



Υδατική Χημεία

Μάθημα 5^ο

Τετάρτη 03-12-2024

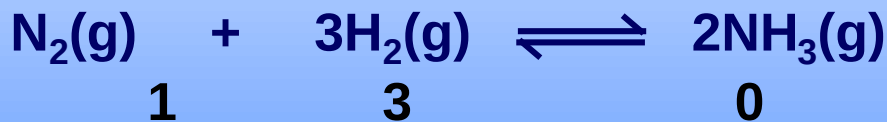
Υπολογισμοί στις Ισορροπίες



Παράδειγμα

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΕ K_p

Κατά την αντίδραση αζώτου (1 mole) με υδρογόνο (3 moles) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση $8 \times 10^6 \text{ Pa}$, το μίγμα ισορροπίας βρέθηκε να περιέχει 0.7 moles αμμωνίας. Να υπολογισθεί η τιμή της K_p .



1

3

0

moles (αρχικά)

moles (ισορροπία)

$1 - x$

$3 - 3x$

$2x$ (x moles N_2 αντέδρασαν)

Γρ/κα κλ.
 $= 4 - 2x$

$(1-x)/(4-2x)$

$(3-3x)/(4-2x)$

$2x/(4-2x)$ (Ολ. moles

Μερικές P
Πίεση = P)

$P \cdot (1-x)/(4-2x)$

$P \cdot (3-3x)/(4-2x)$

$P \cdot 2x/(4-2x)$

(Ολ.

Στην ισορροπία έχουμε 0.7 moles NH_3 , οπότε $2x = 0.7$ και $x = 0.35$
Ολική πίεση (P) = $8 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Νόμος ισορροπίας

$K_p =$

$$\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2})^3}$$

μονάδες Pa^{-2}

Αντικατάσταση

$$K_p = 1.73 \times 10^{-14} \text{ Pa}^{-2}$$

Σε μια μελέτη της ισχύος των δεσμών στα αλογόνα 0.5M I_2 θερμαίνεται σε δοχείο 2.5L και έγινε η αντίδραση :



Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{I}_2]$, $[\text{I}]$ στην ισορροπία στους 600°K . $K_c = 2.94 \times 10^{-10}$

Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{I}_2]$, $[\text{I}]$ στην ισορροπία στους 2000°K . $K_c = 0.209$

Αρχική συγκέντρωση I_2 : $0.50 \text{ mol}/2.5\text{L} = 0.20 \text{ M}$

	I_2	$\rightleftharpoons$	2I
Αρχική	0.20		0
Μεταβολή	-x		+2x
Ισορρ:	0.20-x		2x

$$K_{eq} = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = 2.94 \times 10^{-10}$$
$$= \frac{[2x]^2}{[0.20 - x]} = 2.94 \times 10^{-10}$$

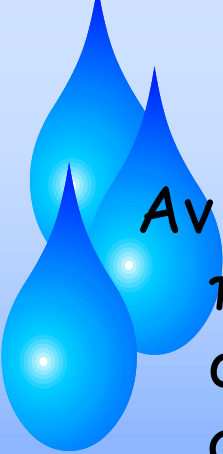
Περισσότερο
από 3
Ταξεις
μεγέθους
διαφορά
Η
προσέγγιση
Μπορεί να
γίνει

Με τόσο μικρή σταθερά ισορροπίας x είναι αμελητέο
Και $0.20 - 0 = 0.20$, $0.20 - x \sim 0.20$

$$\frac{[2x]^2}{0.20} = 2.94 \times 10^{-10}$$

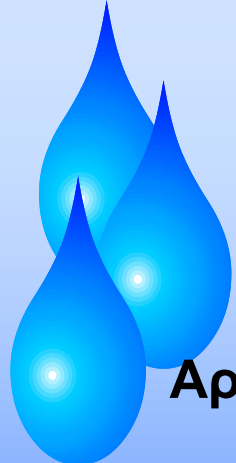
$$x = 3.83 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Προσεγγίσεις



Αν η K_{eq} είναι πολύ μικρή η αντίδραση δεν προχωρεί προς τα δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις θα είναι περίπου οι ίδιες με τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $0.20 - x$ είναι περίπου 0.20 .

Αν η διαφορά της K_{eq} και των αρχικών συγκεντρώσεων είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους ή περισσότερες, κάνουμε τις προσεγγίσεις. Διαφορετικά, θα πρέπει να λυθεί η δευτεροβάθμια εξίσωση



Αρχική συγκέντρωση I_2 : $0.50 \text{ mol}/2.5\text{L} = 0.20 \text{ M}$

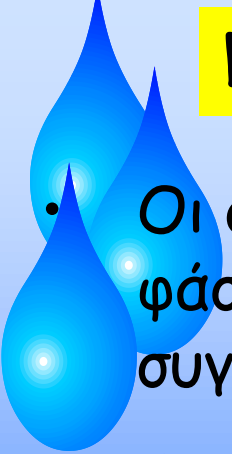
	I_2	$\rightleftharpoons$	$2 I$
A	0.20		0
M	-x		+2x
I:	0.20-x		2x

$$K_{eq} = \frac{[I]^2}{[I_2]} = 0.209$$

$$= \frac{[2x]^2}{[0.20 - x]} = 0.209$$

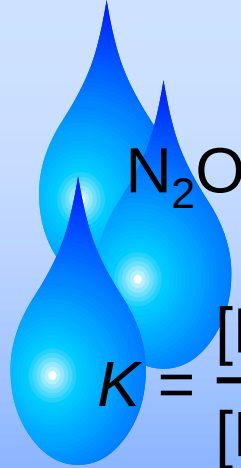
συγκρίσιμα...
0.20-x δεν είναι
ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ
0.20 εδώ

Εδώ δεν μπορεί να γίνει προσέγγιση και πρέπει να λυθεί η δευτεροβάθμια...



Γραφή εκφράσεων για σταθερές ισορροπίας

- Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στην συμπυκνωμένη φάση εκφράζονται σε M . Στην αέρια φάση, οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε M ή σε atm .
- Οι συγκεντρώσεις καθαρών στερεών, καθαρών υγρών και διαλυτών δεν εμφανίζονται στις εκφράσεις των σταθερών ισορροπίας.
- Η σταθερά ισορροπίας είναι αδιάστατη.
- Όταν αναφέρεται μια σταθερά ισορροπίας, θα πρέπει να ορίζεται η ακριβής χημική εξίσωση και η θερμοκρασία.
- Αν μια αντίδραση εκφράζεται ως άθροισμα περισσοτέρων της μιάς επιμέρους αντιδράσεων, η σταθερά ισορροπίας της συνολικής αντίδρασης δίνεται από το γινόμενο των σταθερών ισορροπίας των επιμέρους αντιδράσεων.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$

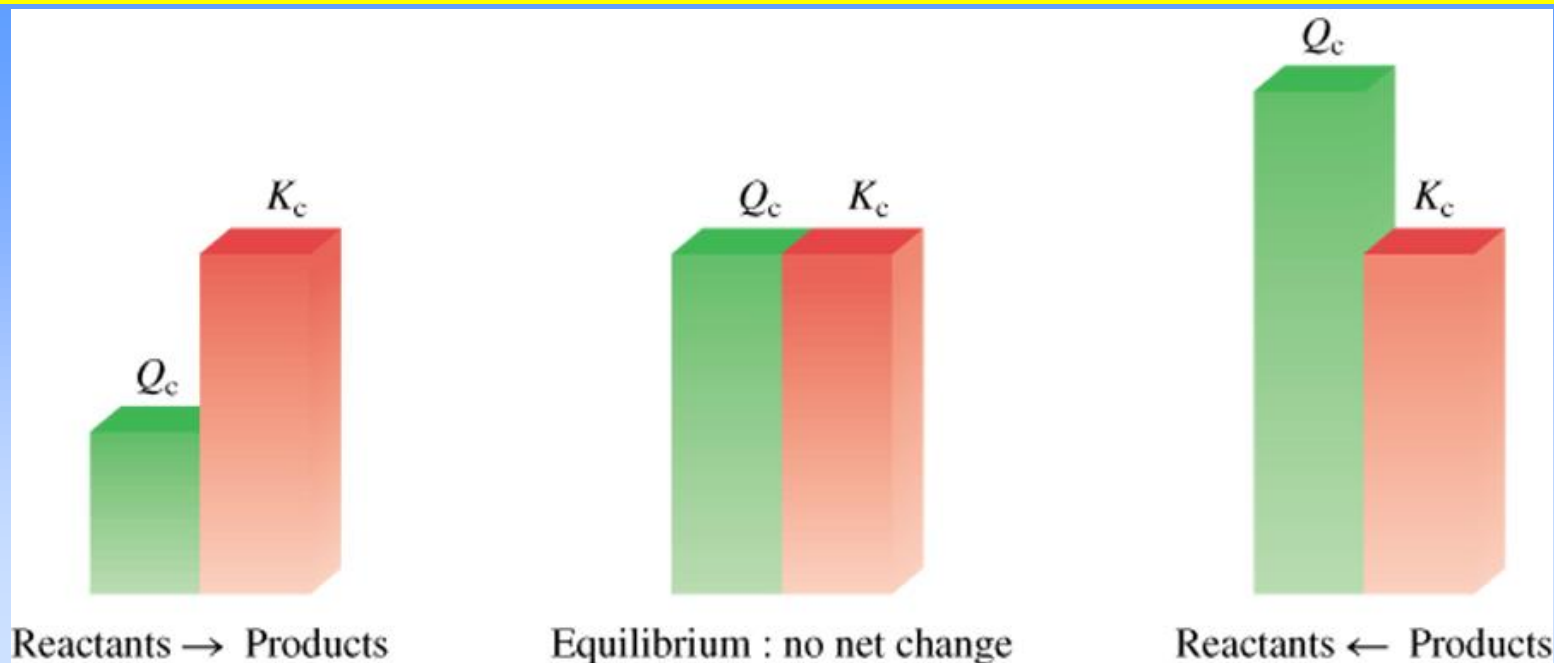


Όταν η εξίσωση για μια αντιστρεπτή αντίδραση γράφεται στην αντίστροφη κατεύθυνση, η σταθερά ισορροπίας γίνεται το αντίστροφο της αρχικής σταθεράς ισορροπίας.

Ο βαθμός της αντίδρασης (Q_c) υπολογίζεται με αντικατάσταση των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έκφραση για την σταθερά ισορροπίας (K_c).

ΑΝ

- $Q_c > K_c$ το σύστημα προχωρεί προς τα αριστερά για να φτάσει την ισορροπία
- $Q_c = K_c$ Το σύστημα είναι σε ισορροπία
- $Q_c < K_c$ το σύστημα προχωρεί προς ισορροπία εξ αριστερών προς τα δεξιά

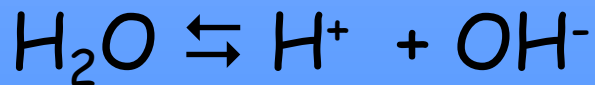




Η θεμελιωδέστερη ισορροπία σε ένα υδατικό σύστημα



ή



$$K^0 = \frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}}$$

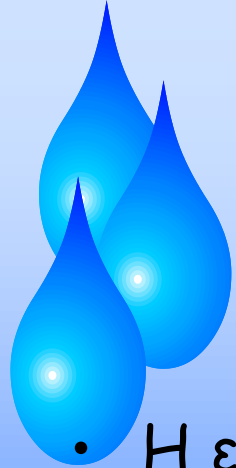
Ενεργότητες-Θερμοδυναμική σταθερά

$$K^0\{H_2O\} = \{H^+\}\{OH^-\} = K^0,$$

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

Αναλυτικές συγκεντρώσεις
Αναλυτική σταθερά

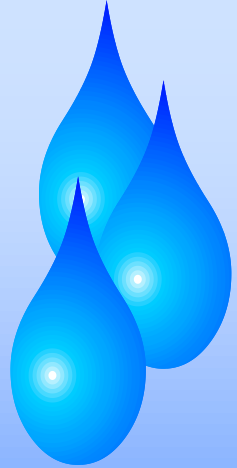
Ιοντικό γινόμενο του νερού



Ενεργότητες και συγκεντρώσεις

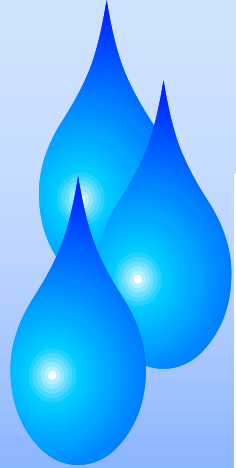
- Η ενεργότητα ενός συστατικού είναι διαφορετική από την (αναλυτική) συγκέντρωση.
- Ονομάζεται και δραστική (effective) συγκέντρωση.
- Λαμβάνονται υπόψιν αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλελυμένης ουσίας και διαλύτη, άλλων ειδών κ.τ.λ.=η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά
- Για πολύ αραιά διαλύματα μόνο (<1mM) οι συγκεντρώσεις είναι πρακτικά ίσες με τις ενεργότητες

$$a_i = \gamma_i C_i$$



Ιοντική ισχύς ηλεκτρολυτικού διαλύματος

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



Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς διαλυμάτων:

0.1M KCl και 0.1M Na₂SO₄

KCl

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ([K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2) \\ &= 0.5 (0.1 + 0.1) = 0.1\end{aligned}$$

Na₂SO₄

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ([Na^+] \times 1^2 + [SO_4^{2-}] \times 2^2) \\ &= 0.5 (0.2 + 0.1 \times 4) = 0.3\end{aligned}$$



Όπως έχει προαναφερθεί η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος
Είναι: $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$

Παρατηρούμε ότι στην παραπάνω σχέση με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η ιοντική ισχύς, I ενός διαλύματος υπεισέρχονται μόνο τα φορτισμένα χημικά είδη (ιόντα).

Παράδειγμα Υπολογισμού Ιοντικής Ισχύος Διαλύματος

Δείγμα νερού αναλύθηκε εργαστηριακά και έχει την παρακάτω σύσταση:

$$\text{pH} = 7,3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 7 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 7 \times 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 1 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = 3 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Ca}^{++}] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Na}^+] = 3 \times 10^{-2}$$



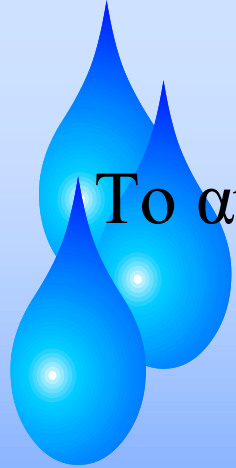
Πριν υπολογίσουμε το I πρέπει πρώτα να ελέγξουμε ότι η χημική ανάλυση μας έχει δώσει όλα τα κύρια ανιόντα και κατιόντα. Αυτό γίνεται με τη χρήση του ισοζυγίου φορτίου για το διάλυμα. Κατ' αρχάς βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις των H^+ και OH^- :

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

Το άθροισμα των κατιόντων ως προς το φορτίο τους είναι:

$$[H^+] + 3[Fe^{+3}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] =$$

$$5 \times 10^{-8} + 3 \times 3 \times 10^{-6} + 2 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2}$$

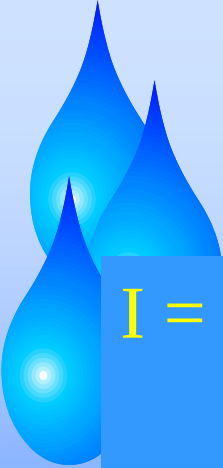


Το αντίστοιχο άθροισμα των φορτίων των ανιόντων είναι:

$$[\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] =$$

$$2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2}$$

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


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

$$= 1/2 \times \{ 5 \times 10^{-8} + 9 \times 3 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} \\ + 2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-2} \} = 1/2 \times 0,092$$

$$= 0,046 \text{ M}$$

	<u>Molality</u>	
	<u>Seawater (SW)</u>	<u>Lake Water (LW)</u>
Na ⁺	0.49	0.2 x 10 ⁻³
Mg ²⁺	0.053	0.14 x 10 ⁻³
Ca ²⁺	0.010	0.22 x 10 ⁻³
K ⁺	0.010	0.03 x 10 ⁻³
Cl ⁻	0.57	0.09 x 10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	0.028	0.102 x 10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	0.002	0.816 x 10 ⁻³

$$I_{SW} = 1/2 (m_{Na} \times 1^2 + m_{Mg} \times 2^2 + m_{Ca} \times 2^2 + m_{K} \times 1^2 + m_{Cl} \times 1^2 + m_{SO_4} \times 2^2 + m_{HCO_3} \times 1^2)$$

$$= 0.72 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$I_{LW} = 0.0015 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

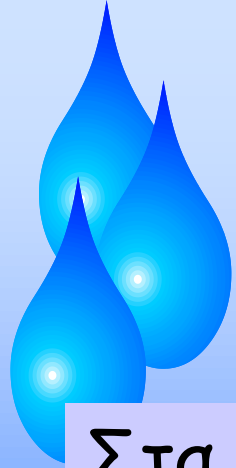
Με βάση τα παραπάνω παρατηρούμε ότι τα χημικά είδη ψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο στην ιοντική ισχύ του διαλύματος από τα αντίστοιχα χαμηλού φορτίου.

Θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.

Η **ιοντική ισχύς** διαλυμάτων μας παρέχει ένα 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.

Εχουμε ήδη 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: $\gamma = \varphi(\text{φύση ιόντων})$

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



Μετατροπή θεωρητικώς υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας σε ελέγξιμη μορφή

$$f_{\pm} = (f_{M^+} f_{A^-})^{1/2}$$

Γενικώτερα, για ηλεκτρολύτες, οι οποίοο διίστανται σε $\nu_+ z_+$, $\nu_- z_-$ ιόντα:

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-)$$



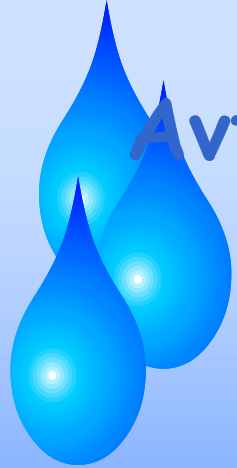
Εισάγοντας τις εκφράσεις για τους f_+ , f_- που υπολογίσθηκαν από το μοντέλο Debye - Hückel:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\nu} \left[\frac{N_A e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right]$$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας των διαλυμάτων $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$

$$\begin{aligned} \nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 &= \nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_- \\ &= z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) \\ &= z_+ z_- \nu \end{aligned}$$

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa$$

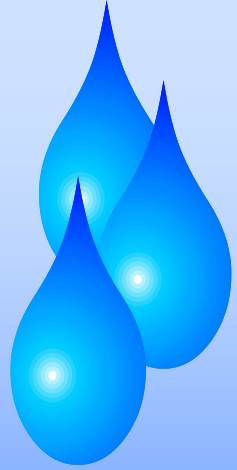


Αντικαθιστώντας δε τα:

$$\kappa = \left(\frac{4\pi}{\epsilon k T} \sum n_i^0 z_i^2 e_0^2 \right)^{1/2}$$

$$n_i^0 = \frac{c_i N_A}{1000}$$

Όπου c_i η συγκέντρωση σε moles / l

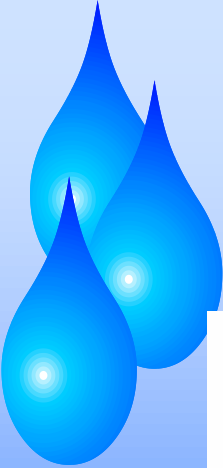


$$\log f_{\pm} = -A(z_{+}z_{-})I^{1/2}$$

Και για ηλεκτρολύτες 1:1

$$\log f_{\pm} = -Ac^{1/2}$$

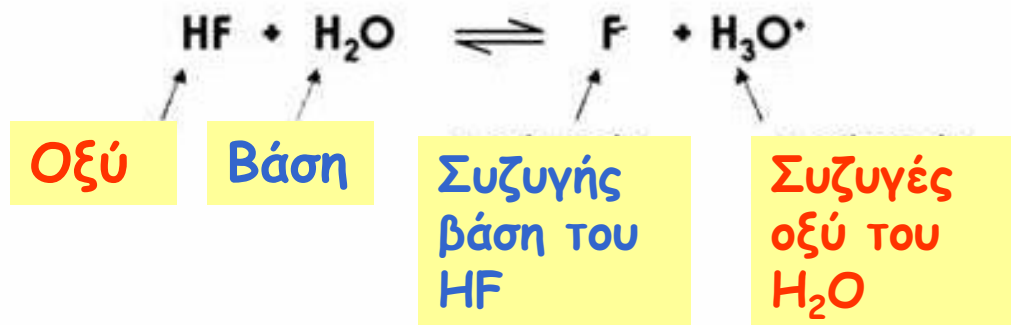
Συντελεστές ενεργότητας σε υδατικά διαλύματα 25						
	Ion Size	Ionic Strength (, M)				
Ion	(, pm)	0.001	0.005	0.01	0.050	0.100
Charge = 1						
H ⁺	900	0.967	0.933	0.914	0.860	0.830
Na ⁺ , CdCl, ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , CO(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺	500	0.964	0.928	0.904	0.830	0.790
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , OCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.770
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ti ⁺ , Ag ⁺	250	0.964	0.924	0.898	0.800	0.750
Charge = 2						
Mg ²⁺ , Be ²⁺	800	0.872	0.755	0.690	0.520	0.450
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	700	0.872	0.755	0.685	0.500	0.425
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₄ ⁻	600	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁺ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₅ NO ²⁻	500	0.868	0.744	0.670	0.465	0.380
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	450	0.867	0.742	0.665	0.455	0.370

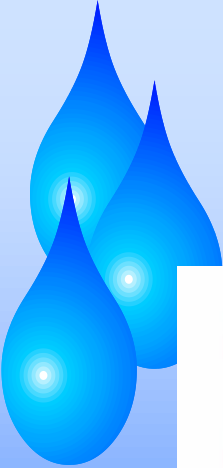


Οξέα και Βάσεις

Bronsted and Lowry, 1923

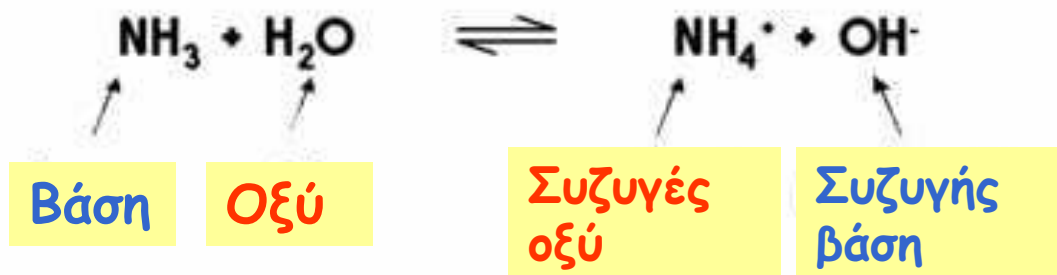
Οξέα: Οι ουσίες οι οποίες μπορούν να αποδώσουν πρωτόνιο(α) σε μια βάση





Bronsted and Lowry, 1923

Βάση: Ουσία η οποία μπορεί να δεχθεί πρωτόνια από οξύ





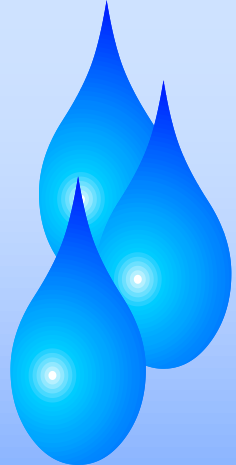
Το νερό στα παραδείγματα τα οποία προηγήθηκαν δρά
είτε ως οξύ είτε ως βάση, είναι δηλαδή,

Αμφιπρωτικός διαλύτης

Αυτοϊοντίζεται:



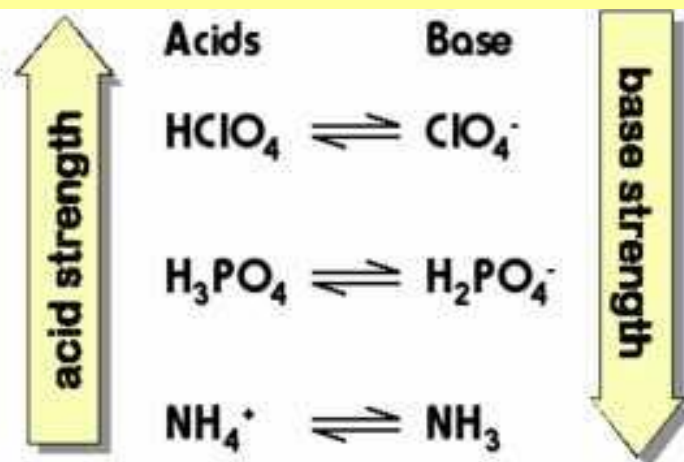
Στο καθαρό νερό 1 μόριο στα 10^7 ιοντίζεται

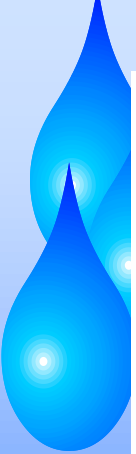


Ισχύς Οξέων και Βάσεων

Η ισχύς των οξέων εξαρτάται από τον βαθμό ιοντισμού τους σε ένα διάλυμα

Εξαρτάται από τον διαλύτη





Χημική Ισορροπία

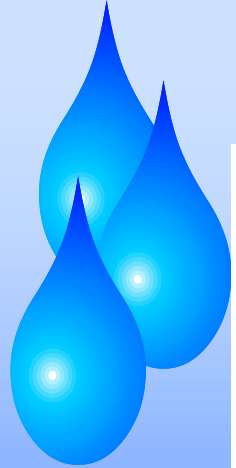
Αρχή του Le Chatelier

Κατά την εφαρμογή διαταραχής σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία η θέση της ισορροπίας θα μεταβληθεί κατά τρόπο τέτοιο ώστε να αναιρεθεί το αίτιο



Παράδειγμα

Προσθήκη A ή B ή αφαίρεση C, D θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα δεξιά

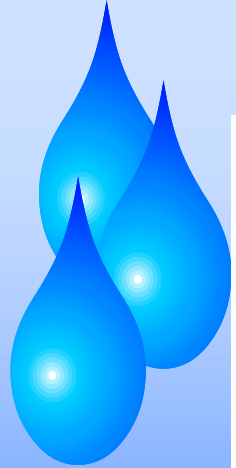


Θερμοδυναμική σταθερά
ισορροπίας

$$K_{eq}^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad a = \text{ενεργότητα}$$

Αναλυτική
σταθερά

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Σταθερές Ισορροπίας

K_{eq}

Η τιμή της σταθεράς
παραμένει ανεξαρτήτως των
συνθηκών

Εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Ισχύει για αραιά μόνο διαλύματα

Μεταβάλεται για διάφορες τιμές συγκέντρωσης
ηλεκτρολύτη



Εκφράσεις για την ισορροπία

K_W

Ιοντικό γινόμενο νερού

K_A

Σταθερά διαστάσεως οξέος

K_B

Σταθερά διαστάσεως βάσης

K_{SP}

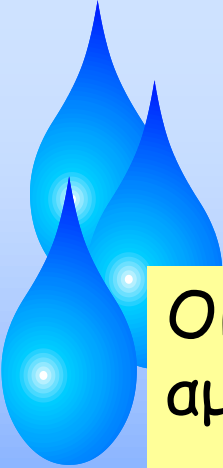
Γινόμενο διαλυτότητας

K_F

Σταθερά σχηματισμού

K_D

Σταθερά διασπάσεως



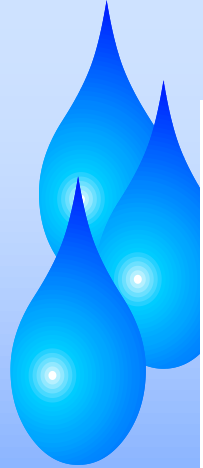
Οι συγκεντρώσεις H_3O^+ , OH^- δεν είναι πάντοτε αμελητέες.

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος HCl 10^{-8}M

Αν υποτεθεί ότι όλα τα H_3O^+ προέρχονται από το HCl η υπολογιζόμενη τιμή θα ήταν 8.0

Δηλαδή με την προσθήκη οξέος θα προέκυπτε αλκαλικό διάλυμα!



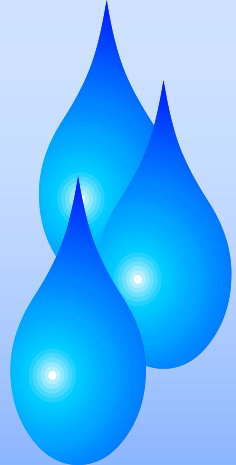
Διάσταση του νερού



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Σε αραιά διαλύματα, $[\text{H}_3\text{O}^+], [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{H}_2\text{O}]$ σταθερά περίπου 55.5 m



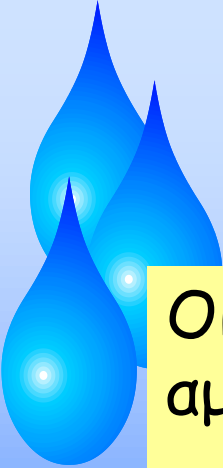
Επειδή το νερό είναι σταθερό μπορεί να παραλειφθεί (ενσωματώνεται στη σταθερά

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

Ιοντικό γινόμενο του νερού

Σε καθαρό νερό

$$\begin{array}{lll} [\text{H}_3\text{O}^+] & = [\text{OH}^-] & = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M} \\ \text{pH} & = \text{pOH} & = 7 \end{array}$$



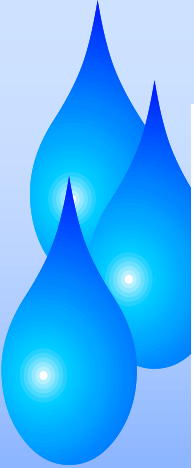
Οι συγκεντρώσεις H_3O^+ , OH^- δεν είναι πάντοτε αμελητέες.

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος HCl 10^{-8}M

Αν υποτεθεί ότι όλα τα H_3O^+ προέρχονται από το HCl η υπολογιζόμενη τιμή θα ήταν 8.0!

Δηλαδή με την προσθήκη οξέος θα προέκυπτε αλκαλικό διάλυμα!!


$$K_w$$

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}$$

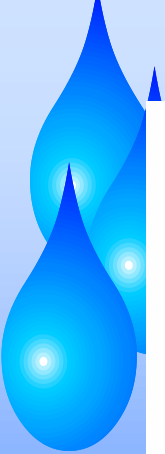
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}}$$

έστω $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}}$ τότε

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + 1.0 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1.0 \times 10^{-8}) (x)$$


$$K_w$$

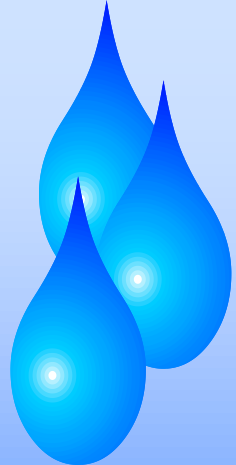
Με αναδιάταξη των όρων και τις πράξεις, η εξίσωση γίνεται

$$x^2 + 10^{-8} x - 10^{-14} = 0$$

Η λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης είναι

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Στα προβλήματα ισορροπίας, μόνο η θετική ρίζα έχει φυσική σημασία

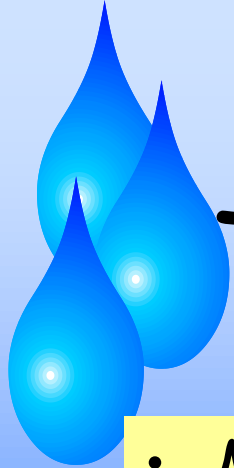


$$K_w$$

$$\begin{aligned}x &= -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}]^{1/2} / 2 \\&= 1.9 \times 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

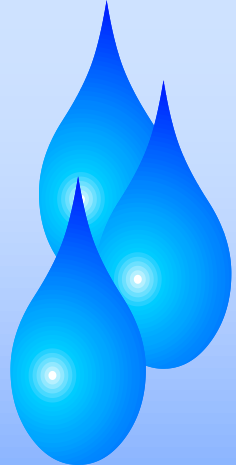
$$\text{pH} = 6.72$$

Δηλαδή η προσθήκη οξέος το κάνει πράγματι όξινο το διάλυμα

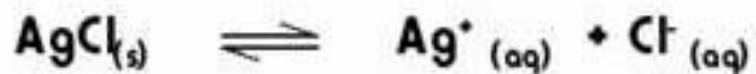


Το γινόμενο διαλυτότητας αλάτων

- Μια σταθερά που μοιάζει με την σταθερά ιονισμού του νερού
- Κατά την ισορροπία ενός ιοντικού άλατος με κορεσμένο διάλυμά του, οι συγκεντρώσεις των ιόντων διέπονται από τους νόμους της ισορροπίας:
- $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
- $K_{s0}^0 = \{\text{Ag}^+\}\{\text{Cl}^-\}$ (Θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας)
- $K_{s0} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ (Αναλυτικό γινόμενο διαλυτότητας)



Το γινόμενο διαλυτότητας, K_{sp}



$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

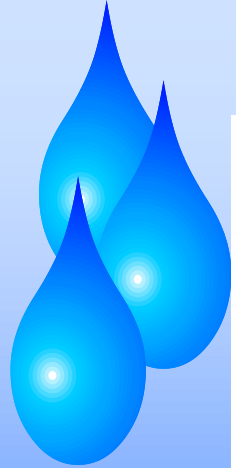
Στην κατάσταση ισορροπίας (K_{sp}) η συγκέντρωση του στερεού σταθερή

Θερμοδυναμικά και αναλυτικά γινόμενα διαλυτότητας

$$K_{sp}^0 = (\text{Ag}_{aq}^+)_{\infty} (\text{Cl}_{aq}^-)_{\infty}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}_{aq}^+][\text{Cl}_{aq}^-]$$

$$K_{sp}^0 = [\text{Ag}_{aq}^+]\gamma_1[\text{Cl}_{aq}^-]\gamma_1 = [\text{Ag}_{aq}^+][\text{Cl}_{aq}^-]\gamma_1^2 = K_{sp}\gamma_1^2$$

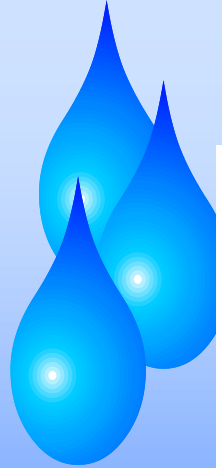


Γινόμενο διαλυτότητας K_{SP}

Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ κατά την προσθήκη περίσσειας χρωμικού αργύρου σε διάλυμα 0.01 M χρωμικού νατρίου

$$K_{SP} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.1 \times 10^{-12}$$





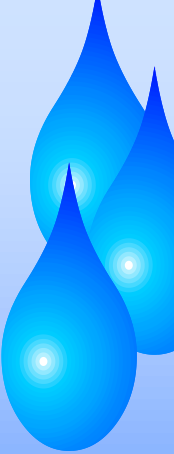
Γινόμενο διαλυτότητας

K_{sp}

$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}]_{Ag_2CrO_4} + [CrO_4^{2-}]_{Na_2CrO_4}$$

Επειδή η τιμή του K_{sp} είναι πολύ μικρή μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των χρωμικών είναι αμελητέα. Σε περίπτωση που δεν ισχύει κάτι τέτοιο, η συγκέντρωση του αργύρου θα είναι σημαντική (>1% της συγκεντρώσεως των χρωμικών)



Γινόμενο διαλυτότητας

K_{sp}

$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0.010 \text{ M}$$

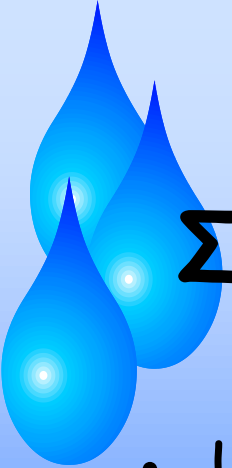
$$[Ag^+] = (K_{sp} / [CrO_4^{2-}])^{1/2}$$

$$= 1.1 \times 10^{-12} / 0.010 \text{ M}$$

$$= 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+] \ll [CrO_4^{2-}]$$

Δηλαδή, η παραδοχή που κάναμε ήταν βάσιμη

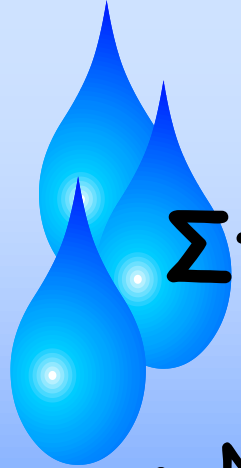


Σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος

- $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Ή συμβατικά
- $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$

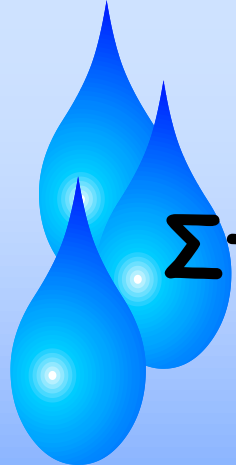
$$K_a^0 = \frac{\{H^+\}\{Ac^-\}}{\{HAc\}}$$

$$[H^+][Ac^-] = K_a[HAc]$$



Σταθερά ιονισμού ασθενούς βάσεως

- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- $[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = K_b[\text{NH}_3]$

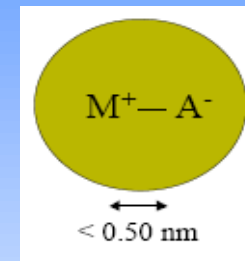
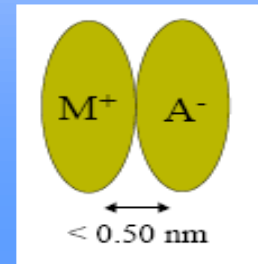


Σταθερές ιονισμού πολυπρωτικών οξέων

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4]$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
- $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}]$

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Ιόντων

- Σχηματισμός ιοντικών ζευγών
 - Διατηρούνται οι σφαίρες ενυδάτωσης των ιόντων (σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας)
- Σχηματισμός συμπλόκων
 - Απώλεια, τουλάχιστον μερικώς, των μορίων νερού τα οποία συνιστούν την σφαίρα ενυδάτωσης



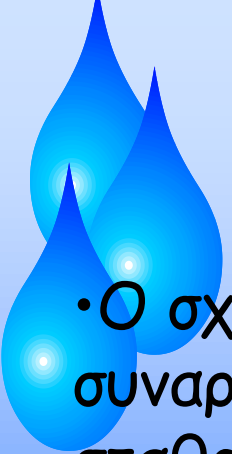
Σύμπλοκα σε υδατικά διαλύματα

Ορισμοί:

- **Σύμπλοκο:** διαλελυμένο χημικό είδος το οποίο αποτελείται από ένα κατιόν συζευγμένο με ένα ανιόν ή ουδέτερο μόριο.
- **Συναρμοτής (*ligand*):** Ανιόν ή ουδέτερο μόριο συζευγμένο με κατιόν.

Για ποιο λόγο είναι σημαντικά;

- Η συμπλοκοποίηση αυξάνει την διαλυτότητα των πετρωμάτων (με την ελάττωση των ενεργοτήτων των διαλελυμένων συστατικών τους). Απότομες μεταβολές της σταθερότητας των συμπλόκων έχουν ως αποτέλεσμα την καταβύθιση (σχηματισμός ιζηματογενών πετρωμάτων) .
- Η συμπλοκοποίηση συμβαίνει σε ευρεία κλίμακα (σε συνθήκες περιβάλλοντος, ιδιαίτερα σε υψηλή T και χαμηλή P). Πολλά στοιχεία διαλύονται με την μορφή συμπλόκων
- Η συμπλοκοποίηση επηρεάζει την ικανότητα των ιόντων να προσροφούνται στα στερεά άλατα . Συνέπεια η μεταβολή της κινητικότητάς τους.
- Τοξικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των διαλελυμένων ιόντων.



Ειδομορφισμός (speciation) των υδατικών συμπλόκων:

• Ο σχηματισμός των συμπλόκων μεταξύ κατιόντων και συναρμοτών (ligands) περιγράφεται από τις μικροσκοπικές σταθερές :

$$K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}$$

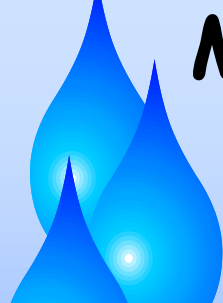
Οι υπολογισμοί στους οποίους περιέχονται σύμπλοκα με διάφορους αριθμούς συναρμοτών γίνονται με την χρήση των συνολικών σταθερών ισορροπίας :

$$\beta_N = K_1 K_2 \dots K_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N} = \prod_{i=1}^N K_i$$

Οι ολικές συγκεντρώσεις (μετάλλου και συναρμοτή)

συνδέονται με τις σταθερές ισορροπίας $\Sigma M = [M] \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i$

$$\Sigma L = [L] + [M] \sum_{i=0}^N i \beta_i [L]^i$$



Μικροσκοπικές (K) και Μακροσκοπικές (β) σταθερές ισορροπίας

- $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ \quad [\text{CdCl}^+] = K_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 \quad [\text{CdCl}_2] = K_2[\text{CdCl}^+][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_3^- \quad [\text{CdCl}_3^-] = K_3[\text{CdCl}_2][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_4^{2-} \quad [\text{CdCl}_4^{2-}] = K_4[\text{CdCl}_3^-][\text{Cl}^-]$

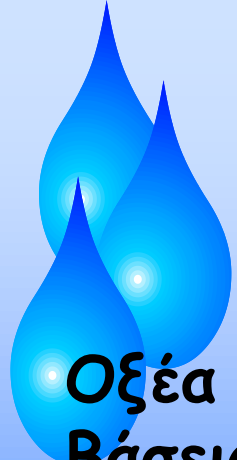
- $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ \quad [\text{CdCl}^+] = \beta_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$
- $\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 \quad [\text{CdCl}_2] = \beta_2[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$
- $\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_3^- \quad [\text{CdCl}_3] = \beta_3[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^3$
- $\text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_4^{2-} \quad [\text{CdCl}_4] = \beta_4[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4$

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 K_2,$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3$$

$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$$



Σκληρά οξέα - βάσεις

Οξέα Lewis : Δέκτες ζευγών ηλεκτρονίων (κατιόντα)

Βάσεις Lewis : Δότες ζευγών ηλεκτρονίων (συναρμοτές)

Μαλακά: Είδη που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς-παραμορφώσιμα ηλεκτρονιακά νέφη

Σκληρά: Ισχυρή συγκράτηση ηλεκτρονίων (μικρή πολωσιμότητα), σχηματισμός ιοντικών δεσμών

Σκληρά οξέα: Σχηματίζουν ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς με σκληρές βάσεις (π.χ., ZrOH , BeF_2)

Μαλακά οξέα: ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί με μαλακές βάσεις.

Η σταθερότητα των συμπλόκων :

$\text{OH}^- > \text{F}^-$, $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$