερκορεσμού.
3. Με βάση το διάγραμμα, στην πάνω δεξιά από την καμπύλη περιοχή έχουμε υπερκορεσμένα διαλύματα και, άρα, καθίζηση στερεού ενώ κάτω αριστερά έχουμε διάλυση του στερεού.

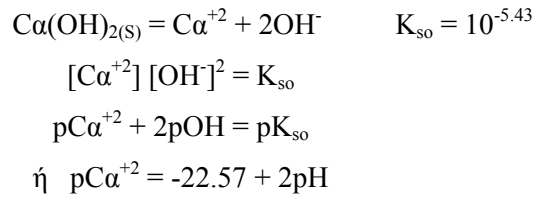


Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Διαλυτότητας Κλειστού Συστήματος Ca^{+2} - $\text{CaCO}_3(\text{s})$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ Β: Ανοικτό σύστημα (Αέριο - Νερό - Στερεό)

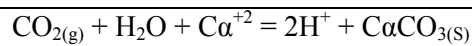
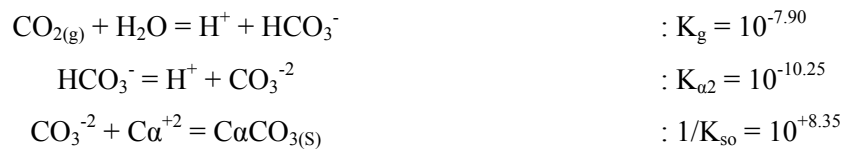
Οι μεταβλητές εδώ είναι το PCO_2 και το pH. Στην περίπτωση αυτή μας ενδιαφέρει να βρούμε περιοχές σε διαγράμματα PCO_2 - pH όπου υπερισχύει ένα δεδομένο στερεό. Και πάλι υποθέτουμε τρία είδη: Ca^{+2} - $\text{CaCO}_3(\text{s})$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ και θα εξετάσουμε τις ισορροπίες που δημιουργούνται μεταξύ αυτών των ειδών.

1) Ισορροπία μεταξύ Ca^{+2} και $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$



2) Ισορροπία μεταξύ Ca^{+2} και $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ (με $\text{CO}_{2(\text{g})}$)

Εδώ χρειάζεται να βρούμε μία αντίδραση που να συνδέει τα Ca^{+2} & $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ με το $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Έτσι έχουμε:



Με σταθερά χημικής ισορροπίας K_1 που υπολογίζεται σαν συνάρτηση των γνωστών σταθερών με τη σχέση:

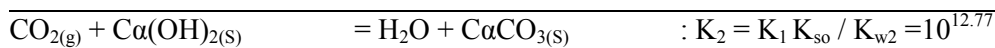
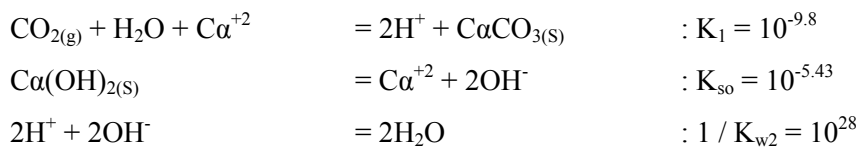
$$K_1 = K_{\text{g}} K_{\text{a2}} / K_{\text{so}} = 10^{-9.80}$$

Επίσης έχουμε:

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_{2(\text{g})}] [\text{Ca}^{+2}]$$

$$\text{ή } 2\text{pH} - 2\text{pPCO}_2 - \text{pCa}^{+2} = 9.8$$

3) Ισορροπία μεταξύ $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ και $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$



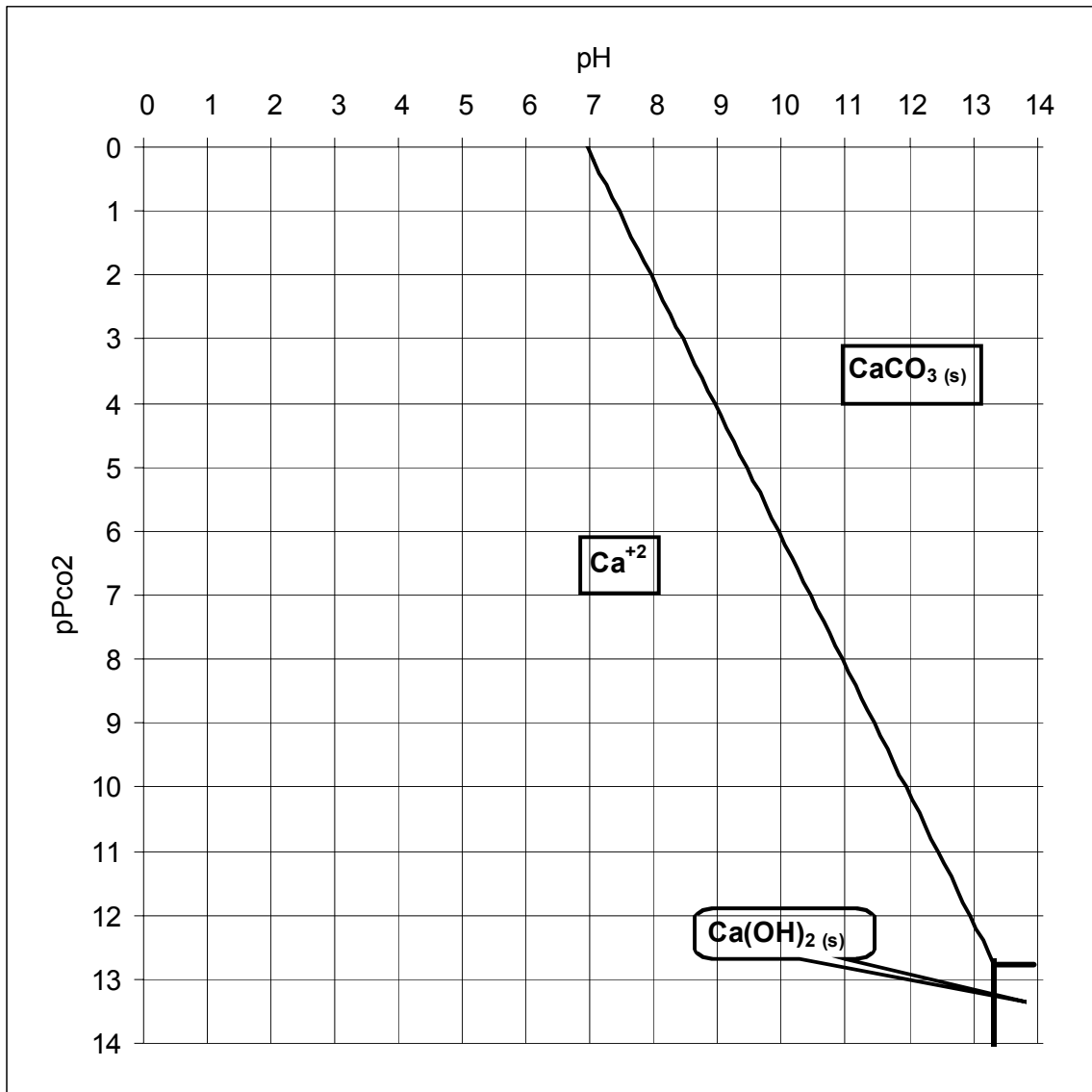
Επίσης έχουμε: $K_2 = 1 / [\text{CO}_{2(\text{g})}]$ και άρα $\text{p}K_2 = -\text{pPCO}_2$ ή $\text{pPCO}_2 = 12.77$

Υποθέτοντας $[Ca^{+2}] = 10^{-4} M$ (συνήθης συγκέντρωση στα γλυκά νερά) μπορούμε να κατασκευάσουμε διάγραμμα $pPCO_2 - pH$ για το σύστημα. Ο λόγος που πρέπει να καθορίσουμε τη $[Ca^{+2}]$ για να σχεδιάσουμε το διάγραμμα είναι γιατί η $[Ca^{+2}]$ είναι και αυτή μεταβλητή και αν δεν καθοριστεί το διάγραμμα πρέπει να γίνει τρισδιάστατο.

Ανακεφαλαιώνοντας, λοιπόν, έχουμε:

Ισορροπία	Εξίσωση
$Ca^{+2} - Ca(OH)_{2(s)}$	$pCa^{+2} = -22.57 + 2pH$ ή $2pH = 4 + 22.57$ ή <u>$pH = 13.29$</u>
$Ca^{+2} - CaCO_{3(s)}$	$2pH - pPCO_2 - pCa^{+2} = 9.8$ ή <u>$2pH - pPCO_2 = 13.8$</u>
$Ca(OH)_{2(s)} - CaCO_{3(s)}$	<u>$pPCO_2 = 12.77$</u>

Οι καμπύλες αυτές φαίνονται στο Σχήμα 4.4. Τα διαγράμματα σταθερότητας απαιτούν προσοχή κατά την κατασκευή τους γιατί οι καμπύλες πρέπει να τέμνονται σε κοινά σημεία. Για το λόγο αυτό, οι σταθερές ισορροπίας πρέπει να ελέγχονται επισταμένα και να είναι ακριβείς ώστε να ταιριάζουν οι καμπύλες. Έτσι για $[Ca^{+2}] = 10^{-4}$ έχουμε: $pH = 8$, $pPCO_2 = 1.5$, δηλ. είναι σταθερό το $CaCO_{3(s)}$. Σε $pH = 8$ και $pPCO_2 = 6$ είναι σταθερά τα Ca^{+2}



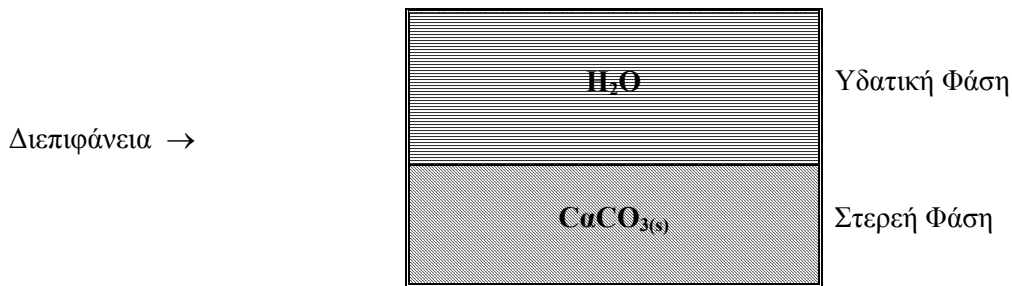
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Σταθερότητας Ανοικτού Συστήματος Ca^{+2} - $\text{CaCO}_3(\text{s})$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

4.4 ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το ετερογενές ανθρακικό σύστημα είναι ένα από τα πλέον σημαντικά και διαδεδομένα συστήματα στα υδατικά οικοσυστήματα της φύσης. Πρόσθετα, το χημικό αυτό σύστημα συναντάται σε πολλές περιπτώσεις εφαρμογών και ιδιαίτερα σε διεργασίες επεξεργασίας νερού και λυμάτων. Για το λόγο αυτό εξετάζουμε εδώ δύο περιπτώσεις του ανθρακικού συστήματος: κλειστό και ανοικτό σύστημα ως προς την ατμόσφαιρα.

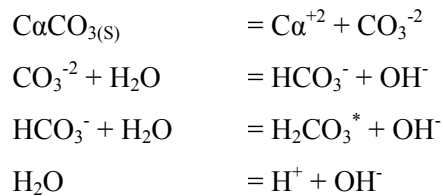
4.4.1 Κλειστό Σύστημα Νερού - Στερεού

Το σύστημα αυτό παριστάνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 4.5



Σχήμα 4.5: Απεικόνιση Κλειστού Συστήματος CaCO_{3(s)} / H₂O

Κατά την επαφή στερεού ανθρακικού ασβεστίου και νερού επέρχεται διάλυση του στερεού και λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Με βάση τις αντιδράσεις αυτές, τα εμπλεκόμενα χημικά είδη είναι: H⁺, OH⁻, Ca⁺², HCO₃⁻, CO₃⁻², H₂CO₃^{*}

Εξισώσεις χημικής ισορροπίας:

$$[\text{H}^{+}] [\text{OH}^{-}] = K_w \quad (21)$$

$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}] = K_{s0} \quad (22)$$

$$[\text{HCO}_3^{-}] [\text{H}^{+}] = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (23)$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] [\text{H}^{+}] = K_{a2} [\text{HCO}_3^{-}] \quad (24)$$

Ισοζύγιο Μάζας:

$$[Ca^{+2}] = C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \quad (25)$$

Ισοζύγιο Φορτίου:

$$2 [Ca^{+2}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{-2}] \quad (26)$$

Από την εξίσωση (22) έχουμε:

$$[Ca^{+2}] = K_{s0} / [CO_3^{-2}]$$

αφού $[CO_3^{-2}] = \alpha_2 C_T$,

$$[Ca^{+2}] = K_{s0} / \alpha_2 C_T$$

Από την εξίσωση (25) έχουμε ότι $[Ca^{+2}] = C_T$ άρα,

$$C_T = (K_{s0} / \alpha_2)^{1/2} \quad (27)$$

Με αντικατάσταση στην εξίσωση (26) έχουμε:

$$2C_T + [H^+] = K_w / [H^+] + \alpha_1 C_T + 2\alpha_2 C_T$$

και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (27) έχουμε:

$$2 (K_{s0} / \alpha_2)^{1/2} + [H^+] - K_w / [H^+] - \alpha_1 ((K_{s0} / \alpha_2)^{1/2}) - 2 \alpha_2 (K_{s0} / \alpha_2)^{1/2}$$

$$\text{ή } (K_{s0} / \alpha_2)^{1/2} (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [H^+] - K_w / [H^+] = 0 \quad (28)$$

Η εξίσωση (28) μπορεί να λυθεί με δοκιμές επιλέγοντας μια τιμή του pH, βρίσκοντας, αναλυτικά με τις εξισώσεις ή γραφικά με τη βοήθεια διαγράμματος $p_a - p_c$ τις τιμές των α_1 και α_2 , αντικαθιστώντας όλες αυτές τις τιμές στην εξίσωση και ελέγχοντας αν ισχύει η ισότητα. Αφού, κατά τη διάλυση του $CaCO_{3(s)}$, δημιουργούνται υδροξυλιόντα (OH^-) το διάλυμα θα είναι βασικό ($pH > 7$).

Με τον τρόπο αυτό βρίσκεται η σύσταση του υδατικού διαλύματος με την υπόθεση ότι έχει επέλθει χημική ισορροπία:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= 9.9 \\
 \text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} &= 3.9 \\
 \text{pH}_2\text{CO}_3^* &= 7.6 \\
 \text{pHCO}_3^- &= 4.0 \\
 \text{pCO}_3^{-2} &= 4.46
 \end{aligned}$$

Μπορούμε ακόμα να υπολογίζουμε την αλκαλικότητα (ALK) του υδατικού αυτού διαλύματος:

$$[\text{ALK}] = C_T (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 10^{-3.2} \text{ eq/l}$$

Το σύστημα μπορεί να λυθεί και γραφικά δημιουργώντας ένα κατάλληλο διάγραμμα pC - pH. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{+2}] &= C_T \\
 \text{ή } \text{pCa}^{+2} &= \text{pC}_T \quad (25\alpha)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{+2}] &= (\text{K}_{\text{so}}/\alpha_2)^{0.5} \\
 \text{ή } \text{pCa}^{+2} &= 0.5 \text{pK}_{\text{so}} - 0.5 \text{p}\alpha_2 \quad (27\alpha)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_3^{-2}] &= \alpha_2 C_T = \alpha_2 [\text{Ca}^{+2}] \\
 \text{ή } \text{pCO}_3^{-2} &= \text{p}\alpha_2 + \text{pCa}^{+2} \quad (29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-] &= \alpha_1 [\text{Ca}^{+2}] \\
 \text{ή } \text{pHCO}_3^- &= \text{p}\alpha_1 + \text{pCa}^{+2} \quad (30)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] &= \alpha_0 [\text{Ca}^{+2}] \\
 \text{ή } \text{pH}_2\text{CO}_3^* &= \text{p}\alpha_0 + \text{pCa}^{+2} \quad (31)
 \end{aligned}$$

Μπορούμε να σχεδιάζουμε τις καμπύλες των παραπάνω εξισώσεων με τη βοήθεια ενός διαγράμματος $\text{p}\alpha_i$ - pH. Ξέρουμε ότι στο διάγραμμα $\text{p}\alpha_i$ - pH οι κλίσεις των καμπυλών $\text{p}\alpha_i$ μεταβάλλονται στα σημεία $\text{pH} = \text{pK}_{\alpha_1} = 6.3$ και $\text{pH} = \text{pK}_{\alpha_2} = 10.25$.

Ξέρουμε ακόμα ότι οι κλίσεις μιας καμπύλης, που παριστάνει γραφικά μια μαθηματική εξίσωσης, δίνονται από την πρώτη παράγωγο ως προς pH ($\text{p}\chi \text{d}\text{p}\alpha_i / \text{d}\text{pH}$). Έτσι έχουμε:

Περιοχή I: $\text{pH} \gg \text{pK}_{\alpha_2} = 10.25$ και $\text{pK}_{\text{so}} = 8.3$

Στην περιοχή αυτή $p\alpha_2 = 0$ και $dp\alpha_2 / dpH = 0$

Έτσι χρησιμοποιώντας την εξίσωση (27α) έχουμε:

$$pCa^{+2} = 0.5 pK_{s0} - 0.5p\alpha_2 = 0.5 (8.3) - 0.5 (0)$$

$$\text{ή } pCa^{+2} = 4.15$$

Η κλίση της καμπύλης βρίσκεται παραγωγίζοντας:

$$\begin{aligned} \text{κλίση} &= dpCa^{+2} / dpH = 0.5 * dpK_{s0} / dpH - 0.5 * dp\alpha_2 / dpH \\ &= 0.5 * (0) - 0.5 * (0) = 0 \end{aligned}$$

Άρα στην περιοχή αυτή έχουμε για το $pCa^{+2} = pC_T$ από την (25α) ότι είναι καμπύλη παράλληλη στον άξονα pH και σε θέση όπου $pC = 4.15$. (Η παράγωγος dpK_{s0}/dpH είναι μηδέν γιατί σύμφωνα με τους κανόνες παραγωγίσης η παράγωγος σταθεράς c είναι 0 δηλ. $dc/dx = 0$)

Περιοχή II: $pK_{a1} \ll pH \ll pK_{a2}$ και $dp\alpha_2 / dpH = -1$

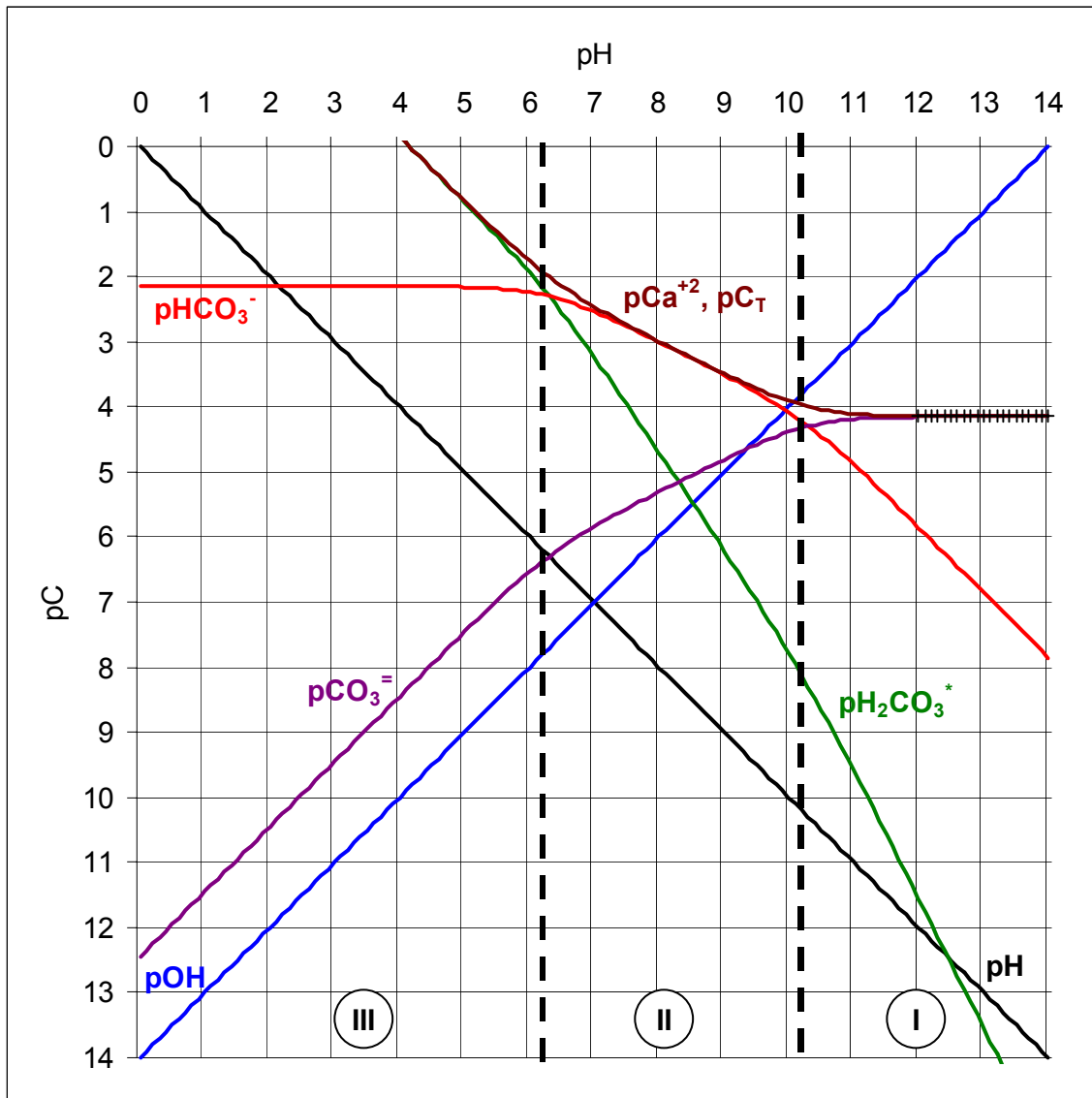
$$\begin{aligned} \text{κλίση} &= dpCa^{+2} / dpH = 0.5 * dpK_{s0} / dpH - 0.5 * dp\alpha_2 / dpH \\ &= 0.5 * (0) - 0.5 * (-1) = + 1/2 \end{aligned}$$

Περιοχή III: $pH \ll pK_{a1}$ και $dp\alpha_2 / dpH = -2$

$$\begin{aligned} \text{κλίση} &= dpCa^{+2} / dpH = 0.5 * dpK_{s0} / dpH - 0.5 * dp\alpha_2 / dpH \\ &= 0.5 * (0) - 0.5 * (-2) = + 1 \end{aligned}$$

Ανακεφαλαιώνοντας έχουμε:

Εξίσωση	Κλίση	Περιοχή		
		I	II	III
$pCa^{+2} = 0.5pK_{so} + 0.5 p\alpha_2$	$dpCa^{+2} / dpH$	0	+ 1/2	+1
$pCO_3^{-2} = p\alpha_2 + pCa^{+2}$	$dp\alpha_2 / dpH$	0	-1	-2
	$dpCO_3^{-2} / dpH$	0	-1/2	-1
$pHCO_3^- = p\alpha_1 + pCa^{+2}$	$dp\alpha_1 / dpH$	1	0	-1
	$dpHCO_3^- / dpH$	1	+1/2	0
$pH_2CO_3^* = p\alpha_0 + pCa^{+2}$	$dp\alpha_0 / dpH$	2	+1	0
	$dpH_2CO_3^* / dpH$	2	+3/2	+1



Σχήμα 4.6: Κλειστό Σύστημα $\text{CaCO}_3(\text{s}) - \text{H}_2$

Παρατηρούμε ότι:

1. Στο $\text{pH} = 12$ το $\text{CaCO}_3(\text{s})$ είναι θερμοδυναμικά ασταθές και έτσι δεν μπορεί να υπάρξει (γραμμή ++++++++).

2. Η πρωτονική συνθήκη για καθαρό διάλυμα $\text{CaCO}_3(\text{s})$ είναι:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HC}^-] + 2 [\text{H}_2\text{C}^*]$$

$$\text{ή} \quad [\text{OH}^-] \approx [\text{HC}^-]$$

Στο σημείο όπου τέμνονται οι δύο αυτές καμπύλες δίδεται η λύση ($\text{pH} = 9,9$) δηλ. η σύσταση του διαλύματος.

3. Η καμπύλη pC_T ή pCa^{+2} χωρίζει το διάγραμμα $\text{pC} - \text{pH}$ σε δύο περιοχές. Αν κάποιο διάλυμα - όχι σε επαφή με αέρια φάση - βρεθεί πειραματικά (δηλ. με χημική ανάλυση) ότι έχει μια σύσταση (pCa^{+2} , pH) στην πάνω δεξιά περιοχή, είναι υπερκορεσμένο ως προς το $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ και θα κινηθεί σε κατεύθυνση που θα το φέρει σε ισορροπία δηλ. προς τα κάτω μέχρις ότου φτάσει στην καμπύλη pCa^{+2} καθιζάνοντας έτσι στερεό $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$. Το αντίθετο θα συμβεί αν το διάλυμα βρίσκεται στην κάτω αριστερή περιοχή (το $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ θα διαλυθεί).
4. Αν στο διάλυμα προστεθεί ένα οξύ ή μια βάση που δεν αντιδρά με τα χημικά είδη που υπάρχουν στο διάλυμα (ισχυρό οξύ ή ισχυρή βάση) το αποτέλεσμα είναι διάλυση ή καθίζηση $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ αντίστοιχα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ (Σχήμα 4.7)

1) Διάλυμα Α: $\text{pH} = 9$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 2$

θα κινηθεί κάθετα προς τα κάτω για επίτευξη χημικής ισορροπίας.

$\text{pH} = 9$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 3,5$: Καθίζηση $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$

2) Διάλυμα Β: $\text{pH} = 10,5$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 6$

θα κινηθεί κάθετα προς τα πάνω για επίτευξη χημικής ισορροπίας

$\text{pH} = 10,5$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 2,5$: Διάλυση $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$

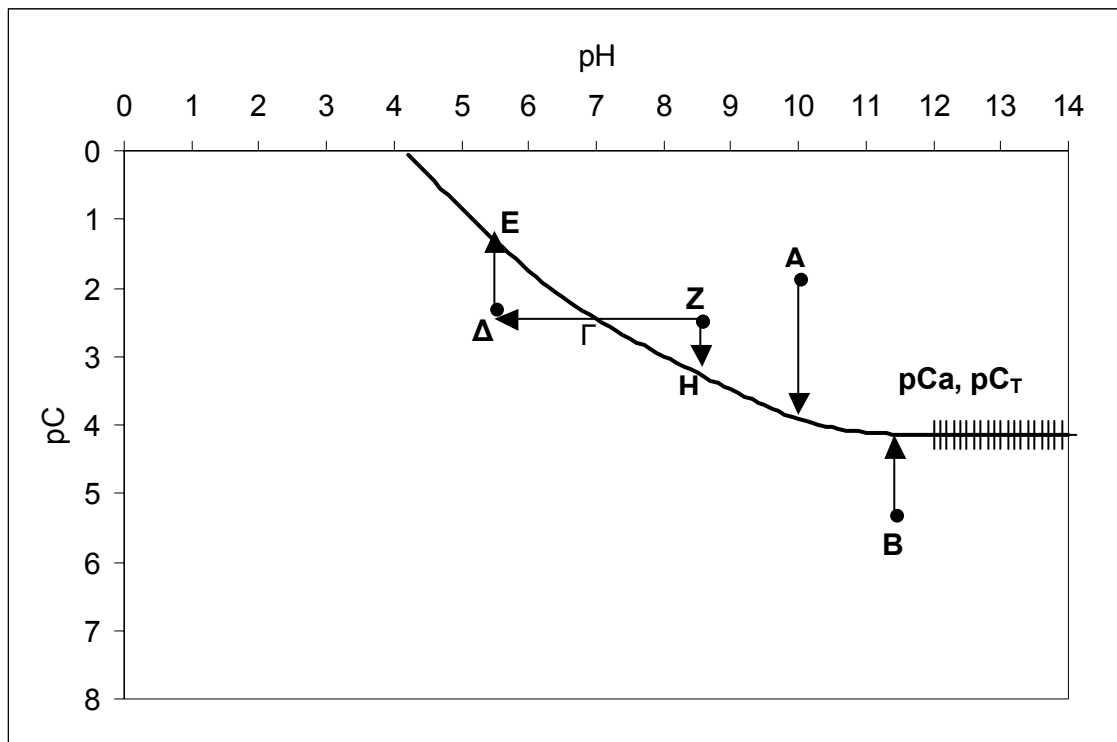
3) Διάλυμα Γ: $\text{pH} = 7$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 2,5$ (σημείο Γ)

α) Προσθήκη οξέως για να έχουμε $\text{pH} = 5$ (σημείο Δ). Το σύστημα θα κινηθεί στο σημείο Ε για ισορροπία.

$\text{pH} = 5$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 0,9$: Διάλυση $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$

β) Προσθήκη βάσης για να έχουμε $\text{pH} = 8$ (σημείο Ζ). Το σύστημα θα κινηθεί στο σημείο Η για ισορροπία.

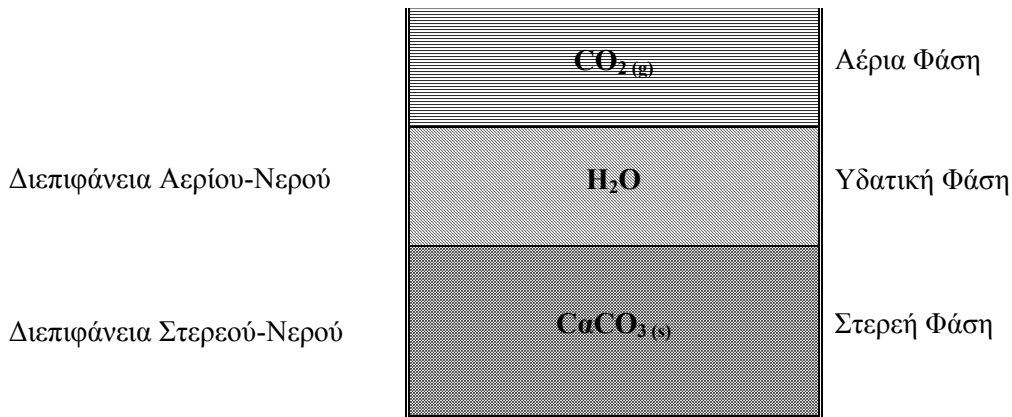
$\text{pH} = 8$, $\text{pC}_T = \text{pCa}^{+2} = 3$: Καθίζηση $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$



Σχήμα 4.7: Κλειστό Σύστημα $\text{CaCO}_3(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}$ (Παραδείγματα εφαρμογής)

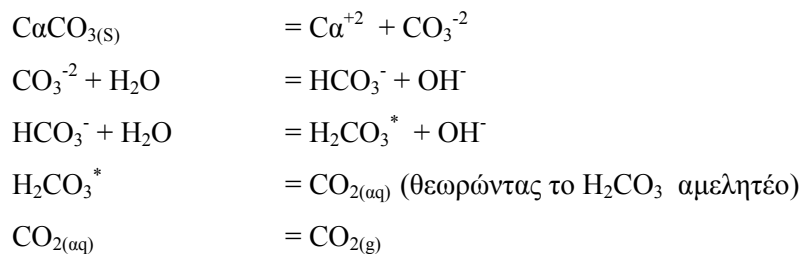
4.4.2 Ανοικτό Σύστημα Αέριου - Νερού - Στερεού

Το σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8



Σχήμα 4.8: Απεικόνιση Ανοικτού Συστήματος $CO_{2(g)} - H_2O - CaCO_{3(s)}$

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση αυτή είναι:



Το σύστημα αυτό είναι παρόμοιο εκείνου που έχουμε ήδη εξετάσει (διαλυμένο CO_2) με την προσθήκη όμως της στερεάς φάσης. Έτσι έχουμε:

$$[H_2CO_3^*] = \alpha_0 C_T = K_H P_{CO_2}$$

ή

$$C_T = (1/\alpha_0) K_H P_{CO_2} \quad (32)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_1 C_T = (\alpha_1/\alpha_0) K_H P_{CO_2} = (K_{a1}/[H^+]) K_H P_{CO_2} \quad (33)$$

$$[CO_3^{-2}] = \alpha_2 C_T = (\alpha_2/\alpha_0) K_H P_{CO_2} = (K_{a1}K_{a2}/[H^+]^2) K_H P_{CO_2} \quad (34)$$

Για το σύστημα αυτό δεν ισχύει η σχέση $[Ca^{+2}] = C_T$ γιατί υπάρχει συνεισφορά ανθρακικών όχι μόνο από την διάλυση του στερεού $CaCO_{3(s)}$ αλλά και από τη διάλυση του αερίου $CO_{2(g)}$.

Η εξίσωση ισοζυγίου φορτίου είναι, βέβαια η ίδια όπως και στο κλειστό σύστημα:

$$2 [Ca^{+2}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}] \quad (35)$$

Χρησιμοποιώντας το γινόμενο διαλυτότητας του $CaCO_{3(s)}$ έχουμε τα εξής:

$$[Ca^{+2}] = K_{s0} / [CO_3^{-2}] = K_{s0} [H^+]^2 / K_{a1}K_{a2}K_H P_{CO_2} \quad (36)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (33),(34) και (36) στη (35) έχουμε:

$$\frac{2K_{s0}[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}K_H P_{CO_2}} + [H^+] = \frac{K_W}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_H P_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2K_{a1}K_{a2}K_H P_{CO_2}}{[H^+]}$$

Για ανοικτό στην ατμόσφαιρα σύστημα ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ = σταθερό) και $K_{s0}=10^{-8,3}$, $K_{a1} = 10^{-6,3}$, $K_{a2} = 10^{-10,25}$, $K_H = 10^{-1,5}$ έχουμε:

$$2*10^{-8,3}*[H^+]^2 / 10^{-21,55} + [H^+] = 10^{-14} / [H^+] + 10^{-11,3} / [H^+] + 2*10^{-21,55} / [H^+]^2$$

$$\text{ή } 2*10^{-13,25}*[H^+]^4 + [H^+]^3 - (10^{-14} + 10^{-11,3}) [H^+] - 2*10^{-21,55} = 0$$

που αν λυθεί με δοκιμές δίνει $pH=8.3$ (γιατί είναι μικρότερο από το $pH = 9,9$ που είχαμε στο κλειστό σύστημα;).

Για γραφική λύση πρέπει να εκφράσουμε όλες τις συγκεντρώσεις σαν συναρτήσεις του pH :

$$[H_2C^*] = K_H * P_{CO_2}$$

$$pH_2C^* = pK_H + P_{CO_2} = 1,5 + 3,5 = 5,0$$

$$[HC^-] = (K_{a1} / [H^+]) K_H * P_{CO_2}$$

$$pHC^- = pK_{a1} - pH + pH_2C^* = 11,3 - pH$$

$$[C^{-2}] = (K_{a1}K_{a2} / p[H^+]^2) * K_H * P_{CO_2}$$

$$pC^{-2} = pK_{a2} - 2pH + 11,3 = 21,55 - 2pH$$

$$[Ca^{+2}] = K_{s0} * [H^+]^2 / (K_{a1} * K_{a2} * K_{HP_{CO2}})$$

$$pCa^{+2} = pK_{s0} + 2pH - 21,55 = -13,25 + 2pH$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εξισώσεις κατασκευάζουμε το διάγραμμα pC-pH (σχήμα 4.9). Για ένα διάλυμα που περιέχει μόνο τα χημικά είδη του συστήματος $CaCO_{3(s)} - H_2O - CO_{2(g)}$ η εξίσωση ισοζυγίου πρωτονίων (ΧΕΜΠΣ) είναι:

$$[H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3^*] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}]$$

και γύρω στην ουδέτερη περιοχή του pH προσεγγίζεται με:

$$[H_2CO_3^*] \approx [CO_3^{-2}] \text{ (σημείο A στο διάγραμμα)}$$

που δίνει λύση στο $pH \approx 8,3$

Αν προστεθεί κάποιο οξύ ή βάση θα έχουμε μετατόπιση του pH προς αριστερά ή δεξιά αντίστοιχα. Αν π.χ. προστεθεί αρκετό οξύ για να κατεβάσει το pH στο 5,0 η συγκέντρωση του κατιόντος ασβεστίου, $[Ca^{+2}]$, θα αυξηθεί ενώ η ολική συγκέντρωση ανθρακικών ειδών, C_T , θα μειωθεί. Το αντίθετο θα συμβεί αν προστεθεί βάση. Κάθε κάθετη γραμμή στο διάγραμμα αντιστοιχεί σε μια σύσταση ισορροπίας για καθορισμένο pH.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

$$pH = 5,0$$

$$pCa^{+2} = -3,3$$

$$pC_T = 5,0$$

$$pH = 8,3$$

$$pCa^{+2} = 3,4$$

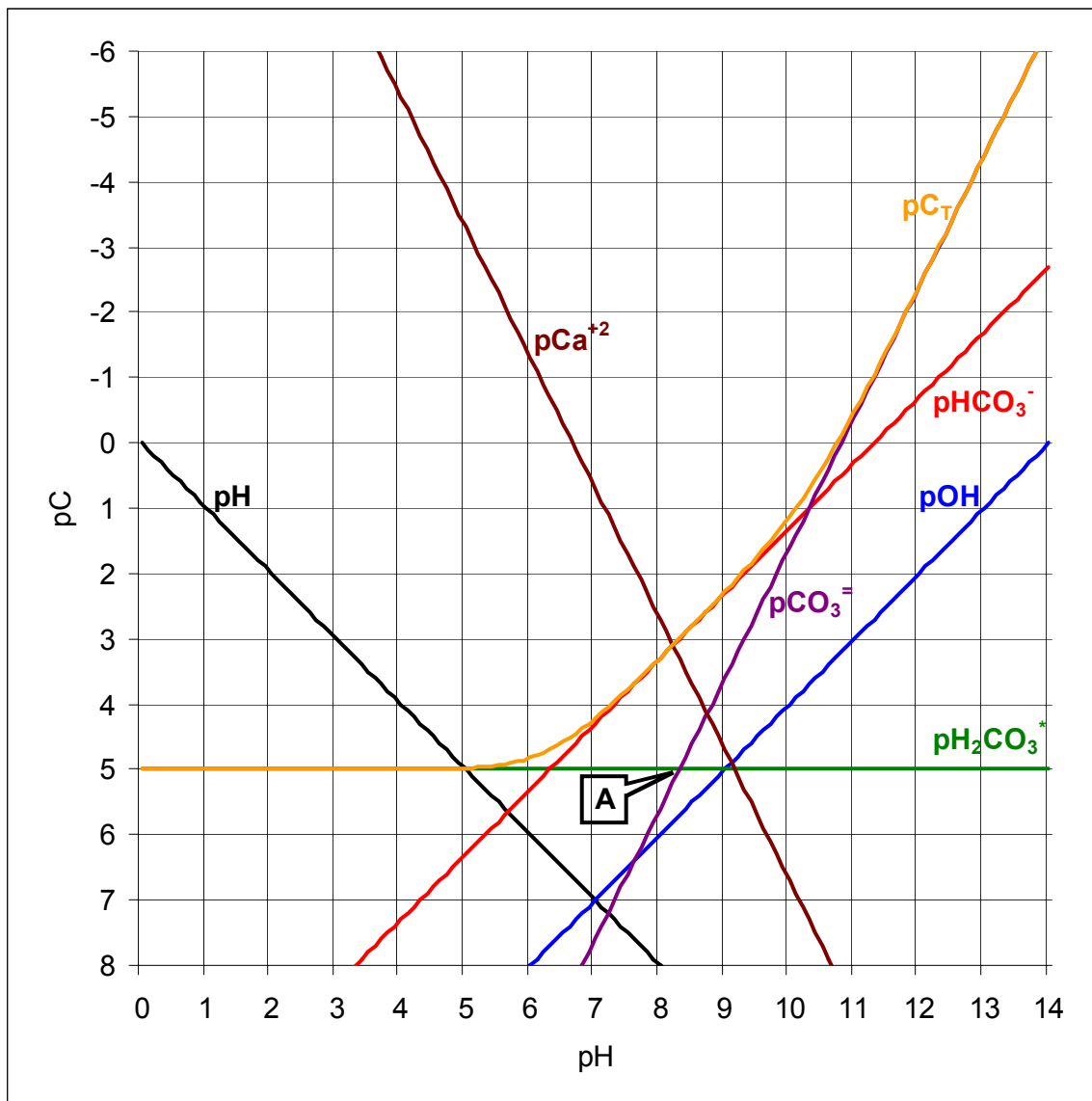
$$pC_T = 3,1$$

$$pH = 11$$

$$pCa^{+2} = 8,9$$

$$pC_T = -0,5$$

(Πως γίνεται να αυξάνει το $[Ca^{+2}]$ ενώ μειώνεται το C_T και το αντίστροφο;)



Σχήμα 4.9: Απεικόνιση Ανοιχτού Συστήματος CO_{2(g)} - H₂O - CaCO_{3(s)}

5 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η δημιουργία συμπλόκων χημικών ειδών (complex chemical species) είναι ένα φαινόμενο σημαντικής σημασίας στην εξέταση της χημικής συμπεριφοράς φυσικών νερών και υδατικών αποβλήτων. Σύμπλοκα χημικά είδη που σχηματίζουν τα μεταλλικά κατιόντα συμπεριλαμβανομένων των τοξικών βαρέων μετάλλων (heavy metals) προκαλούν σημαντικές μεταβολές στη χημική συμπεριφορά τους σε υδατικά διαλύματα. Έτσι η δημιουργία συμπλόκων χημικών ειδών που εμπλέκουν μεταλλοκατιόντα έχει σαν αποτέλεσμα σημαντικές διαφοροποιήσεις στη διαλυτότητα, τη τοξικότητα και την προσρόφηση αυτών των μεταλλοκατιόντων. Είναι λοιπόν απαραίτητο στους θεωρητικούς υπολογισμούς που αφορούν ισορροπίες μεταλλοκατιόντων να εξετάζεται η δυνατότητα δημιουργίας συμπλόκων και να ενσωματώνονται οι σχετικές εξισώσεις στην επίλυση σχετικών προβλημάτων.

Τα σύμπλοκα χημικά είδη των μεταλλοκατιόντων εμπλέκονται σε μεγάλο βαθμό κατά τη χημική επεξεργασία βιομηχανικών -κύρια- αποβλήτων που περιέχουν μεταλλοκατιόντα. Αφού είπαμε είδη ότι η συμπεριφορά των μεταλλοκατιόντων στα υδατικά διαλύματα επηρεάζεται από τη δημιουργία συμπλόκων, η εμβάθυνση σε θέματα δημιουργίας και συμπεριφοράς τέτοιων συμπλόκων μας επιτρέπει να σχεδιάζουμε διεργασίες απομάκρυνσης των μεταλλοκατιόντων από αυτά τα απόβλητα. Πρέπει να τονίσουμε βέβαια, ότι παρόμοιου είδους διεργασίες απαντώνται στα φυσικά οικοσυστήματα και ευθύνονται κατά πολύ για τη περιβαλλοντική συμπεριφορά των μεταλλοκατιόντων.

Σημαντική σημασία έχει η δημιουργία συμπλόκων χημικών ειδών και στο εργαστήριο. Έτσι στην εργαστηριακή ανάλυση σκληρότητας του νερού (water hardness) τα κατιόντα ασβεστίου, Ca^{+2} , και μαγνησίου, Mg^{+2} , που προκαλούν κατά κύριο λόγο τη σκληρότητα του νερού, προσδιορίζονται με τη βοήθεια συμπλόκων χημικών ειδών που σχηματίζουν με το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA). Ανάλογες περιπτώσεις έχουμε στον προσδιορισμό της Χημικής Απαίτησης Οξυγόνου (ΧΑΟ ή COD-Chemical Oxygen Demand), στον προσδιορισμό χλωροανιόντων, Cl^- , κ.α.

Εδώ θα εξετάσουμε ορισμένα μόνο θέματα που αφορούν το σχηματισμό συμπλόκων χημικών ειδών στα υδατικά διαλύματα.

5.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Τα σύμπλοκα αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κεντρικά χημικά είδη (central chemical species) και από ένα αριθμό ιόντων ή μορίων που τα περιβάλλουν σχηματίζοντας μαζί τους δεσμούς, τους υποκαταστάτες (ligands). Από περιβαλλοντικής σκοπιάς όπως αναφέραμε τα πλέον σημαντικά σύμπλοκα είναι αυτά που έχουν κάποιο μεταλλικό κατιόν σαν κεντρικό είδος και διάφορους ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες.

Το σχηματιζόμενο σύμπλοκο χημικό είδος μπορεί να είναι ουδέτερο, ανιονικό ή κατιοντικό κάτι που εξαρτάται από τα φορτία των κεντρικών ατόμων και των υποκαταστατών. Οι δεσμοί που σχηματίζονται μπορεί να είναι ηλεκτροστατικοί ομοιοπολικοί ή κάποιος συνδυασμός τους.

Ο αριθμός των σχηματιζόμενων δεσμών μεταξύ κεντρικού χημικού είδους και υποκαταστατών καλείται αριθμός μοριακής σύνταξης (coordination number). Για παράδειγμα, το σύμπλοκο χημικό είδος που αποτελείται από το κατιόν του κοβαλτίου σαν κεντρικό χημικό είδος και υποκαταστάτες το μόριο νερού και το ανιόν χλωρίου, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{+2}$, έχει αριθμό μοριακής σύνταξης ίσο με έξι (6) γιατί το κεντρικό κατιόν, Co^{+3} , έχει δημιουργήσει πέντε (5) δεσμούς με το H_2O και ένα (1) με το Cl^- . Οι δεσμοί δημιουργούνται με προσφορά ζεύγους ηλεκτρονίων από μέρους των υποκαταστατών προς το κεντρικό άτομο ή ιόν. Ο αριθμός μοριακής σύνταξης που συναντάται και στη περίπτωση ιοντικών κρυστάλλων αναλογεί σε μια στερεοχημική μορφή του δημιουργούμενου συμπλόκου. Για παράδειγμα, σύμπλοκα με αριθμό μοριακής σύνταξης ίσο με έξι (6) έχουν οκταεδρική διάταξη στο χώρο με το κεντρικό είδος στο κέντρο του οκταέδρου.

Επειδή τα μεταλλοκατιόντα έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (διαθέσιμα ατομικά τροχιακά) σχηματίζουν όλα τέτοια σύμπλοκα χημικά είδη. Με βάση τον ορισμό του Lewis όπου οι δότες ηλεκτρονίων θεωρούνται βάσεις ενώ οι δέκτες ηλεκτρονίων θεωρούνται οξέα, τα κεντρικά χημικά είδη θεωρούνται σαν οξέα και οι υποκαταστάτες σαν βάσεις. Για το λόγο αυτό πολλές έννοιες που αφορούν τη χημική ισορροπία οξέων - βάσεων ισχύουν και χρησιμοποιούνται και κατά την εξέταση της χημικής ισορροπίας που αφορά το σχηματισμό συμπλόκων χημικών ειδών.

Οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό χημικό είδος σε ένα μόνο σημείο καλούνται μονοδοντικοί (monodentate) και εκείνοι που συνδέονται με περισσότερα σημεία, πολυδοντικοί (polydentate) ή χηλικοί (chelic). Το σχήμα 5.1 παρουσιάζει παραδείγματα υποκαταστατών. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται με ένα κεντρικό μεταλλοκατιόν και ένα πολυδοντικό ή χηλικό υποκαταστάτη καλούνται χηλικές ενώσεις (χηλή = δαγκάνα αστακού).

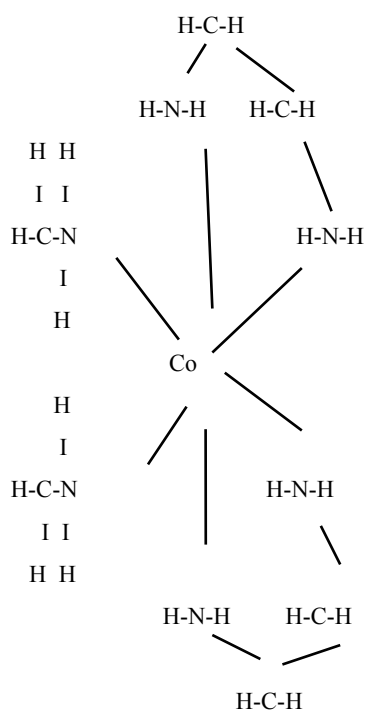
Μονοδοντικοί: :Cl⁻ :NH₃ :H₂O
 χλωροανιόν αμμωνία νερό

Διδοντικοί: O O:
 \ / H H H H
 I I I I
 C-C :N - C - C - N:
 / \ I I I I
 :O O H H H H
 οξαλικά ανιόντα αιθυλενοδιαμίνη

Τριδοντικοί: H
 I
 :O O H O
 \ I I //
 C - C - C - C
 // I I \
 O C H O:
 / \
 :O O
 κιτρικά ανιόντα

Εξάδοντικοί: O H H O
 \ I I //
 C - C C - C
 / I / \
 :O H H O:
 H H
 I I
 :N - C - C - N:
 I I
 H H
 :O H H O:
 \ I I /
 C - C C - C
 // I I \
 O H H O
 αιθυλενο-διάμινο-τετραοξικά ανιόντα

Χηλικές Ενώσεις:



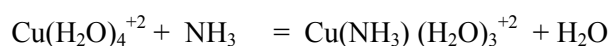
χηλική ένωση κοβαλτίου και αιθυλενοδιαμίνης

Σχήμα 5.1: Παραδείγματα Υποκαταστατών και Συμπλόκων

5.2 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

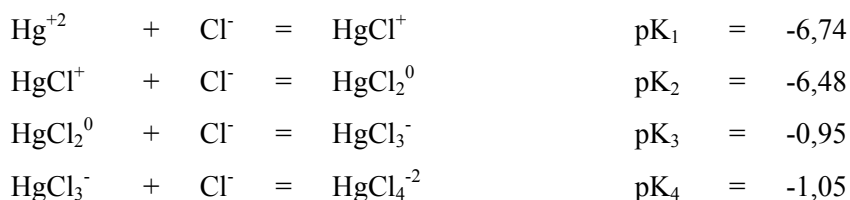
Στα υδατικά διαλύματα τα ελεύθερα μεταλλοκατιόντα τείνουν να σχηματίσουν πάντα κάποιο σύμπλοκο. Στην πραγματικότητα ακόμα και τα «ελεύθερα» μεταλλοκατιόντα είναι ενυδατωμένα δηλαδή σχηματίζουν υδατοσύμπλοκα (aquocomplexes) π.χ. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$ κλπ.

Οι αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων σε υδατικά διαλύματα μεταλλοκατιόντων είναι αντιδράσεις αντικατάστασης όπου τα μόρια του νερού αντικαθίστανται με κάποιο άλλο υποκαταστάτη, π.χ.

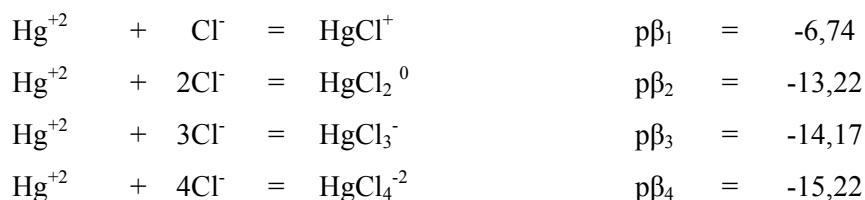


Η σταθερά χημικής ισορροπίας για τέτοιες αντιδράσεις καλείται σταθερά σχηματισμού ή σταθερότητας (formation or stability constant) του συμπλόκου. Όπως και στις άλλες περιπτώσεις σταθερών χημικής ισορροπίας έτσι και εδώ η σταθερά ισούται με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων δια του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένων σε δύναμη που

είναι ίση με τους συντελεστές στοιχειομετρίας της σχετικής αντίδρασης. Στην περίπτωση σχηματισμού συμπλόκων έχουμε δύο είδη τέτοιων σταθερών: τις τμηματικές (stepwise) και τις ολικές (overall) σταθερές σχηματισμού ή σταθερότητας. Σαν παράδειγμα, ας θεωρήσουμε τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι σταθερές K_i είναι τμηματικές σταθερές σχηματισμού. Τα παραπάνω σύμπλοκα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι σχηματίζονται με βάση άλλες αντιδράσεις όπως:



Οι σταθερές β_i καλούνται ολικές σταθερές σχηματισμού. Όπως μπορεί να αποδειχθεί εύκολα από τις παραπάνω αντιδράσεις, η σχέση που συνδέει τις ολικές με τις τμηματικές σταθερές είναι:

$$\beta_i = \sum_1^i K_i$$

$$p\beta_i = \sum_1^i pK_i$$

έτσι για το παραπάνω παράδειγμα έχουμε:

$$\begin{array}{lclclcl} p\beta_1 & = & pK_1 & = & -6,47 \\ p\beta_2 & = & pK_1+pK_2 & = & -13,22 \\ p\beta_3 & = & pK_1+pK_2+pK_3 & = & -14,17 \\ p\beta_4 & = & pK_1+pK_2+pK_3+pK_4 & = & -15,22 \end{array}$$

Τμηματικές σταθερές σχηματισμού για ορισμένα σύμπλοκα που ενδιαφέρουν τους περιβαλλοντολόγους δίνονται στο Πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Τμηματικές Σταθερές Σχηματισμού Συμπλόκων

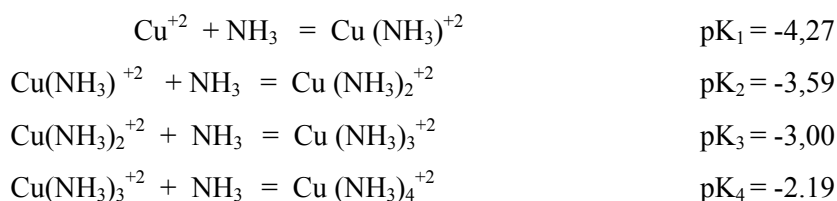
Σύμπλοκο	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pK ₆
Hg/Cl	-6,54	-6,48	-0,95	-1,05		
Hg/Br	-8,94	-7,94	-2,27	-1,75		
Hg/I	-12,87	-10,95	-3,67	-2,37		
Hg/CN	-18,00	-16,70	-3,83	-2,98		
Cd/Cl	-1,77	-1,45	-0,25	-0,05		
Cd/Br	-1,56	-0,46	-0,23	-0,41		
Cd/I	-1,94	-0,70	-1,68	-1,19		
Cd/CN	-5,58	-5,14	-4,56	-3,58		
Ag/Cl	-2,85	-1,87	-0,32	-0,86		
Ag/Br	-4,15	-2,96	-0,84	-0,94		
Ag/NH ₃	-3,37	-3,78				
Cu/NH ₃	-5,93	-4,93				
Cu(II)/NH ₃	-4,27	-3,59	-3,00	-2,19	0,55	2,00
Ni(II)/NH ₃	-2,80	-2,24	-1,73	-1,19	-0,75	-0,03
Zn(II)/NH ₃	-2,37	-2,44	-2,50	-2,15		
Cd(II)/NH ₃	-2,65	-2,10	-1,44	-0,93	0,32	1,66
Hg(II)/NH ₃	-8,80	-8,70	-1,00	-0,78		
Co(II)/NH ₃	-2,11	-1,63	-1,05	-0,76	-0,18	0,62

Σημείωση: Το λατινικό νούμερο στις παρενθέσεις υποδηλώνει το βαθμό οξείδωσης του μετάλλου.

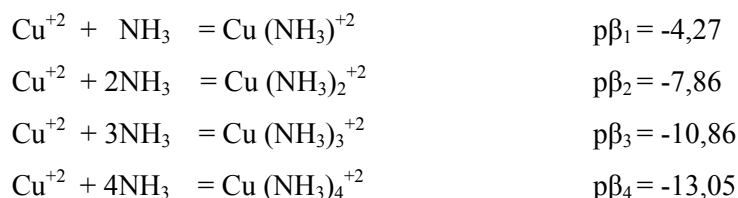
5.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Είδαμε ότι ένα μεταλλοκατιόν μπορεί να σχηματίσει διάφορα σύμπλοκα με ένα ή περισσότερους υποκαταστάτες. Επειδή κάθε σύμπλοκο παρουσιάζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι χρήσιμο να μπορούμε να βρούμε την κατανομή των διαφόρων πιθανών συμπλόκων σε ένα διάλυμα. Κάτι ανάλογο κάναμε με τα οξέα - βάσεις και τα διαγράμματα pC - pH.

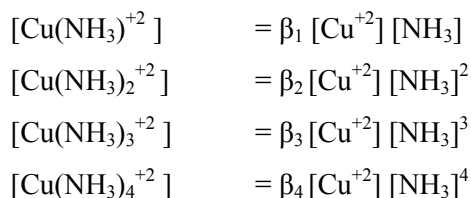
Σαν παράδειγμα ας θεωρήσουμε τα τέσσερα πρώτα σύμπλοκα χαλκού, Cu(II), και της αμμωνίας, NH₃. Οι αντιδράσεις και οι αντίστοιχες τμηματικές σταθερές σχηματισμού για τα σύμπλοκα αυτά είναι:



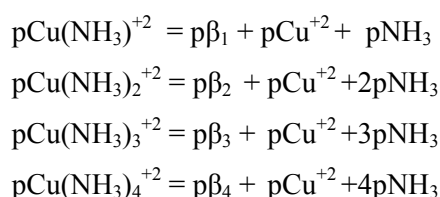
Χρησιμοποιώντας τις ολικές σταθερές σχηματισμού έχουμε:



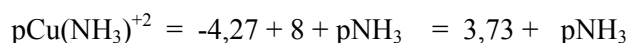
Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις που δίνουν τις β_i έχουμε:



ή



Στην περίπτωση οξέων και βάσεων μας ενδιέφερε η κατανομή τους σαν συνάρτηση του pH. Το ίδιο ισχύει για διάφορα υδροξυλοσύμπλοκα αφού το υδροξύλιο σαν υποκαταστάτης σαφώς είναι συνάρτηση του pH. Εδώ όμως ενδιαφέρει να ξέρουμε πως κατανέμονται τα διάφορα σύμπλοκα σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη (NH₃). Για να γίνει αυτό πρέπει πρώτα να καθορίσουμε τη συγκέντρωση του αδέσμευτου κεντρικού μεταλλοκατιόντος (Cu⁺²). Έτσι, υποθέτοντας μια συγκέντρωση χαλκού pCu⁺² = 8 (= 0,6354 ppb) έχουμε:



$$pCu(NH_3)_2^{+2} = -7,86 + 8 + 2pNH_3 = 0,14 + 2pNH_3$$

$$pCu(NH_3)_3^{+2} = -10,86 + 8 + 3pNH_3 = -2,86 + 3pNH_3$$

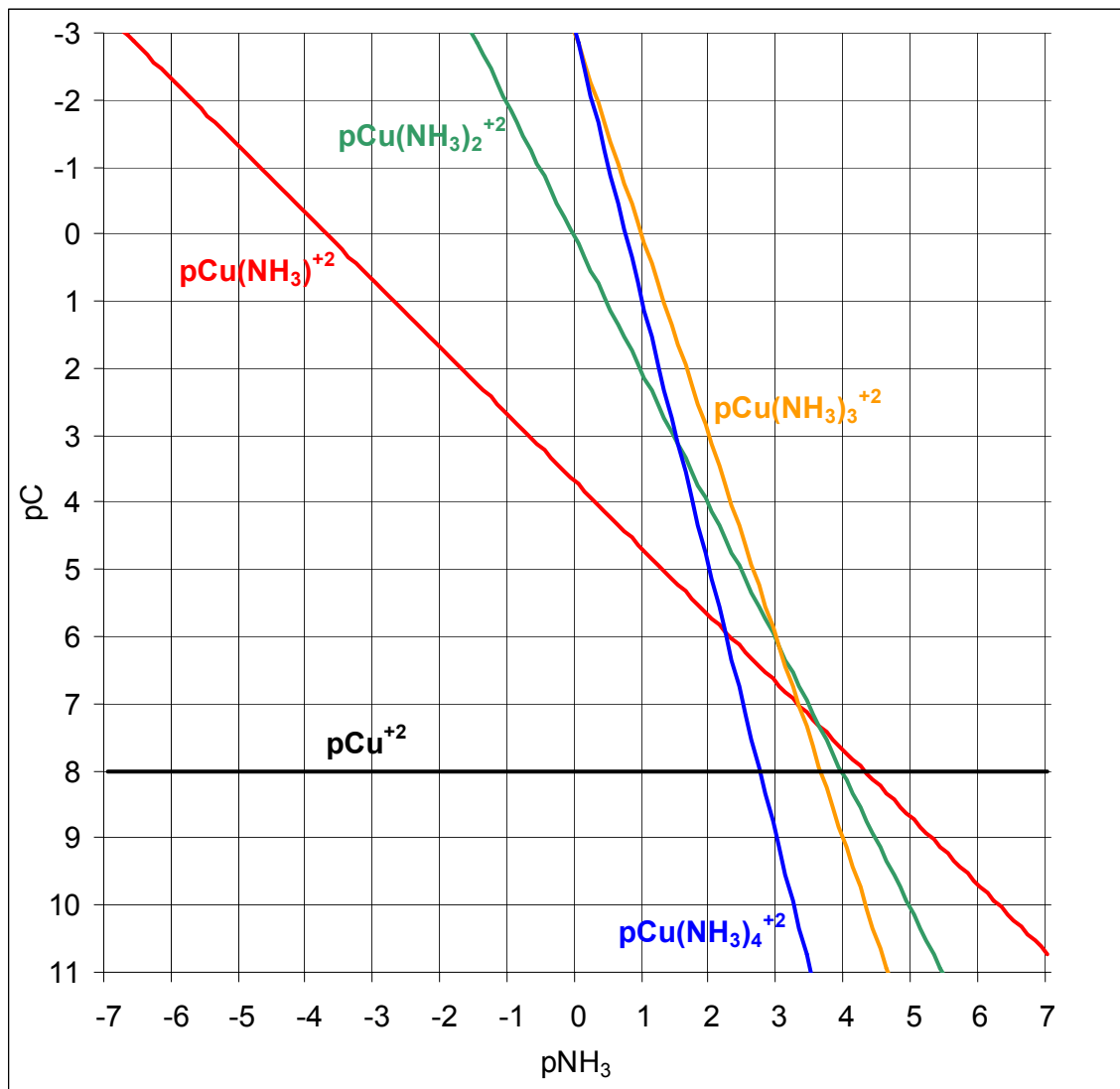
$$pCu(NH_3)_4^{+2} = -13,05 + 8 + 4pNH_3 = -5,05 + 4pNH_3$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις αυτές μπορούμε να κατασκευάσουμε διάγραμμα $pC - pNH_3$ για $pCu^{+2} = 8$. Οι καμπύλες όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι όλες ευθείες. Εκτός των παραπάνω τεσσάρων εξισώσεων το διάγραμμα πρέπει να περιέχει και τη σχέση $pCu^{+2} = 8$ που είναι ευθεία παράλληλη στον άξονα των χ (pNH_3). Το διάγραμμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2 και καλείται διάγραμμα κατανομής συμπλόκων.

Το διάγραμμα κατανομής για μια συγκεκριμένη σταθερή συγκέντρωση ελεύθερου κατιόντος χαλκού χρησιμοποιείται για την εύρεση των συγκεντρώσεων όλων των δυνατών χημικών ειδών που εμπλέκουν το κατιόν του χαλκού όταν δοθεί η συγκέντρωση του υποκαταστάτη (στη περίπτωση αυτή της αμμωνίας). Αυτό γίνεται φέρνοντας κάθετη ευθεία στο σημείο $pNH_3 =$ δεδομένο και διαβάζοντας τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των διαφόρων μορφών του κατιόντος χαλκού στον άξονα των ψ (pC) που ορίζονται από τις τομές μεταξύ της κάθετης και των υπολοίπων ευθειών του διαγράμματος. Έτσι για $pNH_3 = 1$, έχουμε: $pCu^{+2} = 8$, $pCu(NH_3)^{+2} = 4.75$, $pCu(NH_3)_2^{+2} = 2.15$, $pCu(NH_3)_3^{+2} = 0.15$, $pCu(NH_3)_4^{+2} = -1$.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα κατανομής σε χαμηλές συγκεντρώσεις του υποκαταστάτη (NH_3) δηλ. σε σχετικά μεγάλες τιμές του pNH_3 ο Cu^{+2} βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή (υδατοσύμπλοκο). Για την περίπτωσή μας με $pCu^{+2} = 8$ βλέπουμε ότι όταν $pNH_3 > 5$ δηλ. $[NH_3] < 10^{-5}$ ο χαλκός βρίσκεται στο διάλυμα κύρια σαν ελεύθερο κατιόν (ή υδατοσύμπλοκο). Αυτό βέβαια είναι αναμενόμενο αφού, λογικά, όσο περισσότερα μόρια αμμωνίας βρίσκονται στο διάλυμα (δηλ. όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση της αμμωνίας) τόσο πιθανότερη γίνεται η δημιουργία συμπλόκων χαλκού - αμμωνίας και μάλιστα με περισσότερα μόρια αμμωνίας.

Ας τονιστεί εδώ ότι οι καμπύλες του διαγράμματος μετατοπίζονται χωρίς διαφοροποίηση προς τα πάνω ή προς τα κάτω ανάλογα με τη τιμή του pCu^{+2} . Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να εξετάζουμε οριακές καταστάσεις για τη δημιουργία ή μη συμπλόκων χαλκού - αμμωνίας όταν αυξομειώνεται η συγκέντρωση του ελεύθερου κατιόντος χαλκού.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Κατανομής Συμπλόκων Cu(II) / NH₃

5.4 ΚΑΤΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Η δημιουργία συμπλόκων επηρεάζει τη διαλυτότητα των αλάτων με τέτοιο τρόπο που δεν ισχύει το κλασσικό γινόμενο διαλυτότητας και η σταθερά του. Το φαινόμενο αυτό θα εξετάσουμε με ένα παράδειγμα.

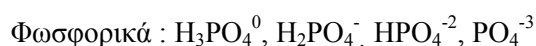
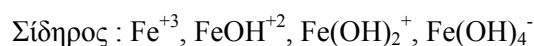
Τα φωσφορικά ανιόντα είναι γνωστό ότι αποτελούν συχνά τον περιοριστικό παράγοντα ευτροφισμού των φυσικών νερών. Έστω ότι έχουμε υγρά απόβλητα με συγκέντρωση φωσφορικών $P_T = 10^{-4}$ M. Είναι γνωστό ότι τα φωσφορικά ανιόντα μπορούν να απομακρυνθούν από την υδατική φάση σαν ίζημα με την προσθήκη $FeCl_3(s)$. Ας υποθέσουμε ακόμα ότι θέλουμε -μετά την καθίζηση -η συγκέντρωση των φωσφορικών να μειωθεί στα $P_T = 10^{-5}$ M, έτσι ώστε να μη δημιουργηθούν προβλήματα ευτροφισμού στο φυσικό αποδέκτη. Κατά αυτή τη διεργασία μας ενδιαφέρει να απαντήσουμε τα παρακάτω ερωτήματα:

1. Ποιο είναι το βέλτιστο pH για την καθίζηση;
2. Πόσος Fe_T θα παραμείνει στο διάλυμα μετά την καθίζηση;
3. Πόσος Fe θα απαιτηθεί για την όλη διεργασία;

Οι παράγραφοι που ακολουθούν δίνουν απαντήσεις στα παραπάνω ερωτήματα.

ΕΡΩΤΗΜΑ 1

Θα εξετάσουμε εδώ την απομάκρυνση των φωσφορικών ειδών με μια διεργασία καθίζησης τους σαν άλατα του σιδήρου. Επειδή η κύρια μορφή του καθίζοντος άλατος είναι φωσφορικός σίδηρος, $FePO_4(s)$, μας ενδιαφέρει να εξετάσουμε το γινόμενο διαλυτότητας του άλατος αυτού σαν συνάρτηση του pH. Ξέρουμε ότι ο σίδηρος δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με υδροξυλιόντα που προσλαμβάνει από το νερό. Ακόμα ξέρουμε ότι τα φωσφορικά ανιόντα κατανέμονται στο διάλυμα σαν συνάρτηση του pH (ασθενές τριπρωτικό οξύ). Για τους λόγους αυτούς μας ενδιαφέρει να βρούμε τη διαλυτότητα του φωσφορικού σιδήρου σαν συνάρτηση του pH. Τα χημικά είδη που δημιουργούνται στο διάλυμα είναι:

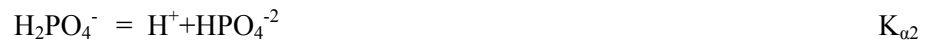


Τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας είναι :

$$Fe_T = [Fe^{+3}] + [FeOH^{+2}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_4^-]$$

$$P_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}]$$

Οι αντιδράσεις χημικής ισορροπίας που ισχύουν για το υδατικό αυτό διάλυμα είναι:



Ήδη έχουμε δει πως καθορίζονται οι συντελεστές κατανομής στην περίπτωση ασθενών οξέων. Ανάλογους συντελεστές κατανομής μπορούμε να καθορίσουμε για τα διάφορα υδροξυλοσύμπλοκα του σιδήρου. Έτσι έχουμε:

$$[H_3PO_4^0] = \alpha_0 * P_T$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_1 * P_T$$

$$[HPO_4^{-2}] = \alpha_2 * P_T$$

$$[PO_4^{-3}] = \alpha_3 * P_T$$

και

$$[Fe(OH)_4^-] = \gamma_0 * Fe_T$$

$$[Fe(OH)_2^+] = \gamma_1 * Fe_T$$

$$[Fe(OH)^{+2}] = \gamma_2 * Fe_T$$

$$[Fe^{+3}] = \gamma_3 * Fe_T$$

Εδώ μας ενδιαφέρουν οι συντελεστές α_3 και γ_3 που εμπλέκουν τα χημικά είδη PO_4^{-3} και Fe^{+3} :

$$1 / \alpha_3 = ([H^+]^3 / K_{a1}K_{a2}K_{a3} + [H^+]^2 / K_{a2}K_{a3} + [H^+] / K_{a3} + 1)$$

$$1 / \gamma_3 = (1 + \beta_1 / [H^+] + \beta_2 / [H^+]^2 + \beta_3 / [H^+]^4)$$

Χρησιμοποιώντας το γινόμενο διαλυτότητας του $FePO_{4(s)}$ και τους ανάλογους συντελεστές κατανομής έχουμε:

$$[Fe^{+3}] [PO_4^{-3}] = \gamma_3 * Fe_T * \alpha_3 * P_T = K_{sO}$$

$$\text{ή } \quad \text{Fe}_T * P_T = K_{s0} / (\alpha_3 * \gamma_3) = Q$$

όπου Q καλείται **κατά συνθήκη σταθεράς διαλυτότητας**.

Για $K_{s0}=1.7*10^{-21}$ ($\text{FePO}_{4(s)}$) μπορούμε να υπολογίσουμε το Q σαν συνάρτηση του pH. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.2.

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3. Η καμπύλη pH - pQ αποτελεί την καμπύλη που εκφράζει τη χημική ισορροπία μεταξύ στερεού $\text{FePO}_{4(s)}$ και των διαλυτών χημικών ειδών. Έτσι αν σε ένα διάλυμα έχουμε τιμές pH', pQ' που καθορίζουν ένα σημείο στο διάγραμμα (σημείο διαλύματος) και βρίσκεται στην περιοχή πάνω από την καμπύλη, το διάλυμα για να ισορροπήσει θα "κινηθεί" προς τα κάτω καθιζάνοντας $\text{FePO}_{4(s)}$ δηλ. οι τιμές αυτές του pH', pQ' ευνοούν τη δημιουργία ιζήματος. Το αντίθετο βέβαια θα συμβεί στη περιοχή κάτω από τη καμπύλη όπου το διάλυμα ερχόμενο σε επαφή με το στερεό $\text{FePO}_{4(s)}$ θα τείνει να το διαλύσει. Τέλος, αν το διάλυμα βρίσκεται ακριβώς πάνω στη καμπύλη ούτε θα καθιζήσει ούτε θα διαλυθεί.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το βέλτιστο pH για τη καθίζηση είναι 6,6-6,9 δηλ. εκεί όπου το pQ ελαχιστοποιείται και άρα έχουμε το μέγιστο δυνατό ποσό καθιζάνοντος στερεού $\text{FePO}_{4(s)}$. Κατά τη μέγιστη καθίζηση στερεού έχουμε βέβαια τη μέγιστη απομάκρυνση φωσφορικών που είναι ο σκοπός της όλης διεργασίας καθίζησης.

Πίνακας 5.2: Υπολογισμός κατά συνθήκη σταθεράς διαλυτότητας $\text{FePO}_4(s)$

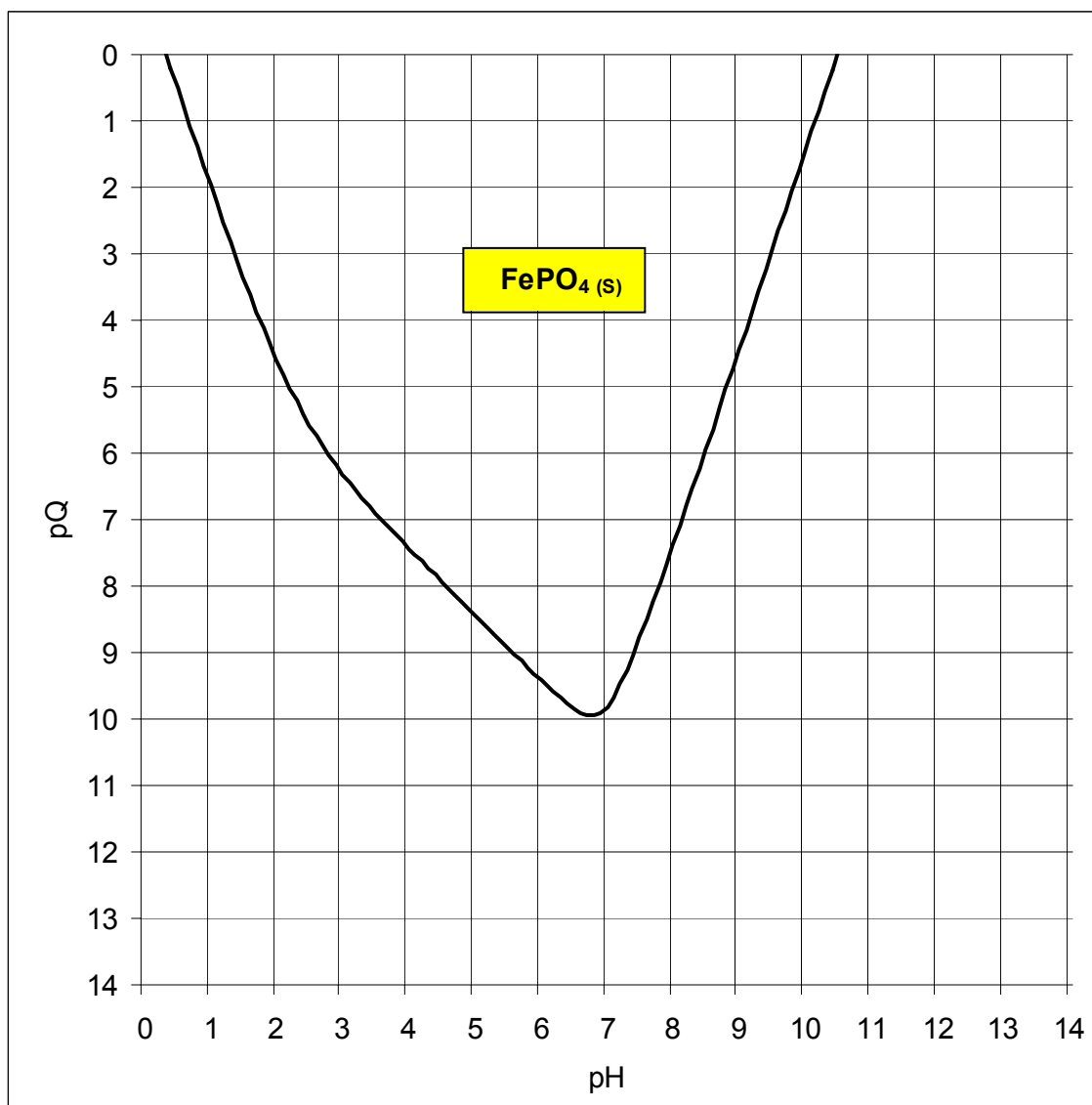
pH	α_3	γ_3	Q	pQ
0,5	$5,40 \cdot 10^{-21}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^{-1}$	0,49
1,0	$1,64 \cdot 10^{-19}$	$9,40 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	1,96
1,5	$4,64 \cdot 10^{-18}$	$8,34 \cdot 10^{-1}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	3,36
2,0	$1,09 \cdot 10^{-16}$	$6,14 \cdot 10^{-1}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$	4,60
2,5	$1,92 \cdot 10^{-15}$	$3,34 \cdot 10^{-1}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	5,58
3,0	$2,53 \cdot 10^{-14}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	6,30
3,5	$2,80 \cdot 10^{-13}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	6,90
4,0	$2,90 \cdot 10^{-12}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-8}$	7,43
4,5	$2,93 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	7,94
5,0	$2,93 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-9}$	8,44
5,5	$2,89 \cdot 10^{-9}$	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	8,93
6,0	$2,78 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-10}$	9,41
6,5	$2,47 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-10}$	9,84
6,6	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$	9,90
6,7	$5,67 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$	9,94
6,8	$8,47 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	9,95
6,9	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-10}$	9,91
7,0	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	9,82
7,5	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$9,80 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	8,76
8,0	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$9,99 \cdot 10^{-10}$	$4,13 \cdot 10^{-8}$	7,38
8,5	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	5,92
9,0	$4,71 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$3,61 \cdot 10^{-5}$	4,44
9,5	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-15}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	2,95
10,0	$4,76 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	1,45
10,5	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-19}$	$1,14 \cdot 10^0$	-0,06

Σημείωση: Οι τιμές των χρησιμοποιηθέντων σταθερών είναι:

$$K_{a1} = 5.89 \cdot 10^{-3} \quad \beta_1 = 6.29 \cdot 10^{-3} \quad K_{s0} = 1.70 \cdot 10^{-21}$$

$$K_{a2} = 6.17 \cdot 10^{-8} \quad \beta_2 = 1.82 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a3} = 4.79 \cdot 10^{-13} \quad \beta_3 = 1.00 \cdot 10^{-23}$$



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα Κατά Συνθήκη Διαλυτότητας $\text{FePO}_4(\text{s})$

ΕΡΩΤΗΜΑ 2

Ο ολικός σίδηρος Fe_T , που παραμένει στο διάλυμα μετά τη καθίζηση και βρίσκεται σε ισορροπία με ένα εναπομείναν ποσό ολικών φωσφορικών $P_T=10^{-5}$ M υπολογίζεται με βάση τη κατά συνθήκη σταθερά διαλυτότητας, Q, σε δεδομένο pH, και συνήθως στο βέλτιστο pH:

$$Fe_T = \frac{Q_{pH=6}}{P_T} = \frac{1,16 * 10^{-8}}{10^{-5}} = 1,16 * 10^{-3} M$$

ΕΡΩΤΗΜΑ 3

Η ολική ποσότητα σιδήρου που απαιτείται για την αντίδραση καθίζησης υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$\begin{aligned} Fe \text{ απαιτούμενο} &= Fe_T \text{ καθιζάνον} + Fe_T \text{ διαλυμένο} = \\ &= \Delta P_T + Q / P_T' = \\ &= (10^{-4} - 10^{-5}) + 1,16 * 10^{-8} / 10^{-5} = \\ &= 9 * 10^{-5} + 1,16 * 10^{-3} = \\ &= 1,25 * 10^{-3} M \end{aligned}$$

6 ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Πολλές διεργασίες στη φύση και στην επεξεργασία νερού και υδατικών αποβλήτων εμπλέκουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (ΟΑ) (oxidation - reduction reactions). Τέτοιες αντιδράσεις εμπλέκονται στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών όπως στη περίπτωση κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου και στη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών στα φυσικά νερά. Μπορούμε να πούμε ότι μικροοργανισμοί όπως τα βακτήρια «οξειδώνουν» οργανικές ενώσεις με την εμπλοκή του διαλυμένου οξυγόνου και με αυτή τη διεργασία επιτυγχάνεται η αποδόμιση οργανικών ουσιών στη φύση αλλά και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων. Η τελευταία περίπτωση αποτελεί τη κλασσική μέθοδο απομάκρυνσης οργανικού ρυπαντικού φορτίου σε υδατικά απόβλητα όπως τα αστικά λύματα (βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας).

Μία ακόμα κλασσική διεργασία που εμπλέκει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι η χλωρίωση του πόσιμου νερού και των επεξεργασμένων λυμάτων. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι κατά τη χλωρίωση, ορισμένα χημικά είδη του χλωρίου «οξειδώνουν» (δηλ. καταστρέφουν) μικροοργανισμούς συμπεριλαμβανομένων των παθογενών που είναι δυνατό να προκαλέσουν επιδημίες.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε ορισμένα θέματα που αφορούν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με εφαρμογές σε διεργασίες που ενδιαφέρουν τους περιβαλλοντολόγους.

6.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Σαν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (ΟΑ) καλούμε τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό είδος σε ένα άλλο. Το χημικό είδος που δέχεται τα ηλεκτρόνια (δέκτης ηλεκτρονίων) καλείται *οξειδωτικό* (oxidant) ενώ ο δότης ηλεκτρονίων καλείται *αναγωγικό* είδος (reductant).

Κάθε χημικό είδος που εμπλέκεται σε μια αντίδραση ΟΑ χαρακτηρίζεται από ένα αριθμό οξείδωσης (αο) (oxidation number) που καλείται και βαθμός ή κατάσταση οξείδωσης. Ο αριθμός οξείδωσης είναι ένα υποθετικό φορτίο που ένα άτομο θα είχε αν το ιόν ή το μόριο που περιέχει το άτομο διασπάτο. Τους αριθμούς οξείδωσης συμβολίζουμε με λατινικούς αριθμούς. Για τους αριθμούς οξείδωσης ισχύουν οι παρακάτω κανόνες:

- 1) Το υδρογόνο σε ενώσεις ή πολυατομικά ιόντα έχει πάντα $ao=+I$ π.χ. HCl , H_2O , NH_3 , OH^- .
- 2) Το οξυγόνο σε ενώσεις ή πολυατομικά ιόντα έχει $ao=-II$ π.χ. H_2O , CO_2 , PO_4^{-3} . Εξαιρέση αποτελούν τα υπεροξείδια (π.χ. H_2O_2), στα οποία το οξυγόνο έχει $ao=-I$.
- 3) Τα ελεύθερα στοιχεία έχουν $ao=0$ π.χ. Na , F_2 , H_2 , O_2 .
- 4) Τα μονοατομικά ιόντα έχουν $ao=$ με το φορτίο τους π.χ. H^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , S^{-2} .
- 5) Τα στοιχεία της ομάδας IA (K , Na , Rb , Cs) σε ενώσεις έχουν $ao=+I$ π.χ. $NaCl$, K_3PO_4 .
- 6) Τα στοιχεία της ομάδας IIA (Ca , Mg , Sr , Ba) σε ενώσεις έχουν $ao=+II$ π.χ. $CaSO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$.

Για άλλα χημικά είδη που είναι ενωμένα με άτομα γνωστών ao χρησιμοποιούμε τον παρακάτω τύπο για να υπολογίσουμε τον ao του άγνωστου ατόμου:

$$\Sigma (\text{ao ανά άτομο} * \text{αριθμός ατόμων}) = \text{Φορτίο Είδους}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

- 1) $CaCO_3$: Ποίος είναι ο ao του C ;

$$\begin{array}{ccccccc} Ca & & C & & O_3 & & \\ (+II) * 1 & + & (X) * 1 & + & (-II) * 3 & = & 0 \end{array} \quad \text{άρα } X=+IV$$

- 2) $K_2Cr_2O_7$: Ποίος είναι ο ao του Cr ;

$$\begin{array}{ccccccc} K_2 & & Cr_2 & & O_7 & & \\ (+I) * 2 & + & (X) * 2 & + & (-II) * 7 & = & 0 \end{array} \quad \text{άρα } X=+VI$$

- 3) HPO_4^{-2} : Ποίος είναι ο ao του P ;

$$\begin{array}{ccccccc} H & & P & & O_4 & & \\ (+I) * 1 & + & (X) * 1 & + & (-II) * 4 & = & -2 \end{array} \quad \text{άρα } X=+V$$

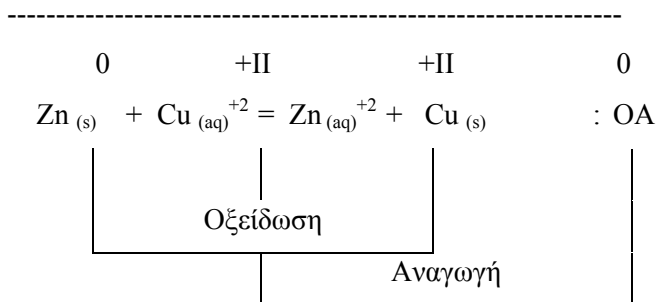
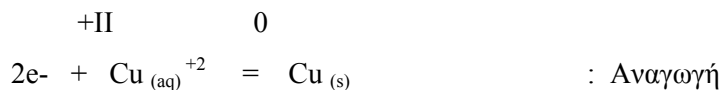
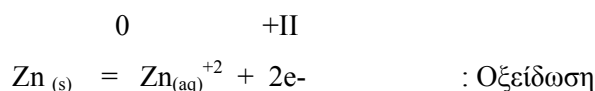
4) $S_4O_6^{2-}$: Ποίος είναι ο αο του S ;

$$\begin{array}{ccc} S_4 & O_6 & \\ (X) * 4 & + & (-II) * 6 = -2 \end{array} \quad \text{άρα } X=+2,5$$

Όπως φαίνεται στο τελευταίο παράδειγμα οι αριθμοί οξείδωσης δεν είναι πάντα ακέραιοι αριθμοί και ένα άτομο μπορεί να έχει περισσότερους από ένα αριθμούς οξείδωσης (π.χ. ο άνθρακας στις διάφορες ενώσεις ή τα ιόντα του).

Οι αντιδράσεις ΟΑ αποτελούνται από δύο ημιαντιδράσεις (half - reactions): μία οξείδωση (oxidation) και μια αναγωγή (reduction). Οι ημιαντιδράσεις δεν συμβαίνουν στη φύση αλλά χρησιμεύουν θεωρητικά για τη σύνθεση αντιδράσεων ΟΑ.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



Στο παραπάνω παράδειγμα ο στοιχειακός ψευδάργυρος, $Zn_{(s)}$ είναι δότης e^- (αναγωγικό μέσο) και οξειδώνεται ενώ το κατιόν χαλκού, $Cu_{(s)}^{+2}$, είναι ο δέκτης e^- (οξειδωτικό μέσο) και ανάγεται.

Όταν ένα χημικό είδος οξειδώνεται μετακινείται σε υψηλότερη κατάσταση οξείδωσης (αυξάνει τον αριθμό οξείδωσης του). Το αντίθετο συμβαίνει όταν ένα χημικό είδος ανάγεται.

Όπως όλες οι αντιδράσεις έτσι και οι αντιδράσεις ΟΑ τείνουν σε ισορροπία και έχουν σταθερές ισορροπίας. Από πολλές απόψεις οι αντιδράσεις ΟΑ μοιάζουν με τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων με

τη διαφορά ότι στις ΟΑ έχουμε μεταφορά e^- ενώ στις αντιδράσεις οξέων - βάσεων έχουμε μεταφορά πρωτονίων.

Κατ' αναλογία με το pH μπορούμε να ορίσουμε την ενεργότητα των ηλεκτρονίων με τη σχέση:

$$pe = - \log \{e^-\}$$

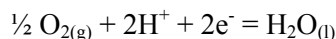
Με βάση τη σχέση αυτή μεγάλες τιμές pe (μικρή ενεργότητα e^-) υποδηλώνουν ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες ενώ μικρές τιμές pe (μεγάλη ενεργότητα e^-) υποδηλώνουν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Τα παρακάτω παραδείγματα δείχνουν πως χρησιμοποιούμε το pe.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

Υπολογίστε τις ποσότητες Fe^{+2} και Fe^{+3} που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους σε όξινο διάλυμα με pH = 2 και $Fe_T = 10^{-4} M$ αν το διάλυμα έχει εξισορροπηθεί με την ατμόσφαιρα ($PO_2 = 0,21 \text{ atm}$ ή $pPO_2 = 0,68$).

Για διάλυμα σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα ισχύει η ημιαντίδραση:



$$K = 1 / (PO_2^{1/2} * [H^+]^2 * [e^-]^2) \quad (pk = -41,55)$$

$$\log k = - \frac{1}{2} * \log PO_2 - 2 \log [H^+] - 2 \log [e^-] = \frac{1}{2} * p PO_2 + 2pH + 2pe$$

$$pe = - \frac{1}{2} * pk - \frac{1}{4} * p PO_2 - pH = \frac{1}{2} * (41,55) - \frac{1}{4} * (0,68) - 2$$

$$pe = 18,6$$

Για το σίδηρο έχουμε την παρακάτω ημιαντίδραση:



$$K = [Fe^{+2}] / ([Fe^{+3}] [e^-])$$

$$\text{ή} \quad \log K = \log [Fe^{+2}] - \log [Fe^{+3}] + pe$$

$$pe = 12,53 + \log [Fe^{+3}] / [Fe^{+2}]$$

$$\log [Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = pe - 12,53 = 18,6 - 12,53 = 6,07$$

$$\text{άρα} \quad [Fe^{+3}] \gg [Fe^{+2}]$$

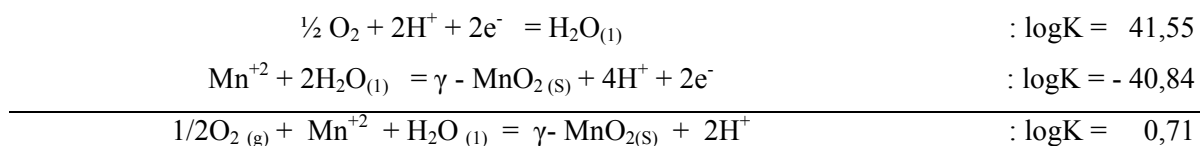
$$\text{και } Fe_T = [Fe^{+3}] + [Fe^{+2}] \approx [Fe^{+3}] \approx 10^{-4}$$

$$[Fe^{+2}] = [Fe^{+3}] / 10^{6,07} = 10^{-4} / 10^{6,07} = 10^{-10,07} \approx 10^{-10} \text{ M}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

Να βρεθεί η συγκέντρωση του δισθενούς μαγγανίου, $[Mn^{+2}]$ σε ένα νερό με $pH=7$ και σε ισορροπία με το στερεό κρυσταλλικό οξείδιο του μαγγανίου, $\gamma\text{-MnO}_{2(s)}$ και την ατμόσφαιρα ($PO_2 = 0,21 \text{ atm}$).

Για την περίπτωση αυτή ισχύουν οι ημιαντιδράσεις:



$$K = [H^+]^2 / (PO_2^{1/2} * [Mn^{+2}])$$

$$\begin{aligned} \text{ή } \log[Mn^{+2}] &= 2\log[H^+] - \frac{1}{2} * \log PO_2 - \log K \\ &= 2(-7) - 0,5 (-0,68) - 0,71 = -14,37 \end{aligned}$$

$$\text{άρα } [Mn^{+2}] = 10^{-14,37}$$

6.2 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Αφού υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων στις αντιδράσεις ΟΑ μπορούμε να προσδώσουμε ένα ηλεκτρικό δυναμικό στην αντίδραση. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης:

$$\Delta G = -nFE$$

όπου:

ΔG : ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης, Kcal

n: αριθμός μεταφερόμενων ηλεκτρονίων

F: σταθερά Faraday, $9,65 * 10^4 \text{ Coulomb}$ / χημικό ισοδύναμο (το φορτίο ενός mole

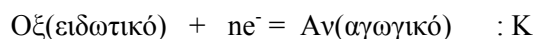
ηλεκτρονίων)

E: δυναμικό οξειδοαναγωγής, Volts

Για να έχουμε αντιστοιχία μονάδων δηλ. το E σε volts και το ΔG σε Kcal χρησιμοποιούμε άλλες μονάδες για τη σταθερά Faraday που είναι ίση με 23,06 Kcal/Volt - χημικό ισοδύναμο. Έτσι, η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\Delta G = -23,06 nE$$

Για ημιαντιδράσεις έχουμε:



$$K = \frac{\{\text{Αν}\}}{\{\text{Οξ}\} \{e^-\}^n}$$

$$\text{ή} \quad \log K = \log \{\text{Αν}\} - \log \{\text{Οξ}\} - n \log \{e^-\}$$

$$\text{ή} \quad (1/n) \log K - (1/n) \log [\{\text{Αν}\} / \{\text{Οξ}\}] = p_e$$

αφού για κάθε αντίδραση έχουμε: $\log K = -\Delta G^0 / (2.3 RT)$

$$p_e = -\Delta G^0 / n(2.3RT) + (1/n) \log [\{\text{Οξ}\} / \{\text{Αν}\}] = nFE^0 / n(2.3RT) + (1/n) \log [\{\text{Οξ}\} / \{\text{Αν}\}]$$

$$p_e = FE^0 / (2.3RT) + (1/n) \log [\{\text{Οξ}\} / \{\text{Αν}\}]$$

όπου E^0 : κανονικό δυναμικό αντίδρασης οξειδοαναγωγής

Αν ορίσουμε $p_e^0 = 1/n * \log K$ τότε στους 25°C (298°K) έχουμε:

$$p_e^0 = E^0 F / (2,3RT) = E^0 / 0.059$$

$$\text{και} \quad \log K = n E^0 / 0.059 = 16,95 n E^0$$

Τις περισσότερες φορές αυτό που παρέχεται σε πίνακες είναι οι τιμές του E^0 που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των K της αντίδρασης. Το παρακάτω παράδειγμα παρουσιάζει τη μέθοδο που ακολουθείται για τον υπολογισμό της σταθεράς K από τις τιμές του E^0 .

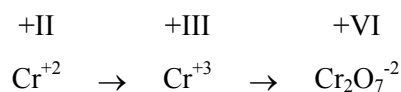
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Υπολογίσατε την τιμή της K για τη οξειδωση του Cr^{+2} σε $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ με H_2O_2 .

Έχουμε τις παρακάτω αντιδράσεις:

	E^0 Volts
$\text{Cr}^{+3} + e^- = \text{Cr}^{+2}$	-0,41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77

Παρατηρούμε ότι:



Έτσι έχουμε:

	<u>$n E^0$</u>
$2\text{Cr}^{+2} = 2\text{Cr}^{+3} + 2e^-$: 2(0,41)
$2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6e^-$: 6(-1,33)
$4\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = 8\text{H}_2\text{O}$: 8(1,77)
$2\text{Cr}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 6\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$: 7,00

$$\log K = 7,00 / 0,059 = 118,64$$

άρα $K = 10^{118,64}$

6.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC - pε

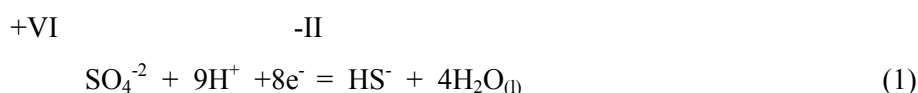
Αφού ένα στοιχείο μπορεί να βρεθεί σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις είναι χρήσιμο να αναπτύξουμε μία μέθοδο για να βρίσκουμε την κατανομή των διάφορων χημικών ειδών σε καθορισμένες συνθήκες. Κάτι παρόμοιο κάναμε στα συστήματα οξέων – βάσεων με τα διαγράμματα pC - pH όπου η κύρια μεταβλητή είναι το pH. Στις περιπτώσεις οξειδοαναγωγής η κύρια μεταβλητή είναι το pε. Η μέθοδος που ακολουθείται στη περίπτωση αυτή παρουσιάζεται στο παρακάτω παράδειγμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Έστω το σύστημα $\text{SO}_4^{-2} - \text{HS}^-$ σε $\text{pH} = 10$ και $S_T = [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{HS}^-] = 10^{-4}$ M. Θέλουμε να σχεδιάσουμε το διάγραμμα pC - pε για το σύστημα.

Με βάση διάγραμμα pC - pH για το H_2S , και στο $\text{pH} = 10$ η κύρια μορφή των θειούχων είναι το HS^- . Για το λόγο αυτό δεν χρειάζεται να θεωρήσουμε τις άλλες μορφές δηλ. H_2S και S^{-2} . Για την κατασκευή του διαγράμματος pC - pε ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα.

Βήμα 1: Βρίσκουμε σε πίνακες την ημιαντίδραση του συστήματος



Βήμα 2: Βρίσκουμε την K της ημιαντίδρασης είτε από πίνακες είτε από τις κανονικές ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = \Delta G^{\circ}_{\text{προϊόντα}} - \Delta G^{\circ}_{\text{αντιδρώντα}}$$

$$\text{ή } \Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = \Delta G^{\circ}_{\text{HS}^-} + 4\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} - \Delta G^{\circ}_{\text{SO}_4^{-2}} - 9\Delta G^{\circ}_{\text{H}^+} - 8\Delta G^{\circ}_{\text{e}^-}$$

Εξ' ορισμού έχουμε ότι $\Delta G^{\circ}_{\text{H}^+} = 0$ και $\Delta G^{\circ}_{\text{e}^-} = 0$

$$\begin{aligned} \text{έτσι } \Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} &= \Delta G^{\circ}_{\text{HS}^-} + 4\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^{\circ}_{\text{SO}_4^{-2}} \\ &= 3,01 + 4(-56,69) - (-177,34) \\ &= -46,41 \text{ Kcal / mole.} \end{aligned}$$

Και στους 25°C, $K = 10^{-\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} / (2.3 RT)} = 10^{34}$

$$\text{ή } \log K = 34$$

Βήμα 3: Γράφουμε την εξίσωση χημικής ισορροπίας:

$$K = \frac{\{HS^-\} \{H_2O_{(l)}\}^4}{\{SO_4^{-2}\} \{H^+\}^9 \{e^-\}^8}$$

Θέτοντας $\{H_2O_{(l)}\} \approx 1,0$ και υποθέτοντας αραιό διάλυμα ($\{e^-\}$ ενεργότητα) = ([συγκέντρωση]) έχουμε:

$$K = \frac{[HS^-]}{[SO_4^{-2}][H^+]^9[e^-]^8} \quad (1)$$

Βήμα 4: Χρησιμοποιούμε την εξίσωση χημικής ισορροπίας και την εξίσωση ισοζυγίου μάζας για να εκφράσουμε κάθε χημικό είδος συναρτήσει της ολικής συγκέντρωσης, S_T

$$S_T = [HS^-] + [SO_4^{-2}] \quad (2)$$

(Σημείωση: Στις εξισώσεις χημικής ισορροπίας χρησιμοποιούμε ενεργότητες, $\{ \}$, ενώ στις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας χρησιμοποιούμε συγκεντρώσεις, $[]$).

Από την (1) έχουμε:

$$[HS^-] = K [SO_4^{-2}] [H^+]^9 [e^-]^8 \quad (1a)$$

Αντικαθιστώντας την (1a) στη (2) έχουμε:

$$S_T = K [SO_4^{-2}] [H^+]^9 [e^-]^8 + [SO_4^{-2}] \quad (2a)$$

ή

$$[SO_4^{-2}] = \frac{S_T}{1 + K[H^+]^9[e^-]^8} \quad (3)$$

και

$$[HS^-] = \frac{S_T K [H^+]^9 [e^-]^8}{1 + K [H^+]^9 [e^-]^8} \quad (4)$$

Βήμα 5: Σχεδιάζουμε τις καμπύλες (3) και (4) εξετάζοντας τη συμπεριφορά τους σε διάφορες περιοχές ή σημεία.

Σημείο Συστήματος ορίζεται όπου

$$[SO_4^{-2}] = [HS^-] = S_T/2$$

που με βάση τις (3) και (4) γίνεται όταν

$$K [H^+]^9 [e^-]^8 \approx 1$$

ή

$$pK + 9pH + 8pe \approx 0 \quad (5)$$

$$\text{ή } pe = -1/8 (pK + 9pH) = -1/8 (-34 + 9 * 10) = -7,0$$

Άρα

$$pe = -7,0 \quad (5a)$$

Περιοχή I: $pe \gg -7$ ή $K [H^+]^9 [e^-]^8 \ll 1$

Από την (3) και την (4) έχουμε:

$$[SO_4^{-2}] = S_T \quad (6)$$

$$\text{ή } pSO_4^{-2} = pS_T \quad (6a)$$

$$[HS^-] = S_T K [H^+]^9 [e^-]^8 \quad (7)$$

$$\text{ή } pHS^- = 60 + 8pe \quad (7a)$$

Περιοχή II: $pe \ll -7$ ή $K [H^+]^9 [e^-]^8 \gg 1$

Από την (3) και την (4) έχουμε:

$$[HS^-] = S_T \quad (8)$$

$$\text{ή } \text{pHS}^- = \text{pS}_T \quad (8\alpha)$$

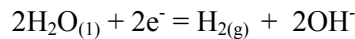
και

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{S_T}{K[\text{H}^+]^9 [\text{e}^-]^8} \quad (9)$$

$$\text{ή } \text{pSO}_4^{-2} = -52 - 8\text{p}\epsilon \quad (9\alpha)$$

Πρέπει πάντα να θυμόμαστε ότι σε μικρές τιμές του $\text{p}\epsilon$ επικρατεί η χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση και στις μεγαλύτερες τιμές του $\text{p}\epsilon$ η ψηλότερη.

Βήμα 6: Το βήμα αντιστοιχεί στη σχεδίαση των γραμμών pH και pOH στα αντίστοιχα διαγράμματα οξέων - βάσεων. Ξέρουμε ότι το νερό διασπάται σε $\text{O}_{2(\text{g})}$ και $\text{H}_{2(\text{g})}$ με ηλεκτρόλυση. Η διάσπαση αυτή εξαρτάται από το pH και το $\text{p}\epsilon$ του υδατικού διαλύματος.

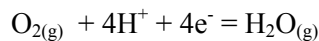


όπου

$$K = \frac{\{\text{OH}^-\}^2 \{\text{H}_{2(\text{g})}\}}{\{\text{H}_2\text{O}_{(l)}\} \{\text{e}^-\}^2} = \frac{\{\text{OH}^-\}^2 * P_{\text{H}_2}}{\{\text{e}^-\}^2} = 10^{-28}$$

$$\text{ή } \text{pP}_{\text{H}_2} = 2\text{pH} + 2\text{p}\epsilon \quad (10)$$

Ακόμα έχουμε:



όπου

$$K = \frac{\{\text{H}_2\text{O}_{(l)}\}}{\{\text{O}_{2(\text{g})}\} \{\text{H}^+\}^4 \{\text{e}^-\}^4} = \frac{1}{P_{\text{O}_2} \{\text{H}^+\}^4 \{\text{e}^-\}^4} = 10^{83,1}$$

$$\text{ή } \text{pP}_{\text{O}_2} = 83,1 - 4\text{pH} - 4\text{p}\epsilon \quad (11)$$

Σημείωση: Για τα αέρια έχουμε ενεργότητα = μερική πίεση

Παρατηρούμε ότι οι παραπάνω εξισώσεις ισχύουν για οποιοδήποτε σύστημα ΟΑ αλλά εξαρτώνται από το pH . Στην περίπτωση μας όπου $\text{pH} = 10$ έχουμε:

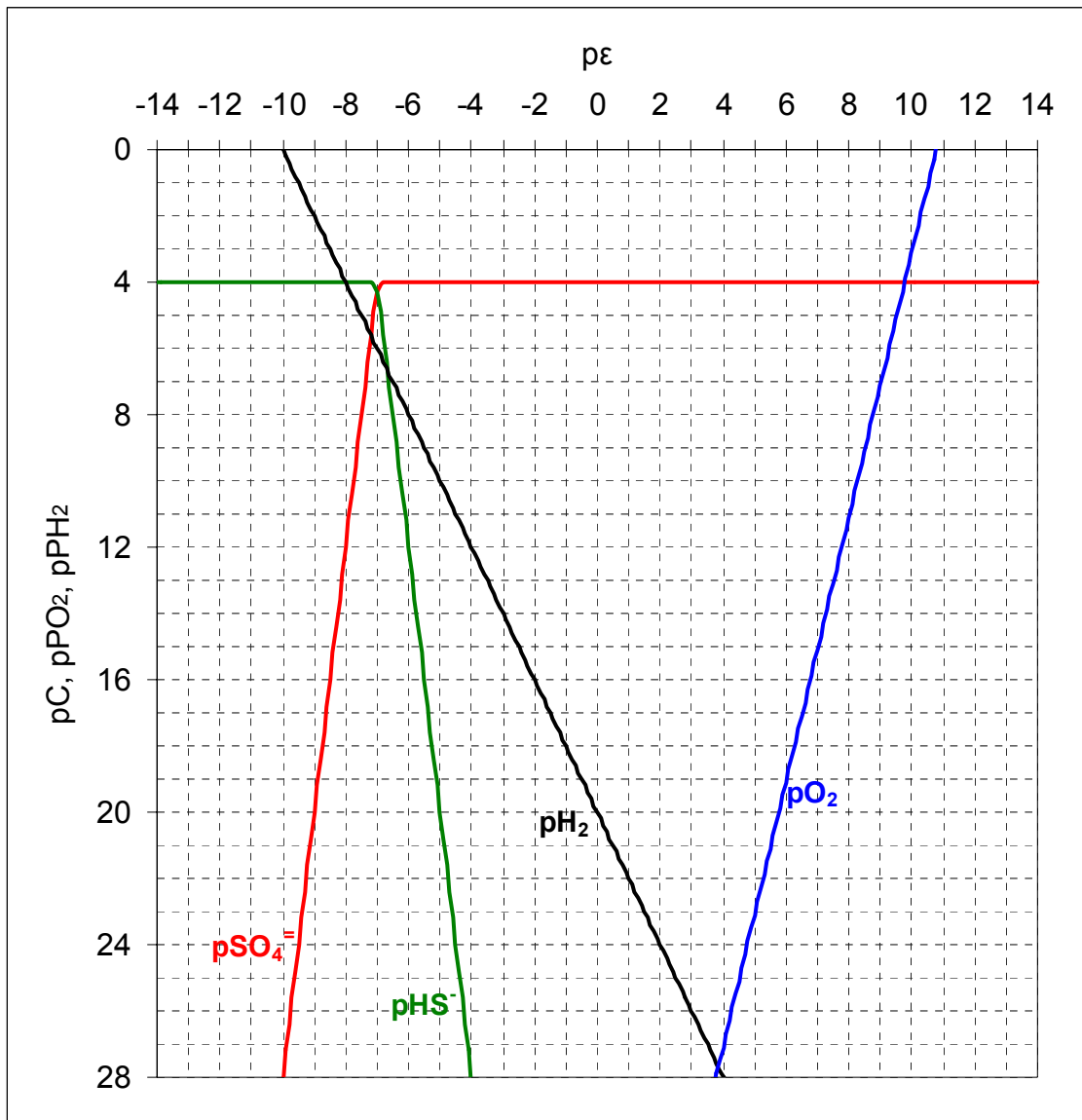
$$\text{pP}_{\text{H}_2} = 20 + 2\text{p}\epsilon \quad (10\alpha)$$

$$pP_{O_2} = 43,1 - 4p_e \quad (11a)$$

Βήμα 7: Σχεδιάζουμε τις παραπάνω καμπύλες (6α, 7α, 8α, 9α, 10α, 11α) που συνθέτουν το διάγραμμα pC - p_e. (Σχήμα 6.1)

Με βάση τα παραπάνω παρατηρούμε ότι:

- 1) Σε pH = 10 η αναγωγή του SO₄⁻² σε HS⁻ απαιτεί τόσο μικρό p_e που σχεδόν ανάγεται το H₂O σε H_{2(g)}.
- 2) Αν η PO₂ ή η PH₂ είναι γνωστές, το p_e μπορεί να βρεθεί από το διάγραμμα.
- 3) Σε διαφορετικές τιμές του S_T οι καμπύλες HS⁻ και SO₄⁻² μετακινούνται κατακόρυφα προς τα πάνω ή προς τα κάτω.
- 4) Σε διαφορετικά pH (πάντα βέβαια στην περιοχή που επικρατεί το HS⁻ δηλ. 7 < pH < 13) το σημείο συστήματος θα κινηθεί δεξιά ή αριστερά όπως επίσης θα κινηθούν και οι καμπύλες PH₂ και PO₂.
- 5) Για να έχουμε μια αξιόλογη ποσότητα HS⁻ το p_e πρέπει να είναι μικρότερο του -6 ή pP_{O₂} > 68 (pP_{O₂} < 10⁻⁶⁸ atm).



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα $pC-pe$ Συστήματος $\text{HS}^- / \text{SO}_4^{2-}$ ($pH=10$)

6.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ p_e - pH

Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζουν περιοχές p_e - pH στις οποίες μια συγκεκριμένη μορφή χημικού είδους επικρατεί έναντι των άλλων μορφών που μπορεί να λαμβάνει το χημικό αυτό είδος. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν πώς επηρεάζει το p_e και το pH τις διάφορες οξειδωτικές και πρωτονιωμένες καταστάσεις ενός χημικού είδους. Εδώ θα χρησιμοποιηθεί το παράδειγμα του χλωρίου για να επιδειχθεί η μέθοδος κατασκευής τέτοιων διαγραμμάτων. Το σύστημα χλωρίου εμπλέκεται κύρια κατά τη χλωρίωση του πόσιμου νερού και των επεξεργασμένων λυμάτων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Σύστημα Χλωρίου

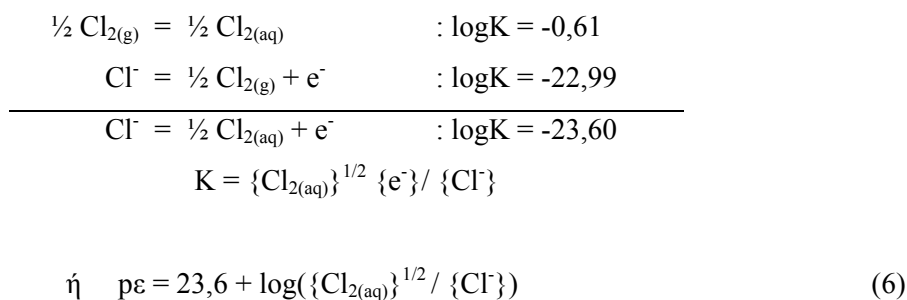
Το πρώτο βήμα στη κατασκευή διαγραμμάτων p_e - pH είναι η εύρεση των χημικών αντιδράσεων και ημιαντιδράσεων που συνδέουν όλα τα χημικά είδη που μπορούν να συνυπάρχουν σε υδατικό διάλυμα. Στη περίπτωση του συστήματος χλωρίου, εκτός των διαφόρων οξειδωτικών καταστάσεων του χλωρίου εμπλέκεται και η χημική ισορροπία μεταξύ αδιάστατου και δισταμένου υποχλωριώδους οξέως. Επειδή πολλές φορές το χλώριο προστίθεται σαν αέριο πρέπει, πρόσθετα, να συμπεριλάβουμε την χημική ισορροπία μεταξύ αερίου και ενυδατωμένου χλωρίου. Έτσι, έχουμε τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα χημικά είδη που υπάρχουν στην υδατική φάση στο παραπάνω σύστημα αντιδράσεων είναι: $Cl_{2(aq)}$, Cl^- , $HClO_{(aq)}$, και ClO^- . Αφού θεωρούμε το διάγραμμα p_e - pH σαν διάγραμμα επικράτησης των εμπλεκόμενων χημικών ειδών, πρέπει να βρούμε τις καμπύλες που χωρίζουν το διάγραμμα αυτό σε περιοχές που επικρατεί ένα και μόνο χημικό είδος. Αυτό γίνεται θεωρώντας επί μέρους ισορροπίες μεταξύ δύο (2) χημικών ειδών. Έτσι χρησιμοποιώντας τις παραπάνω αντιδράσεις έχουμε:

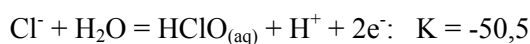
Ισορροπία μεταξύ Cl^- και $Cl_{2(aq)}$:

Η αντίδραση που εκφράζει τη χημική ισορροπία μεταξύ του ανιόντος χλωρίου, Cl^- , και του ενυδατωμένου μορίου του χλωρίου, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, βρίσκεται συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (1) και (4):



Ισορροπία μεταξύ Cl^- και $\text{HClO}_{(\text{aq})}$:

Η ισορροπία αυτή εκφράζεται με την αντίδραση (2):

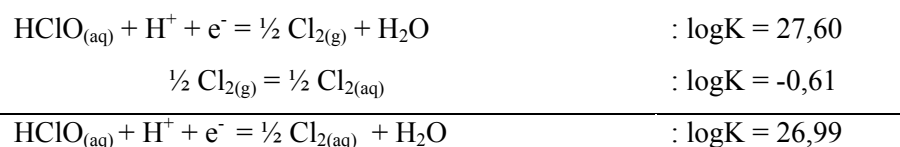


$$K = \{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} \{\text{H}^+\} \{\text{e}^-\}^2 / \{\text{Cl}^-\}$$

$$\text{ή } \text{pε} = 25,25 + 0,5 \log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{Cl}^-\}) - 0,5\text{pH} \quad (7)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ και $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$:

Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις (1) και (3) βρίσκουμε την αντίδραση που εκφράζει την ισορροπία μεταξύ του υποχλωριώδους οξέως ($\text{HClO}_{(\text{aq})}$) και του ενυδατωμένου μορίου του χλωρίου ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$):

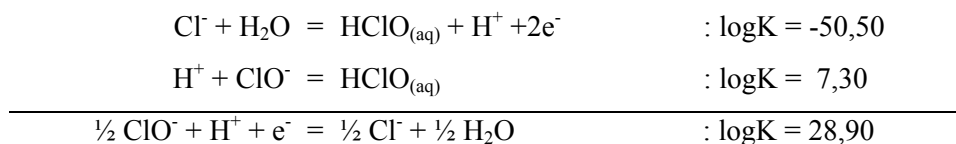


$$K = \{\text{Cl}_{2(\text{aq})}\}^{1/2} / (\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} \{\text{H}^+\} \{\text{e}^-\})$$

$$\text{ή } \text{pε} = 26,99 + \log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{Cl}_{2(\text{aq})}\}^{1/2}) - \text{pH} \quad (8)$$

Ισορροπία μεταξύ ClO⁻ και Cl⁻:

Η σχετική αντίδραση βρίσκεται με συνδυασμό των αντιδράσεων (2) και (5):



$$K = \{\text{Cl}^-\}^{1/2} / (\{\text{ClO}^-\}^{1/2} \{\text{H}^+\} \{\text{e}^-\})$$

$$\text{ή } \text{pE} = 28,90 + 0,5 \log(\{\text{ClO}^-\} / \{\text{Cl}^-\}) - \text{pH} \quad (9)$$

Ισορροπία μεταξύ HClO_(aq) και ClO⁻:

Η ισορροπία αυτή δεν είναι τίποτα άλλο από την ισορροπία μεταξύ του οξέως HClO_(aq) και της συζυγούς του βάσης ClO⁻ που εκφράζεται με την αντίδραση (5):



$$K = \{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / (\{\text{ClO}^-\} \{\text{H}^+\})$$

$$\text{ή } \text{pH} = 7,30 - \log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{ClO}^-\}) \quad (10)$$

Ισορροπία μεταξύ O_{2(g)} και H₂O:

Εκτός των παραπάνω εξισώσεων που εκφράζουν τις καμπύλες μεταξύ των διαφόρων χημικών ειδών του χλωρίου είναι απαραίτητο να βρεθούν ανάλογες εξισώσεις και καμπύλες που εκφράζουν την οξειδοαναγωγική ισορροπία του νερού. Έτσι, για την ισορροπία μεταξύ νερού και οξυγόνου έχουμε:



$$K = 1 / (\{\text{O}_{2(\text{g})}\} \{\text{H}^+\}^4 \{\text{e}^-\}^4) = 1 / (\text{P}_{\text{O}_2} * \{\text{H}^+\}^4 \{\text{e}^-\}^4)$$

$$\text{ή } -83,1 + \text{pP}_{\text{O}_2} + 4\text{pH} + 4\text{p}\epsilon = 0 \quad (11)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{H}_{2(\text{g})}$ και H^+ :



$$K = \{\text{H}_{2(\text{g})}\} / \{\text{H}^+\}^2 \{\text{e}^-\}^2$$

$$\text{ή } 2\text{pH} + 2\text{p}\epsilon = \text{pP}_{\text{H}_2} \quad (12)$$

Ανακεφαλαιώνοντας έχουμε τις ακόλουθες εξισώσεις:

Ισορροπία μεταξύ Cl^- και $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$:

$$\text{p}\epsilon = 23,6 + \log(\{\text{Cl}_{2(\text{aq})}\}^{1/2} / \{\text{Cl}^-\}) \quad (6)$$

Ισορροπία μεταξύ Cl^- και $\text{HClO}_{(\text{aq})}$:

$$\text{p}\epsilon = 25,25 + 0,5\log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{Cl}^-\}) - 0,5\text{pH} \quad (7)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ και $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$:

$$\text{p}\epsilon = 26,99 + \log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{Cl}_{2(\text{aq})}\}^{1/2}) - \text{pH} \quad (8)$$

Ισορροπία μεταξύ ClO^- και Cl^- :

$$\text{p}\epsilon = 28,90 + 0,5\log(\{\text{ClO}^-\} / \{\text{Cl}^-\}) - \text{pH} \quad (9)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ και ClO^- :

$$p\varepsilon = 7,30 - \log(\{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} / \{\text{ClO}^-\}) \quad (10)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{O}_{2(\text{g})}$ και H_2O :

$$p\varepsilon = 20,78 - 0,25pP_{\text{O}_2} - \text{pH} \quad (11)$$

Ισορροπία μεταξύ $\text{H}_{2(\text{g})}$ και H^+ :

$$p\varepsilon = 0,5pP_{\text{H}_2} - \text{pH} \quad (12)$$

Παρατηρούμε ότι οι παραπάνω εξισώσεις περιέχουν πρόσθετες μεταβλητές εκτός των pH και pε. Για να μπορέσουμε, λοιπόν, να τις σχεδιάσουμε πρέπει να καθορίσουμε τιμές γι' αυτές τις παραμέτρους.

Αν υποθέσουμε ότι η ολική συγκέντρωση των χημικών ειδών του χλωρίου είναι $C_T = \{\text{HClO}_{(\text{aq})}\} + \{\text{ClO}^-\} + 2\{\text{Cl}_{2(\text{aq})}\} + \{\text{Cl}^-\} = 0,04\text{M}$ και ότι οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών είναι ίσες στις καμπύλες που εκφράζουν τα όρια μεταξύ χημικών ειδών έχουμε:

Στο όριο $\text{Cl}_2 - \text{HClO}$: $\{\text{HClO}\} = 1/2 C_T$ και $\{\text{Cl}_2\} = 1/4 C_T$

Στο όριο $\text{Cl}_2 - \text{Cl}^-$: $\{\text{Cl}_2\} = 1/4 C_T$ και $\{\text{Cl}^-\} = 1/2 C_T$

Πρόσθετα, υποθέτουμε ότι ισχύουν οι τιμές:

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1 \quad (pP_{\text{O}_2} = pP_{\text{H}_2} = 0)$$

Με βάση τις παραπάνω τιμές, οι εξισώσεις γίνονται:

$$p\varepsilon = 24,30$$

$$p\varepsilon = 25,25 - 0,5\text{pH}$$

$$p\varepsilon = 26,29 - \text{pH}$$

$$p\varepsilon = 28,90 - \text{pH}$$

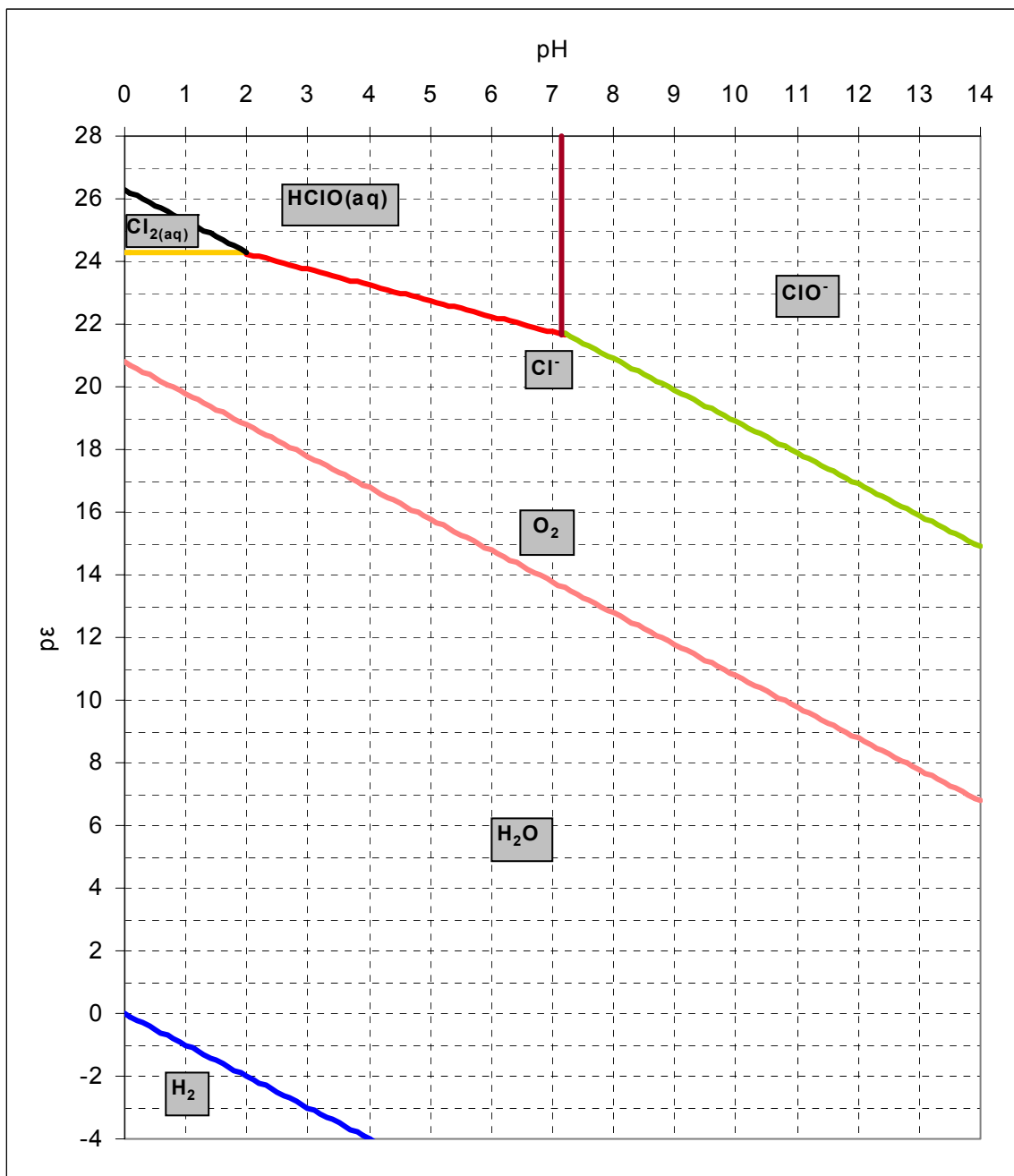
$$\text{pH} = 7,30$$

$$p\varepsilon = 20,78 - \text{pH}$$

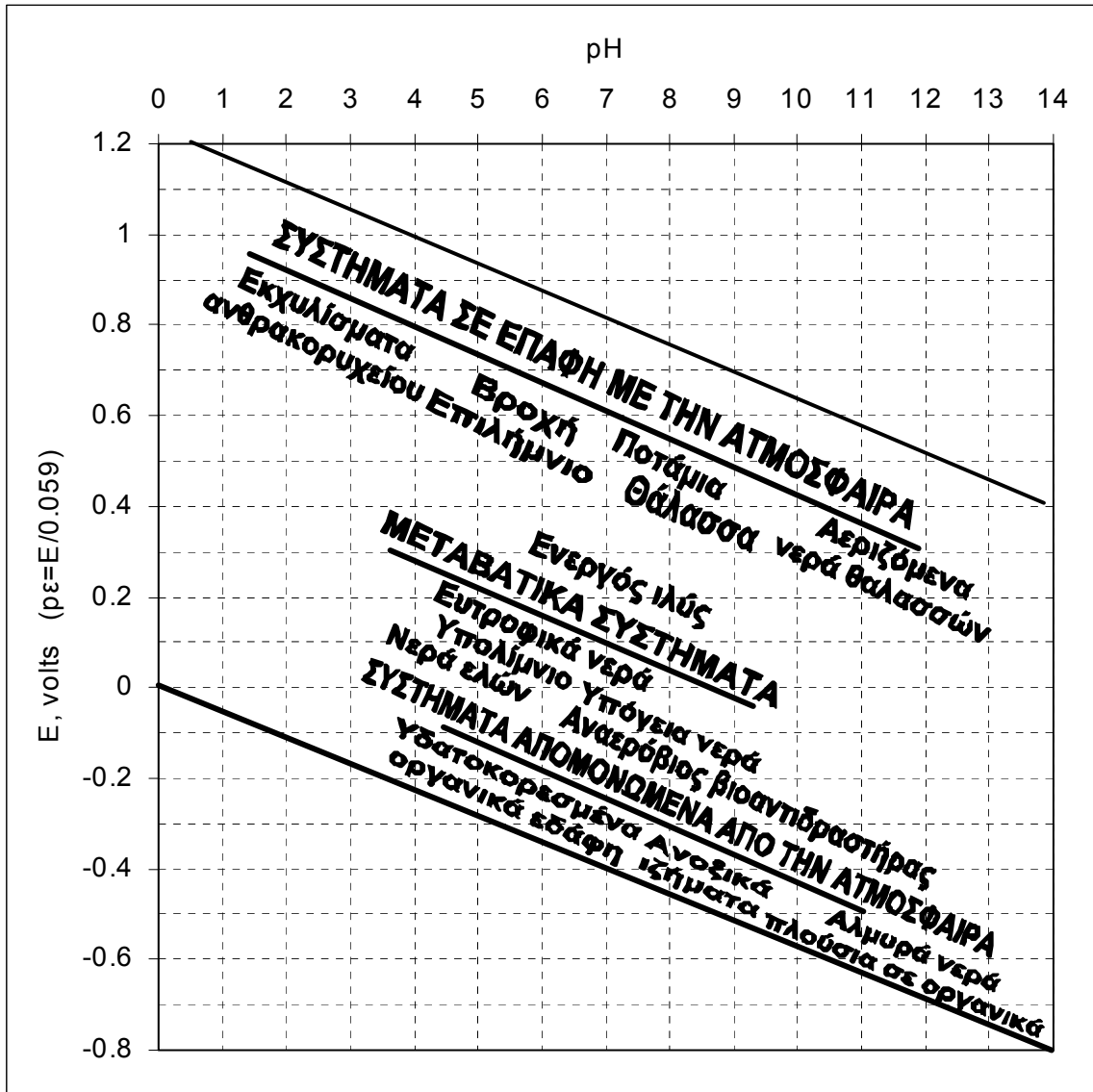
$$p_e = - p_H$$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις σχεδιάζουμε το διάγραμμα (Σχήμα 6.2).

Ένα τέτοιο διάγραμμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.3 δείχνοντας τις επιμέρους περιοχές pH - p_e για διάφορα συστήματα της φύσης ή κατά τις διάφορες διεργασίες επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα pH-pE για το Σύστημα Χλωρίου



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα pH-pe για Διάφορα Οικοσυστήματα

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Benefield, L. D., J. F. Judkins and B. L. Weand, 1982, «Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment», Prentice - Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632

Butler, J. N., 1964, «Ionic Equilibrium: A. Mathematical Approach», Addison - Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts

Garrels, R. M., F. T. Mackenzie and C. Hunt, 1975, «Chemical Cycles and the Global Environment: Assessing Human Influences», William Kaufman, Inc. One First Street, Los Altos, California 94022

Hem, J.D., 1970, «Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water» Geological Survey Water - Supply Paper 1473, United States Government Printing Office, Washington D.C.

McGauhey, P. H., 1968, «Engineering Management of Water Quality», McGraw - Hill Book Company, New York.

Snoeyink, V. L. And D. Jenkins, 1980, «Water Chemistry», John Wiley & Sons, New York.

Stumm, W. And J. J. Morgan, 1981, «Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters», John Wiley & Sons, New York

Thibodeaux, L. J., 1979, «Chemodynamics: Environmental Movement of Chemicals in Air, Water and Soil», John Wiley & Sons, New York

USEPA, 1976, «Quality Criteria for Water», U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 20460

Verschueren, K., 1983, «Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals», Van Nostrand Reinhold Company, New York