

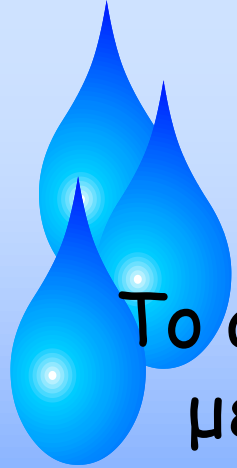


Υδατική Χημεία

Μάθημα 6^ο

Τετάρτη 06-12-2024

Το σύστημα των ανθρακικών.
Υπολογισμοί στις Ισορροπίες



Το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - Ι

Το ανθρακικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ , με μεγάλη σημασία για τα φυσικά νερά. Το πρώτο βήμα του σχηματισμού του είναι η διάλυση του $\text{CO}_2(\text{g})$ στο νερό σύμφωνα με τη:

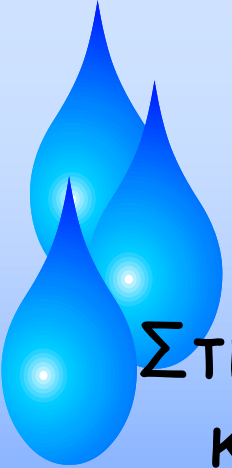


Στην κατάσταση ισορροπίας:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$$

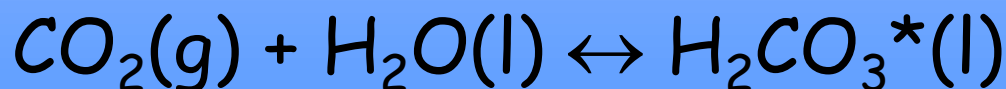
Όταν διαλυθεί, το $\text{CO}_2(\text{aq})$ αντιδρά με το νερό :





Το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - II

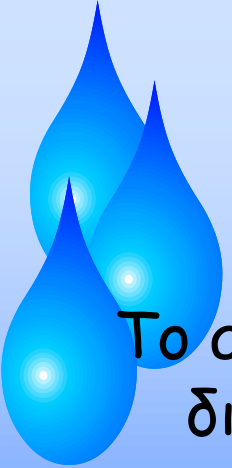
Στην πράξη, $\text{CO}_2(\text{aq})$ και H_2CO_3^0 συνδυάζονται και ο συνδυασμός τους συμβολίζεται ως H_2CO_3^* , Σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σταθερά ισορροπίας της οποίας στους 25°C είναι:

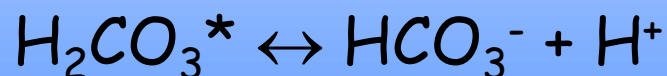
$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{p_{\text{CO}_2}} = 10^{-1.46}$$

Το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 είναι παρόν ως $\text{CO}_2(\text{aq})$; Μόνο ένα μικρό μέρος του είναι με την μορφή του ανθρακικού οξέος, H_2CO_3^0 .



Το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - III

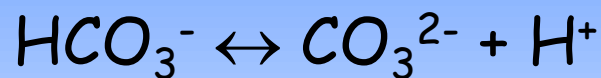
Το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3^*) είναι ασθενές οξύ το οποίο διίσταται σύμφωνα με την



Η σταθερά διαστάσεως στους 25°C $P=1$ bar είναι:

$$K_1 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}} = 10^{-6.35}$$

Τα δισανθρακικά ανιόντα διίστανται σύμφωνα με την:



$$K_2 = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10.33}$$



Σχέση μεταξύ $H_2CO_3^*$ και HCO_3^-

Αναδιάταξη της έκφρασης για την K_1 δίνει:

$$\frac{K_1}{a_{H^+}} = \frac{a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3^*}}$$

Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση για $pH = pK_1$, οι ενεργότητες ανθρακικού οξέος και όξινων ανθρακικών ανιόντων είναι ίσες.

Αναδιάταξη της έκφρασης για την K_2 δίνει:

$$\frac{K_2}{a_{H^+}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}$$

Για $pH = pK_2$, οι ενεργότητες των όξινων ανθρακικών και των ανθρακικών ανιόντων εξισώνονται.

Κλάσματα ιοντισμού

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] \quad K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1)$$

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

Η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών αποτελείται από όλα τα είδη που βρίσκονται στο διάλυμα.

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

Η εξίσωση (1) λύνεται ως προς τη συγκέντρωση του όξινου ανθρακικού ανιόντος

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

Λύνοντας την εξίσωση (2) ως προς τη συγκέντρωση του ανθρακικού ανιόντος και αντικαθιστώντας στην Εξ. (4) προκύπτει η Εξ. (5)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4) και (5) στην εξίσωση (3) έχουμε την ολική συγκέντρωση των ανθρακικών ως προς το pH, τις σταθερές ισορροπίας και τη συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (6)$$

Το πρώτο κλάσμα ιοντισμού, ο λόγος της συγκέντρωσης του ανθρακικού οξέος προς την ολική συγκέντρωση των ανθρακικών είναι:

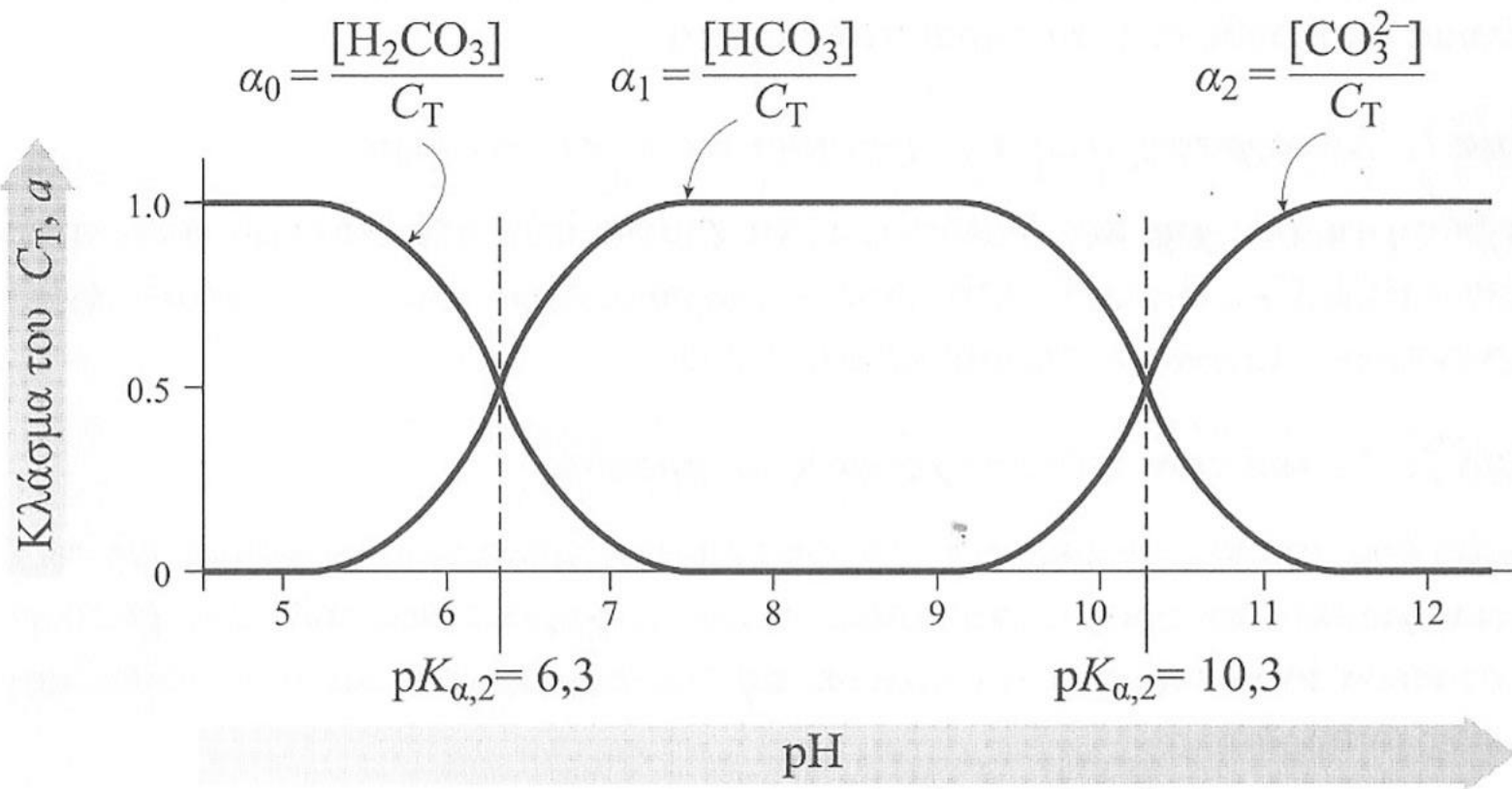
$$a_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Με τον ίδιο τρόπο είναι δυνατό να υπολογισθούν τα κλάσματα ιοντισμού των όξινων ανθρακικών και των ανθρακικών ανιόντων

$$a_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$a_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Κλάσματα Ιοντισμού του Συστήματος των Ανθρακικών



Μαθηματική προσομοίωση υδατικών διαλυμάτων

- Καθορισμός της σύστασης
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης των χημικών ειδών με βάση την αρχή της ισορροπίας (ταχείες αντιδράσεις)
- Καθορισμός φάσεων και χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Αν υπάρχουν N άγνωστες συγκεντρώσεις χημικών ειδών, θα πρέπει να καταστρωθούν N εξισώσεις (σχέσεις) οι οποίες θα συνδέουν τις άγνωστες συγκεντρώσεις.
- Σύστημα N εξισώσεων με N αγνώστους.
- Αναλυτική λύση
- Γραμμική λύση

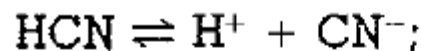
Η γραφική μέθοδος επίλυσης προβλημάτων ισορροπίας ή διαγράμματα $pC-pH$ ή διαγράμματα Bjerrum

- Βασίζονται στις υπολογιστικές μεθόδους
- Προϋποτίθεται η κατάστρωση των εξισώσεων ισορροπίας και ισοζυγίων μάζας
- Διπλό λογαριθμικό διάγραμμα - $\log(\text{συγκέντρωσης}) \equiv pC$ συναρτήσει του pH
- Προσδιορίζεται η τιμή του pH στην οποία ικανοποιείται το ισοζύγιο φορτίου
- Εκεί είναι δυνατή η ανάγνωση των συγκεντρώσεων όλων των ειδών

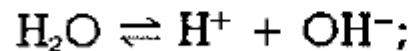
Παράδειγμα: Ασθενές οξύ: Προσθήκη 0.001 moles HCN σε 1 L νερού. Κλειστό σύστημα, συντελεστές ενεργότητας = 1

Εξισώσεις του συστήματος

Ισορροπίας



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 10^{-9.3} \quad (\text{Table 4-1}) \quad (4-21)$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (4-22)$$

Ισοζύγιο μάζας

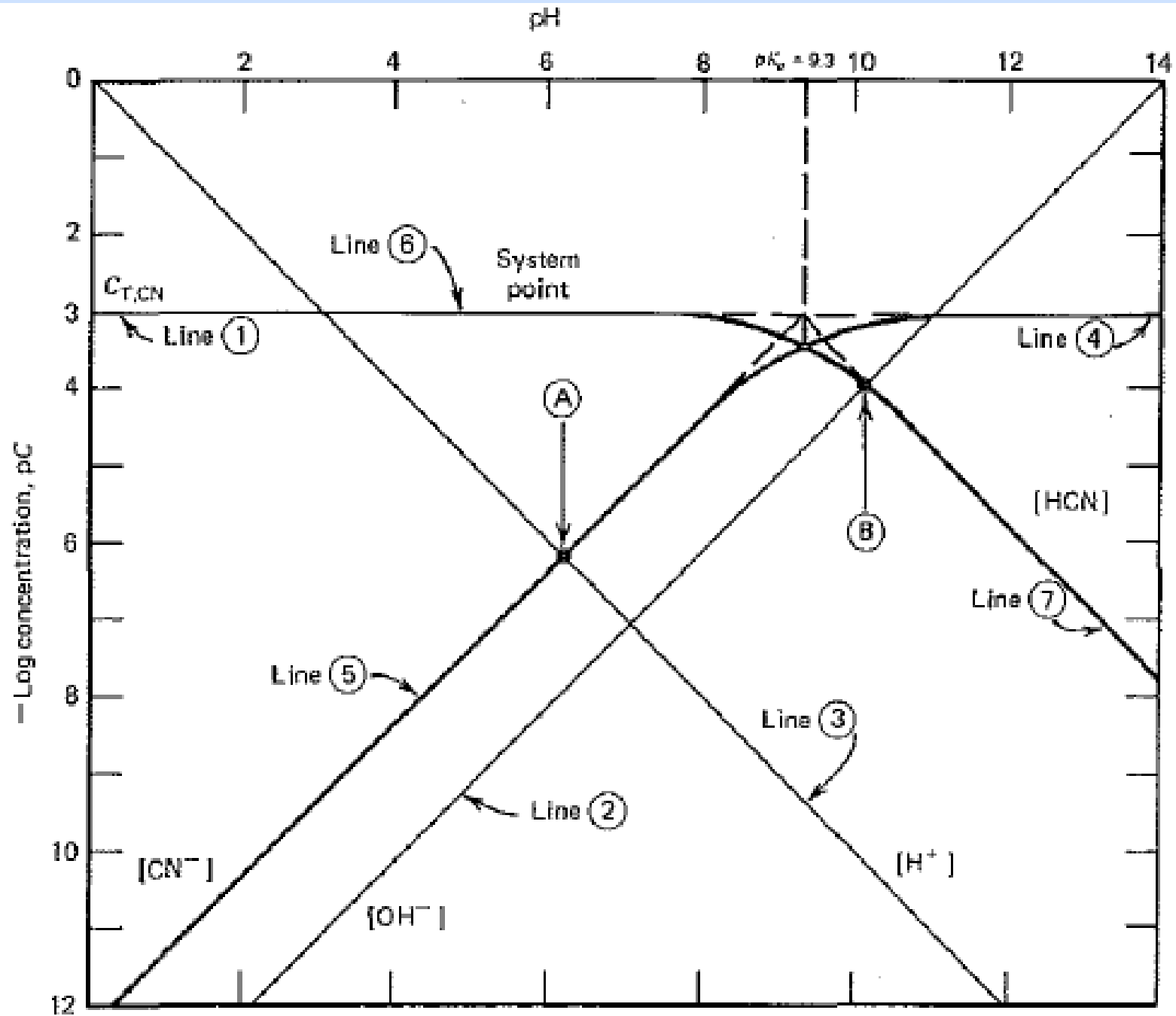
$$C_{\text{T,CN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = 10^{-3} \quad (4-23)$$

Ισοζύγιο φορτίου

$$[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4-24)$$

Η πρώτη εξίσωση που θα σχεδιασθεί στο διάγραμμα είναι η:

$$-\log C_{\text{T,CN}} = \text{p}C_{\text{T,CN}} = 3$$



Η εξίσωση αυτή δεν είναι συνάρτηση του pH, οπότε θα είναι οριζόντια γραμμή σε διάγραμμα pC-pH στο σημείο pC=3 (γραμμή 1)

Η δεύτερη εξίσωση η οποία σχεδιάζεται είναι η:

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

$$\text{ή} \quad pOH = 14 - pH$$

Γραμμή 2

Η κλίση της ευθείας αυτής είναι:

$$\frac{dpOH}{dpH} = -1$$

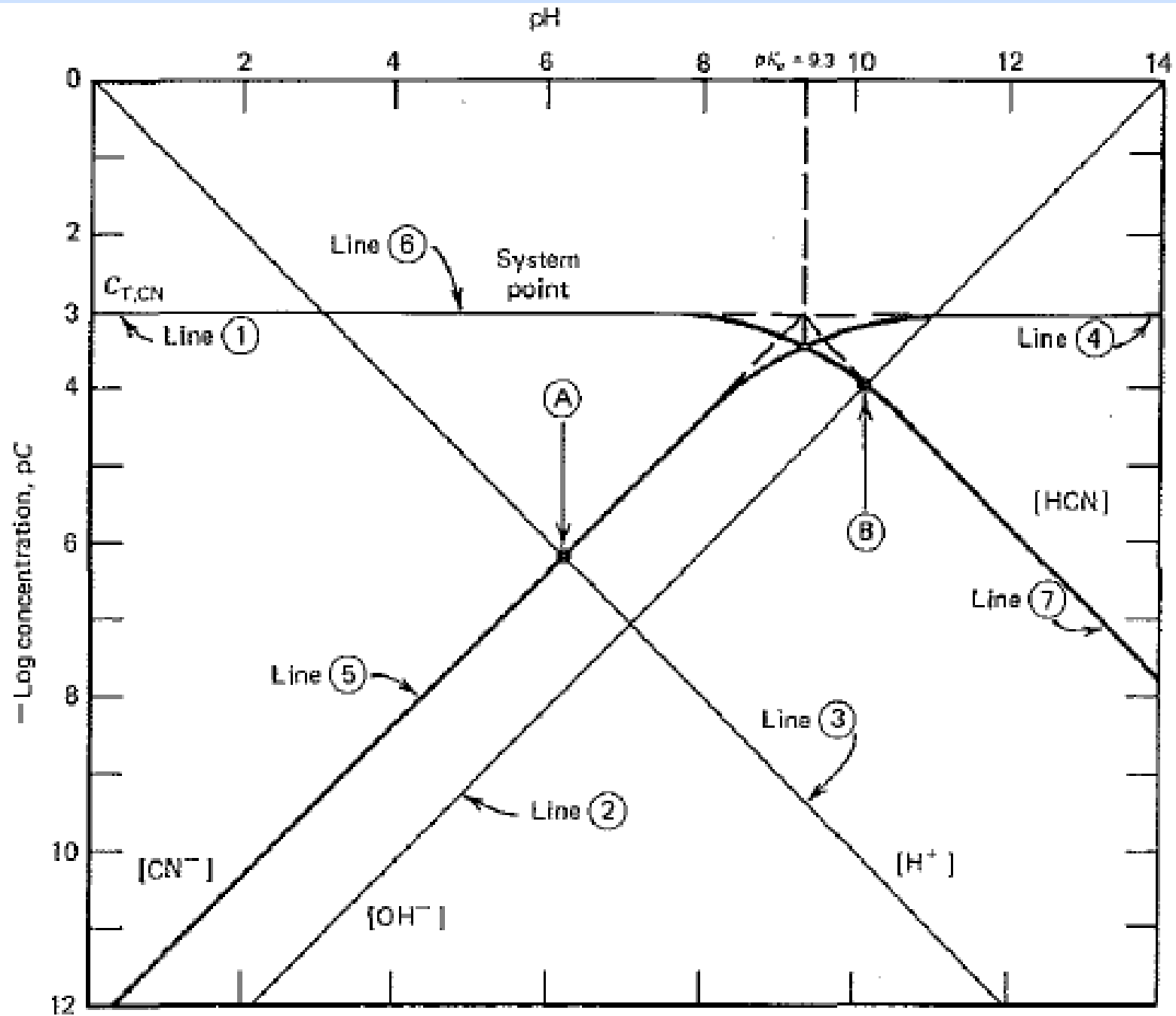
Εξ ορισμού

$$pH = 0, pOH = 14.$$

$$-\log [H^+] = pH$$

$$\frac{d(-\log [H^+])}{dpH} = 1$$

Γραμμή 3



Οι επόμενες γραμμές οι οποίες θα πρέπει να σχεδιασθούν είναι αυτές του $[HCN]$ $[CN^-]$. Προς τούτο απαιτείται η εξαγωγή σχέσεων οι οποίες συνδέουν τα είδη αυτά με το pH και σταθερές ισορροπίας. Με απαλοιφή όλων των άλλων ειδών και επεξεργασία των εξισώσεων προκύπτει:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{(C_{T,CN} - [CN^-])} \quad (4-27)$$

(απαλοιφή HCN)

$$pK_a = 9.3$$

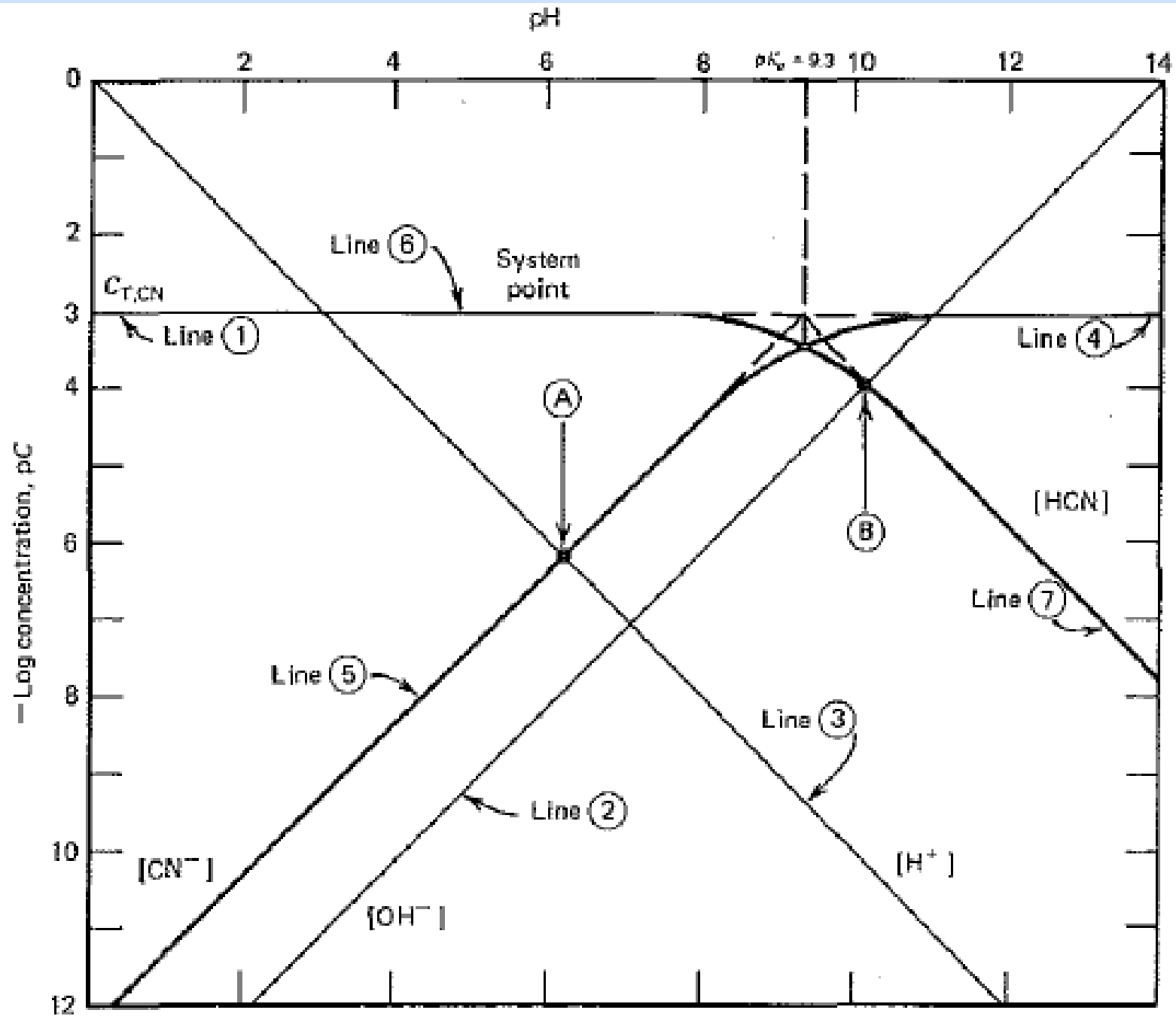
$$[CN^-] = \frac{K_a C_{T,CN}}{([H^+] + K_a)} \quad (4-28)$$

Στην περιοχή του γραφήματος όπου $K_a \gg [H^+]$ ή $pK_a \ll pH$ (δηλαδή τιμές $pH > 9.3$)

$$[CN^-] = C_{T,CN} = 10^{-3}$$

$$p[CN^-] = 3$$

Οριζόντια γραμμή στο $pC=3$



Για τιμές της $K_a < [H^+]$ $pK_a > pH$, η εξίσωση 4.28 γίνεται:

$$\frac{K_a C_{T,CN}}{[H^+]} = [CN^-]$$



$$\log C_{T,CN} + \log K_a - \log [H^+] = + \log [CN^-]$$

ή

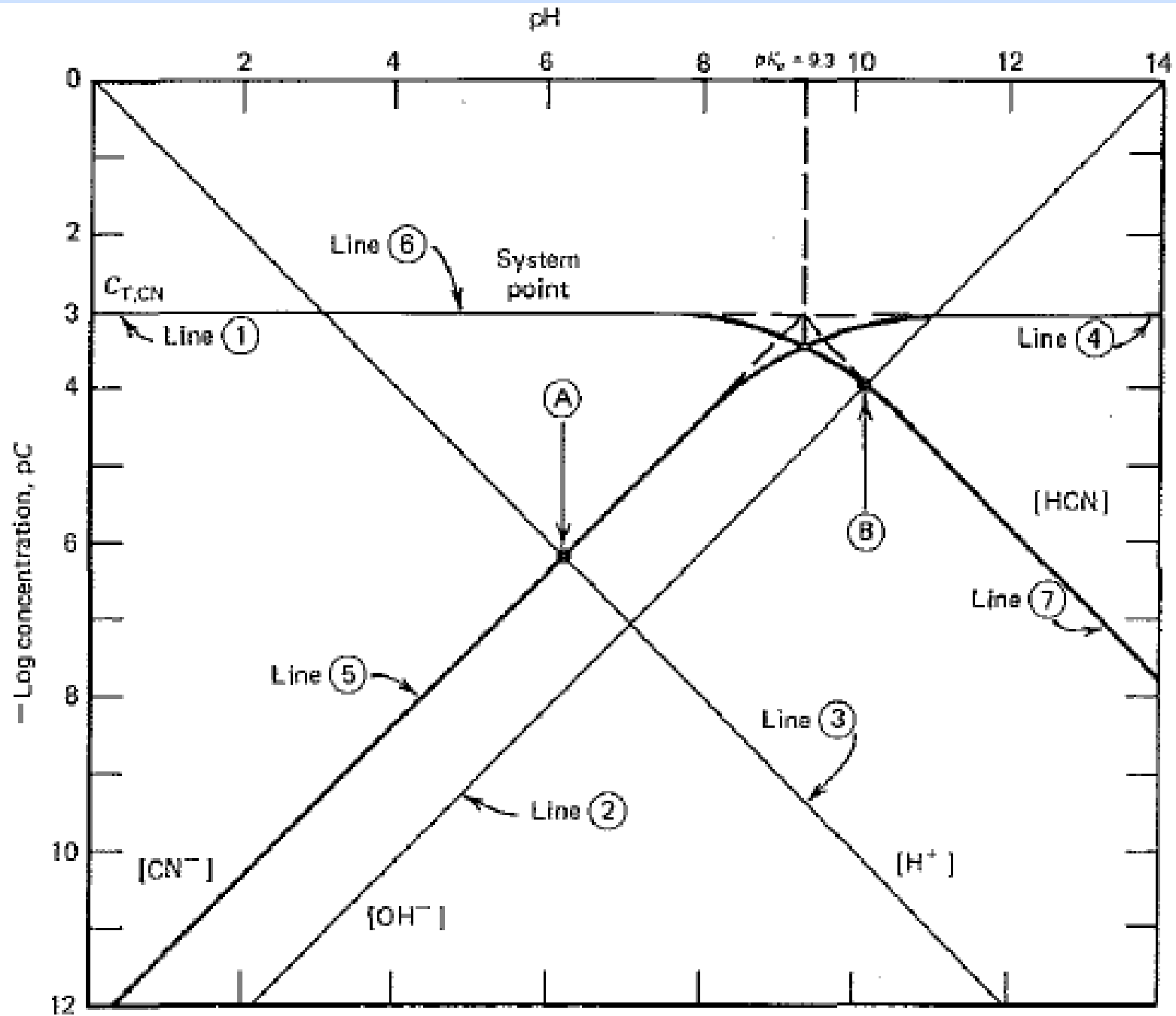
$$p[CN^-] = pC_{T,CN} + pK_a - pH$$

Ευθεία με κλίση: $\frac{d(p[CN^-])}{dpH} = -1$

όταν $pH = pK_a = 9.3$

$$p[CN^-] = pC_{T,CN} = 3$$

Γραμμή 5

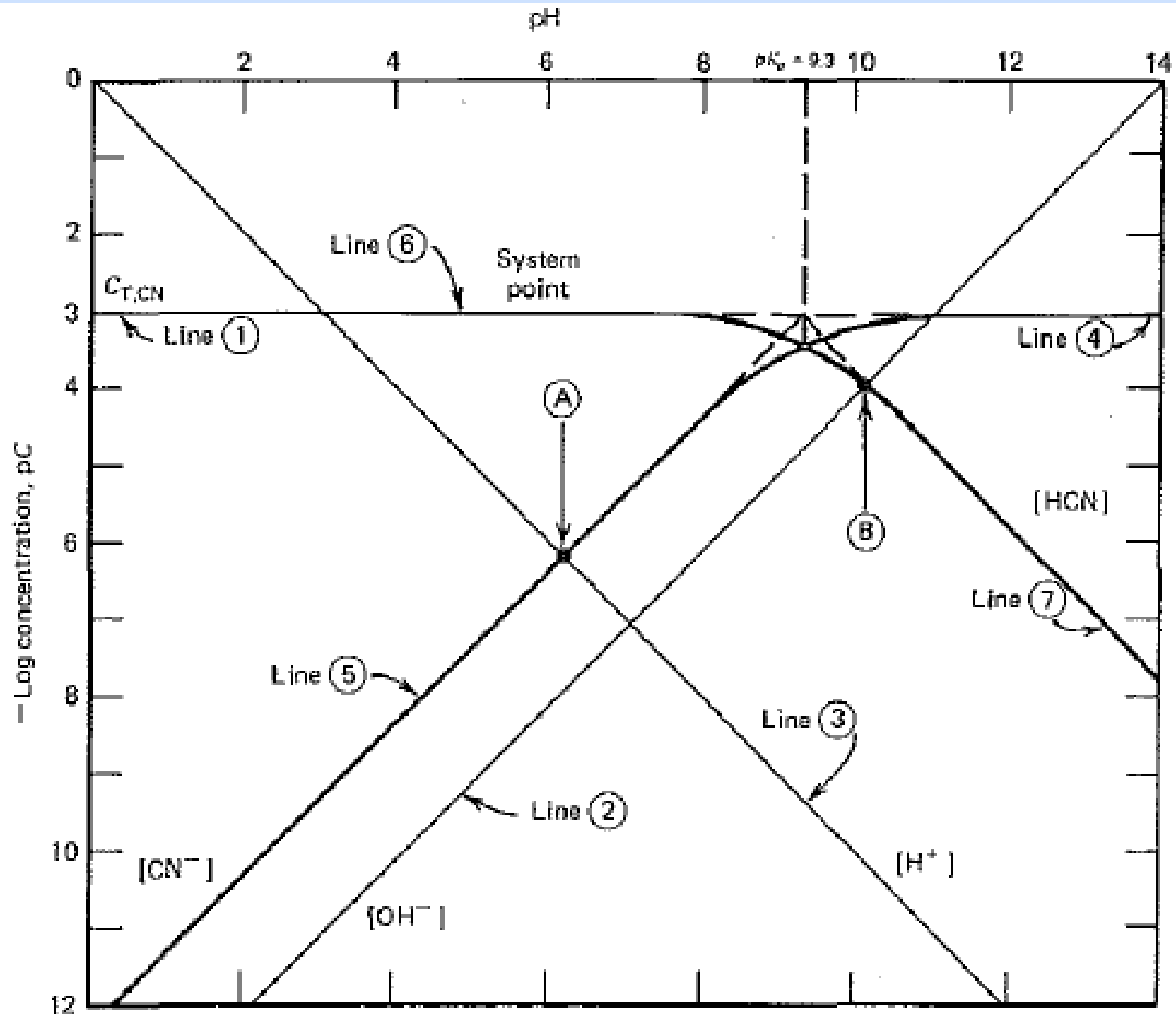



$$K_a = \frac{[H^+](C_{T,CN} - [HCN])}{[HCN]}$$

$$[HCN] = \frac{C_{T,CN}[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (4-31)$$

In the pH region where $[H^+] \gg K_a$, $pK_a > pH$, this equation becomes

$$\begin{aligned} [HCN] &= C_{T,CN} \\ p[HCN] &= pC_{T,CN} = 3 \end{aligned} \quad (4-32)$$



We can draw a horizontal straight line at $pC = 3$ for HCN in the pH region below pK_a (line 6).

In the region where $[H^+] \ll K_a$, $pH > pK_a$, Eq. 4-31 becomes,

$$[HCN] = \frac{C_{T,CN}[H^+]}{K_a} \quad (4-33)$$

$$p[HCN] = pH + pC_{T,CN} - pK_a$$

$$\text{slope} = \frac{d(p[HCN])}{dpH} = +1$$

When $pH = pK_a = 9.3$

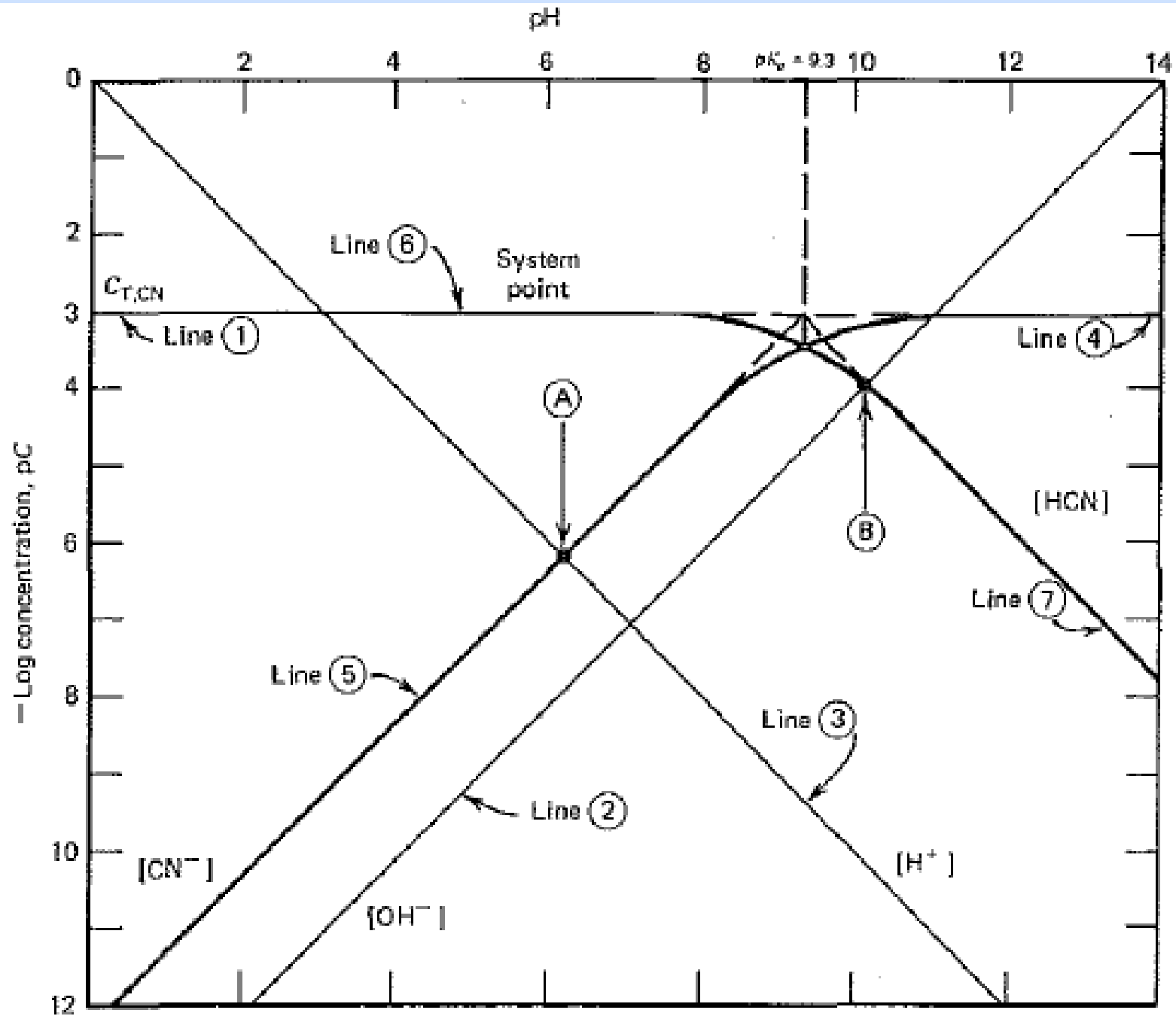
$$p[HCN] = pC_{T,CN} = 3$$

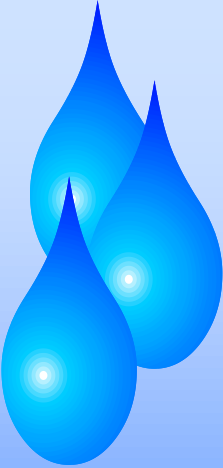
With this slope and coordinate we can plot the $p[HCN]$ line in the region $pH > 9.3$ (line 7). Again we must forego drawing in the $p[HCN]$ lines in the immediate vicinity of pK_a .

Στο σημείο στο οποίο $pH = pK_a$

$$[CN^-] = \frac{C_{T,CN}}{2}$$


$$p[CN^-] = pC_{T,CN} + 0.3$$



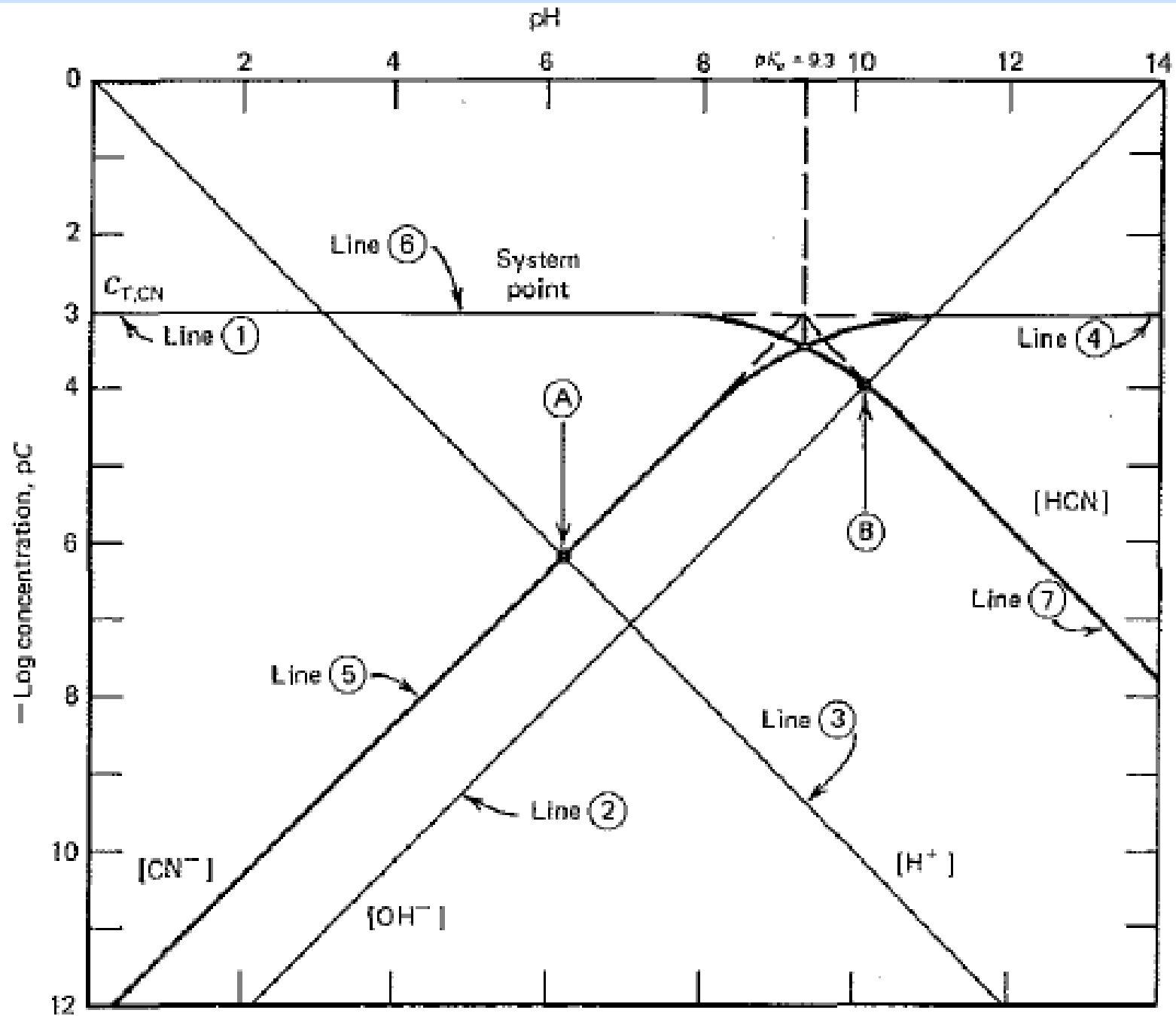


Στο σημείο στο οποίο $pH = pK_a$

$$[HCN] = \frac{C_{T,CN}}{2}$$


$$p[HCN] = pC_{T,CN} + 0.3$$

Όπως λοιπόν φαίνεται στο σημείο όπου $pC = pC_{T,CN} + 0.3$, $pH = pK_a$ και $[HCN] = [CN]$. Προφανώς, υπάρχει σημείο τομής των γραμμών του $[HCN]$, $[CN]$. Το σημείο αυτό βρίσκεται $0.3 \log$ μονάδες κάτω από την γραμμή $pC_{T,CN}$ σε τιμή $pH = pK_a = 9.3$. Το σημείο αυτό σημειώνεται στο διάγραμμα, και αποτελεί σημείο από το οποίο διέρχονται τόσο η γραμμή του $[HCN]$ όσο και του $[CN]$. Από το σημείο αυτό μπορούν να χαραχθούν ως καμπύλες που ξεκινούν περίπου μια μονάδα pH πάνω ή κάτω από την pK_a





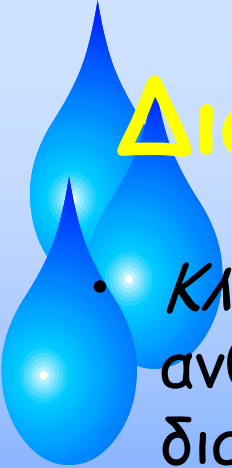
Τα διαγράμματα Bjerrum

- Τα διαγράμματα Bjerrum δείχνουν με παραστατικό τρόπο την σχετική σημασία των διαφόρων ειδομορφών σε ένα οξεο-βασικό σύστημα σε συνθήκες κλειστού συστήματος (δηλ., οι ολικές συγκεντρώσεις όλων των ειδών είναι σταθερές).
- Για παράδειγμα, για το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ένα διάγραμμα Bjerrum δείχνει τις συγκεντρώσεις των H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , υπό τον όρο ότι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των H_2CO_3^* , HCO_3^- και CO_3^{2-} είναι σταθερό.



Τα διαγράμματα Bjerrum

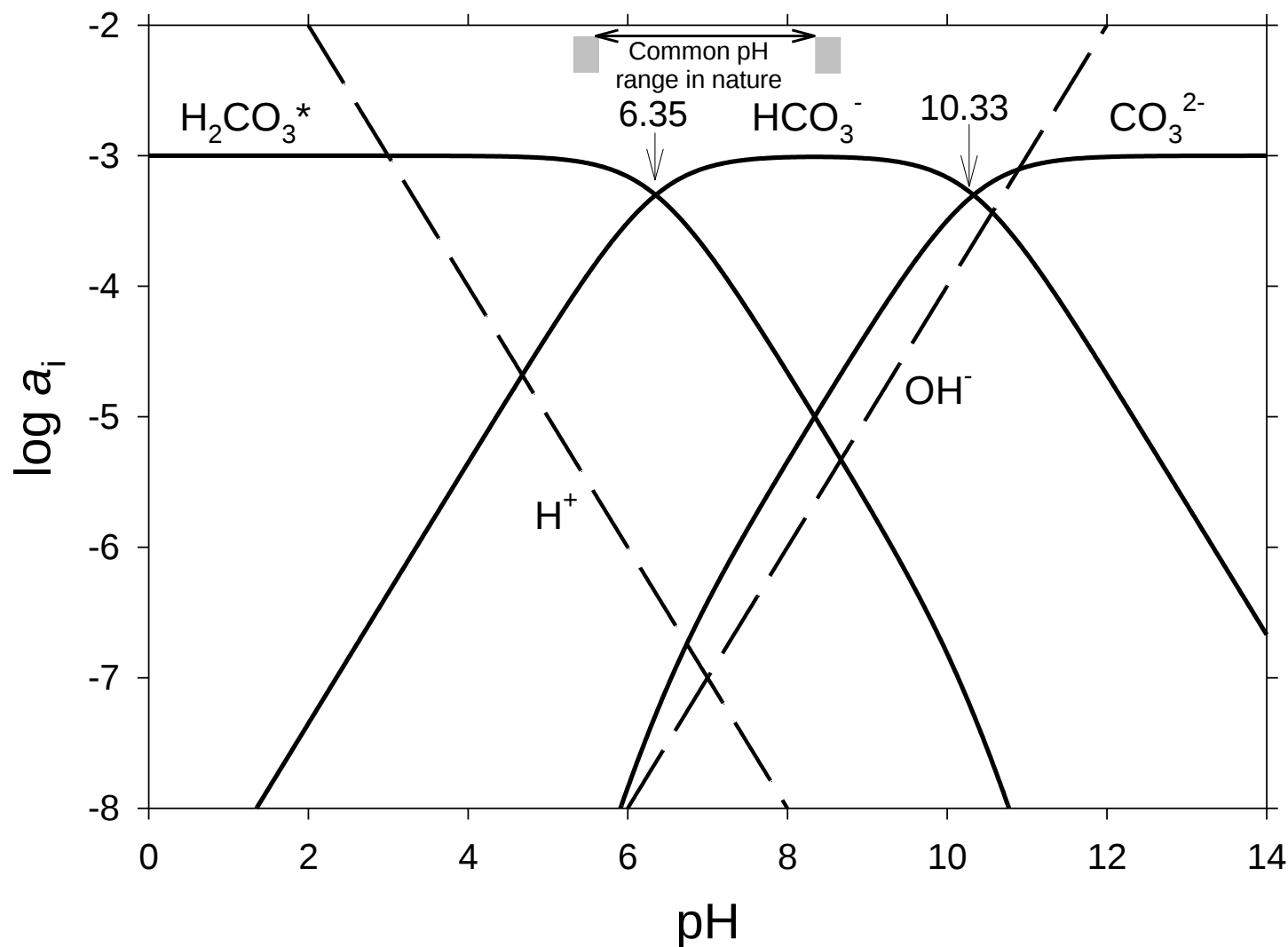
- Τα διαγράμματα Bjerrum κατασκευάζονται με βάση τις εξής παραδοχές
- 1) Σε κάθε τιμή pK τα συζυγή ζεύγη οξέος-βάσεως έχουν ίσες συγκεντρώσεις
- 2) Για τιμές $pH < pK_1$, το $H_2CO_3^*$ κυριαρχεί, και ισοδυναμεί περίπου με το 100% των ολικών ανθρακικών
- 3) Για τιμές $pK_1 < pH < pK_2$, το HCO_3^- επικρατεί και αντιστοιχεί περίπου στο 100% των ολικών ανθρακικών
- 4) Για τιμές $pH > pK_2$, Τα ιόντα CO_3^{2-} επικρατούν. Τα διαγράμματα Bjerrum κατασκευάζονται με βάση την υπόθεση ότι οι συντελεστές ενεργότητας είναι δυνατόν να παραλειφθούν.



Διάγραμμα BJERRUM - Αθρακικά

- Κλειστά συστήματα με συγκεκριμένη συγκέντρωση ολικών ανθρακικών. Απεικόνιση του $\log$ των συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδομορφών (species) στο σύστημα συναρτήσει του pH.
- Οι ειδομορφές στο σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$: H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , και OH^- .
- Σε κάθε τιμή pK , τα ζεύγη οξέος-βάσεως έχουν τις αυτές συγκεντρώσεις.
- Για $\text{pH} < \text{pK}_1$, H_2CO_3^* κυριαρχεί, περίπου το 100% των ολικών ανθρακικών.
- Για $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$, HCO_3^- κυριαρχεί, περίπου το 100% των ολικών ανθρακικών.
- Για $\text{pH} > \text{pK}_2$, CO_3^{2-} κυριαρχεί.

Διάγραμμα Bjerrum των ενεργοτήτων των ειδομορφών των ανθρακικών συναρτήσει του pH για ολικά ανθρακικά $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Στην πλειονότητα των φυσικών υδατικών συστημάτων, τα όξινα ανθρακικά ανιόντα κυριαρχούν!

ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - Ι

- Στα ανοιχτά συστήματα, το σύστημα βρίσκεται σε επαφή με το περιβάλλον με αποτέλεσμα συστατικά του, όπως το CO_2 ανταλλάσσονται με το περιβάλλον του. Συνεπεία τούτου, η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών δεν είναι σταθερή.
- Έστω φυσικό υδατικό σύστημα ανοικτό στην ατμόσφαιρα, όπου $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm. Μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του H_2CO_3^* κατ'ευθείαν από την K_{CO_2} :

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2}$$

Σημειώστε ότι η $M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ είναι ανεξάρτητη του pH!

$$\log M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = \log p_{\text{CO}_2} + \log K_{\text{CO}_2}$$

ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - I

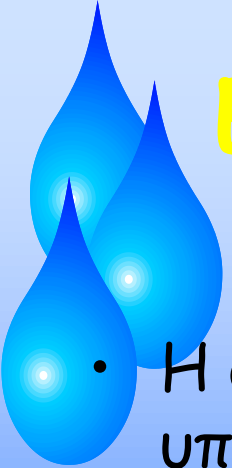
- Η συγκέντρωση του HCO_3^- συναρτήσει του pH υπολογίζεται από την K_1 :

$$K_1 = \frac{M_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}} \quad M_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{a_{\text{H}^+}}$$

Είναι όμως γνωστή η $M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$: $M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2}$

οπότε
$$M_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$\log M_{\text{HCO}_3^-} = \log (K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) + \text{pH}$$



ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - ΙΙΙ

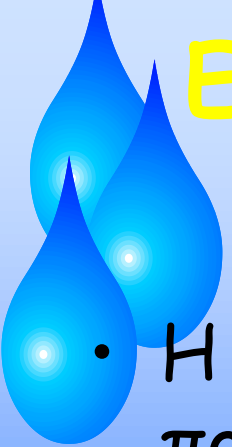
- Η συγκέντρωση των CO_3^{2-} συναρτήσει του pH υπολογίζεται στην συνέχεια από την K_2 :

$$K_2 = \frac{M_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \qquad M_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 M_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}$$

Έχοντας ήδη υπολογίσει την $M_{\text{HCO}_3^-}$ έπεται ότι:

$$M_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{και} \quad M_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$\log M_{\text{CO}_3^{2-}} = \log (K_2 K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) + 2 \text{pH}$$



ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - IV

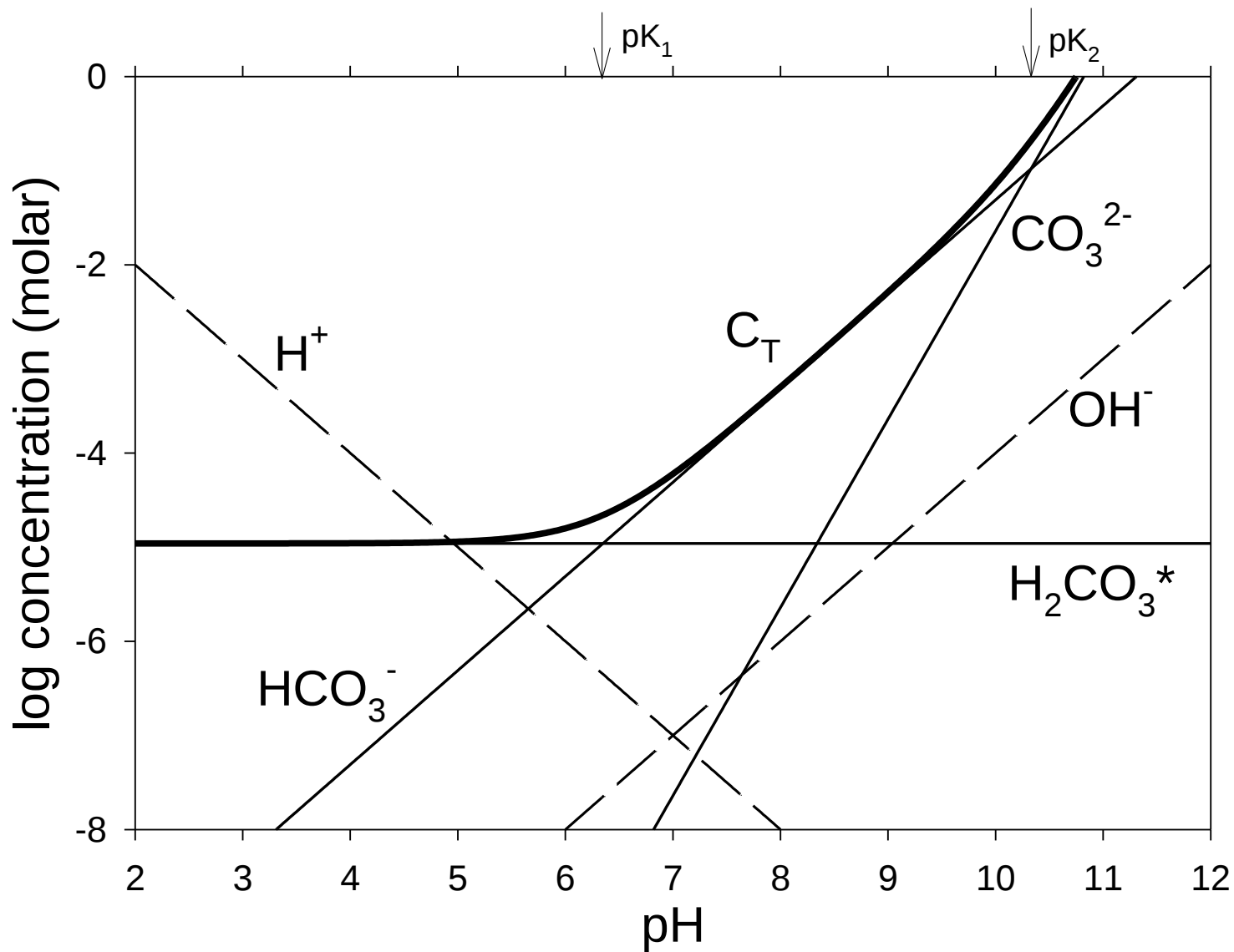
- Η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών, C_T , προκύπτει με άθροιση :

$$C_T = M_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + M_{\text{HCO}_3^-} + M_{\text{CO}_3^{2-}}$$

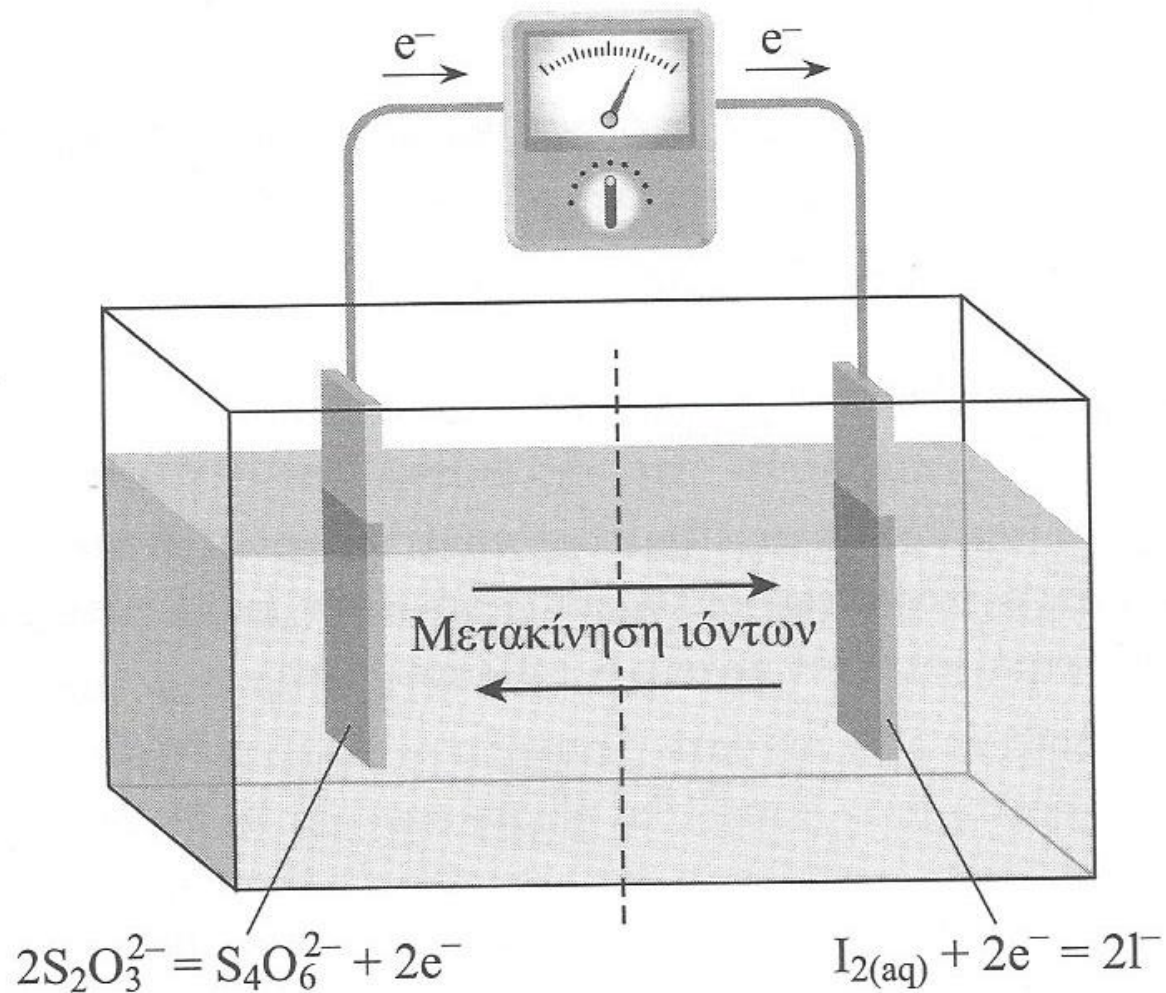
$$C_T = p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2} + \frac{K_1 p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2 p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

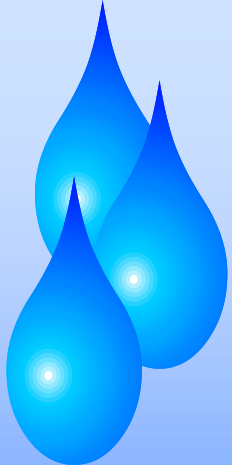
$$\log C_T = \log \left[p_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \right]$$

Γράφημα $\log$ συγκ. H^+ , OH^- , και ειδομορφών των ανθρακικών για ανοιχτό σύστημα με ορισμένη $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$.



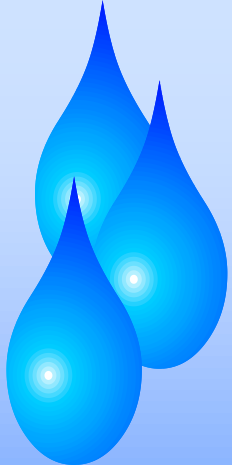
$$E_H = E_H^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}}$$





ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 Σύγκριση οξέων/βάσεων και οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων
(από το βιβλίο των Stumm και Morgan)

Αντιδράσεις Οξέος/ Βάσεως	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις
$\text{pH} = -\log \{\text{H}^+\}$	$\text{pe} = -\log \{\text{e}\}$
Αντίδραση: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-, K_1$	Αντίδραση: $\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+, K_1$
Ημι-αντιδράσεις: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-, K_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+, K_3$	Ημι-αντιδράσεις: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, K_2$ $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}, K_3$
Θερμοδυναμική σύμβαση: $K_3=1 \Rightarrow$ $K_1 = K_2 = K_2 K_3 = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}} \Rightarrow$ $-\log K = -\log \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}} - \log \{\text{H}^+\} \Rightarrow$ $\text{pK} = -\log \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}} + \text{pH} \Rightarrow$ $\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}}$ Αφού $\Delta G^0 = -2,3RT \log K \Rightarrow$ $\text{pK} = \frac{\Delta G^0}{2,3RT}$ $\text{pH} = \frac{\Delta G^0}{2,3RT} + \log \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}}$	Θερμοδυναμική σύμβαση: $K_3=1$ $K_1 = K_2 = K_2 K_3 = \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\} \{\text{e}\}} \Rightarrow$ $-\log K = -\log \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\}} + \log \{\text{e}\} \Rightarrow$ $-\log \{\text{e}\} = \log K + \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}} \Rightarrow$ $\text{pe} = -\text{pK} + \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}}$ Αφού $\Delta G^0 = -2,3RT \log K \Rightarrow$ $\text{pK} = \frac{\Delta G^0}{2,3RT} = \text{pe}^0$ $\text{pe} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} + \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}}$

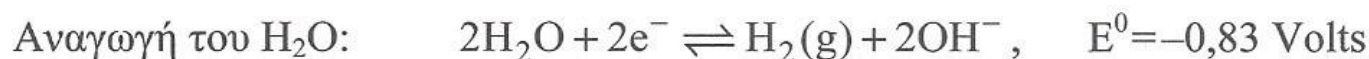
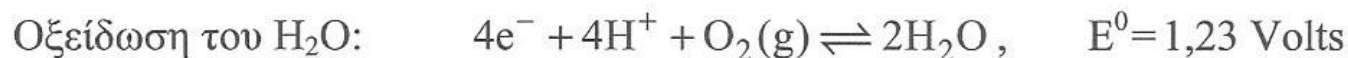
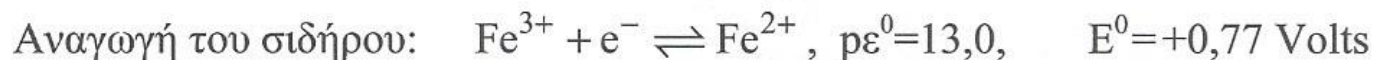


ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 (συνέχεια)

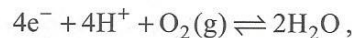
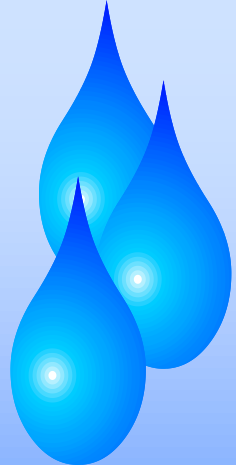
Αντιδράσεις Οξέος/ Βάσεως	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις
Επίσης: $\Delta G = \Delta G^0 + 2,3RT \log \frac{\{A^-\}}{\{HA\}} \Rightarrow$ $\frac{\Delta G}{2,3RT} = \frac{\Delta G^0}{2,3RT} + \log \frac{\{A^-\}}{\{HA\}}$ $pH = \frac{\Delta G}{2,3RT}$ E = Δυναμικό Οξύτητας $\Delta G = -nFE$ $pH = -\frac{nF}{2,3RT} \cdot E$ Επίσης $\Delta G^0 = -nFE^0$ $pK = -\frac{nF}{2,3RT} \cdot E^0$ Εξίσωση Δυναμικού Οξύτητας: $-\frac{nF}{2,3RT} \cdot E = -\frac{nF}{2,3RT} \cdot E^0 + \log \frac{\{A^-\}}{\{HA\}}$ $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{HA\}}{\{A^-\}}$	Επίσης: $\Delta G = \Delta G^0 + 2,3RT \log \frac{\{Fe^{2+}\}}{\{Fe^{3+}\}} \Rightarrow$ $-\frac{\Delta G}{2,3RT} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} + \log \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{Fe^{2+}\}}$ $pe = -\frac{\Delta G}{2,3RT}$ E_H = Δυναμικό Οξειδοαναγωγής $\Delta G = -nFE_H$ $pe = -\frac{nF}{2,3RT} \cdot E_H$ Επίσης: $\Delta G^0 = -nFE_H^0$ $pK = -\frac{nF}{2,3RT} \cdot E_H^0 = pe^0$ Εξίσωση Οξειδοαναγωγικού Δυναμικού (Peters– Nernst): $\frac{nF}{2,3RT} \cdot E_H = +\frac{nF}{2,3RT} \cdot E_H^0 + \log \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{Fe^{2+}\}}$ $E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$

6.4 Γραφική αναπαράσταση της οξειδοαναγωγικής ισορροπίας

Την οξειδοαναγωγική ισορροπία ενός συστήματος μπορούμε να την εξετάσουμε γραφικά με τη βοήθεια των διαγραμμάτων pC – pH σε σταθερό pH τα οποία είναι ανάλογα των αντίστοιχων pC – pH των αντιδράσεων οξέων και βάσεων. Θα κατασκευάσουμε ένα τέτοιο διάγραμμα μέσα από ένα παράδειγμα. Ας πάρουμε την οξείδωση του σιδήρου από το νερό όταν το $pH=2$ και η ολική συγκέντρωση του σιδήρου $C_{T, Fe}=10^{-4} M$ στους $25\text{ }^{\circ}C$. Οι αντιδράσεις του συστήματος είναι:



Ας εξετάσουμε πρώτα την οξειδοαναγωγική σταθερότητα του νερού. Από την αντίδραση της οξείδωσης του νερού



έχουμε το $E^0 = 1,23$ Volts, και στους $25^\circ C$ το $pE^0 = 16,9$ και το $E^0 = 20,8$. Άρα:

$$pE = pE^0 - \frac{1}{n} \log \frac{1}{P_{O_2} [H^+]^4} = 20,8 + \frac{1}{4} \log P_{O_2} - pH$$

Όταν το $pH=2$, το $pE = 18,8 + \frac{1}{4} \log P_{O_2}$. Διαλέγουμε δύο συγκεντρώσεις του οξυγόνου για τον σχηματισμό της ευθείας. Όταν το $P_{O_2} = 0,21$, τότε το $pE = 18,8 - 0,2 = 18,6$ και όταν το $-\log P_{O_2} = 5 \rightarrow pE = 18,8 - \frac{1}{4} 5 = 17,6$.

Από την αντίδραση της αναγωγής του νερού σε υδρογόνο

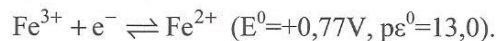


έχουμε το $E^0 = -0,83$ Volts $\rightarrow pE^0 = 16,9$ $E^0 = -14$. Άρα:

$$pE = pE^0 - \frac{1}{2} \log P_{H_2} \times [OH^-]^2 = -14 - \frac{1}{2} \log P_{H_2} + pOH$$

Όταν το $pOH=12$, το $pE = -2 - \frac{1}{2} \log P_{H_2}$. Διαλέγουμε δύο συγκεντρώσεις του υδρογόνου για τον σχηματισμό της ευθείας. Όταν το $-\log P_{H_2} = 0 \rightarrow pE = -2,5$ και όταν το $-\log P_{H_2} = 5 \rightarrow pE = -4,5$.

Σε δεύτερη φάση εξετάζουμε την οξειδοαναγωγική ισορροπία του σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση:



Αγνοώντας την ιοντική ισχύ έχουμε:

$$pE = pE^0 - \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 13 - \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Η ολική συγκέντρωση του σιδήρου είναι:

$$C_{T,Fe} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 10^{-4}.$$

Άρα: $-\log C_{T,Fe} = 4$ και το $pE - 13 = \log [Fe^{3+}] - \log [Fe^{2+}]$.

Όταν το $pE \gg pE^0 = 13$, τότε $\log [Fe^{3+}]$ είναι πολύ μεγαλύτερο από το $\log [Fe^{2+}]$ και ο $C_{T,Fe} = [Fe^{3+}] = 10^{-4}$ και το $-\log [Fe^{3+}] = 4$. Αντικαθιστώντας και λύνοντας ως

προς τον δισθενή σίδηρο, έχουμε:

$$p_e = 13 - 4 - \log[\text{Fe}^{2+}] \text{ και } p_e = 9 - \log[\text{Fe}^{2+}]$$

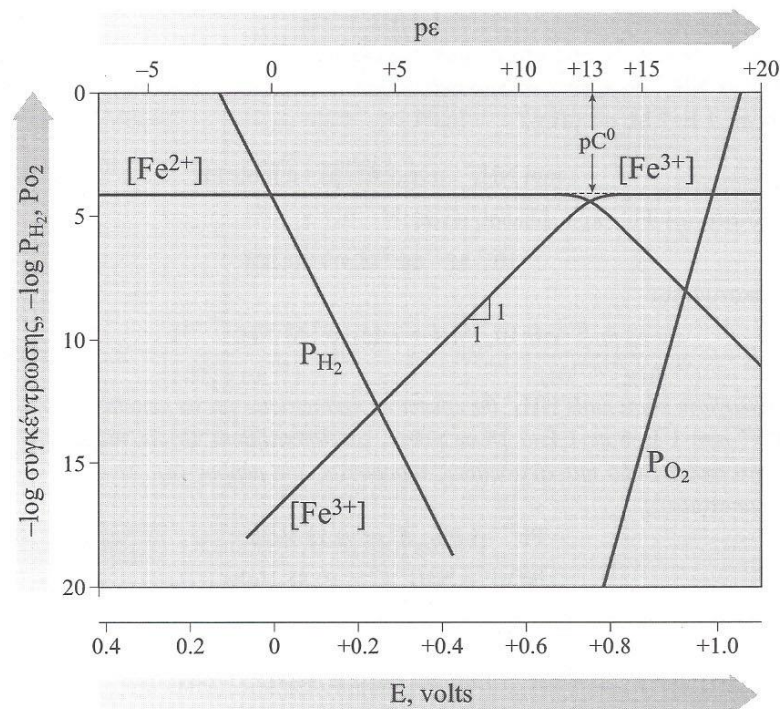
που ισχύει για $p_e \gg p_e^0$ και έχει κλίση = +1. Ομοίως για p_e πολύ μικρότερο του p_e^0 ο $-\log[\text{Fe}^{2+}] = 4$ και το $p_e = 13 + 4 + \log[\text{Fe}^{3+}]$. Άρα το $p_e = 17 + \log[\text{Fe}^{3+}]$. Όταν $p_e \approx p_e^0$, οι συγκεντρώσεις των μορφών του σιδήρου είναι:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{T,Fe}}}{2} = \frac{10^{-4}}{2} = 5 \cdot 10^{-5}$$

και οι

$$-\log[\text{Fe}^{2+}] = -\log[\text{Fe}^{3+}] = 4,3.$$

Από το σχήμα 6.2 βλέπουμε ότι ο Fe^{2+} βρίσκεται στη διαλυτή φάση μόνο όταν έχουμε αναερόβιες συνθήκες. Ο Fe^{2+} μπορεί γρήγορα να οξειδωθεί σε Fe^{3+} παρουσία μικρής μόνο ποσότητας οξυγόνου.



Σχήμα 6.2. p_e - pC διάγραμμα για το σύστημα του σιδήρου σε νερό (25 °C και pH=2).