

Ακ. Έτος 2022-23



Υδατική Χημεία

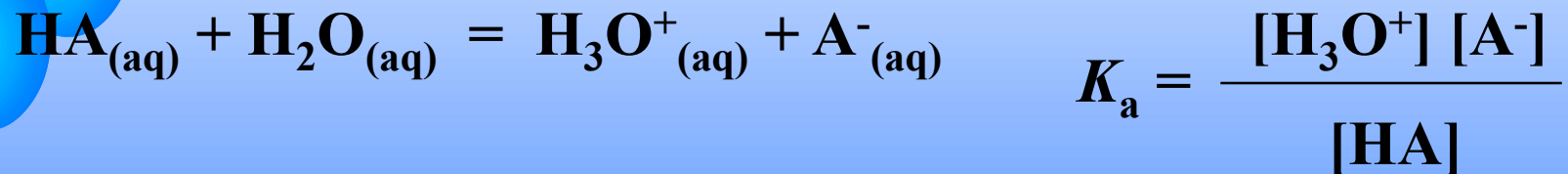
Μάθημα 5^ο

Τρίτη 29-11-2022

Ρυθμιστικά Διαλύματα

Η εξίσωση Henderson-Hasselbalch

Έστω η ισορροπία ιοντισμού ασθενούς οξέος:



Λύνοντας ως προς τη συγκέντρωση υδρονίου:

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

Παίρνουμε τον αρνητικό λογάριθμο αμφοτέρων των πλευρών:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right) \quad \text{pH} = -\log K_a - \log\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right)$$

Γενικά, για κάθε σύστημα συζυγούς οξέος -βάσεως:

$$\text{pH} = -\log K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}\right) \quad \text{Εξίσωση Henderson-Hasselbalch}$$



$$pH = -\log [H^{\oplus}]$$

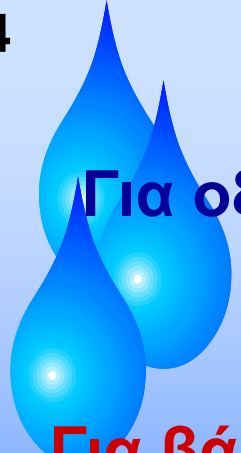
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Χρήσιμη παρατήρηση:

$$\text{όταν } [H-A] = [A^{\ominus}] \quad pK_a = pH + \log(1)$$

Τα βιολογικά ρευστά κατά κανόνα έχουν σταθερή τιμή pH και είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε την ειδομορφή που υπάρχει σε δεδομένη τιμή pH .

ΕΞΙΣΩΣΗ HENDERSON-HASSELBALCH



Για οξέα:

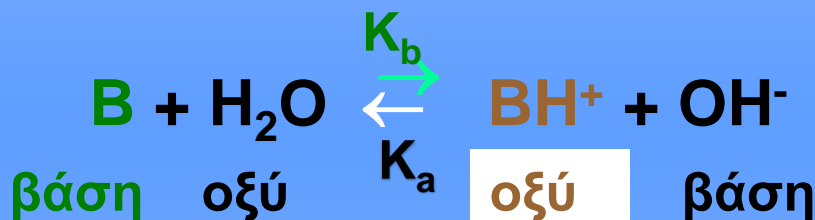
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

Όταν $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$,
 $\text{pH} = \text{pK}_a$

Για βάσεις:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

pK_a ισχύει
για το οξύ



Απόδειξη:



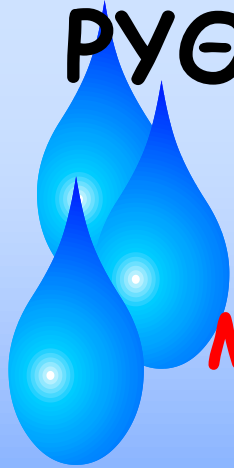
$$\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$-\log \text{K}_a = -\log \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = -\log [\text{H}^+] - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS)



Μίγμα οξέος και της συζυγούς του βάσεως.

Ρυθμιστικό διάλυμα (Buffer) →
ανθίσταται στις μεταβολές του pH κατά
την προσθήκη οξέων ή βάσεων ή κατά
την αραίωση των διαλυμάτων

Ανάμειξη:

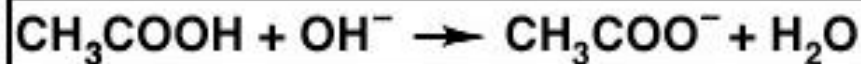
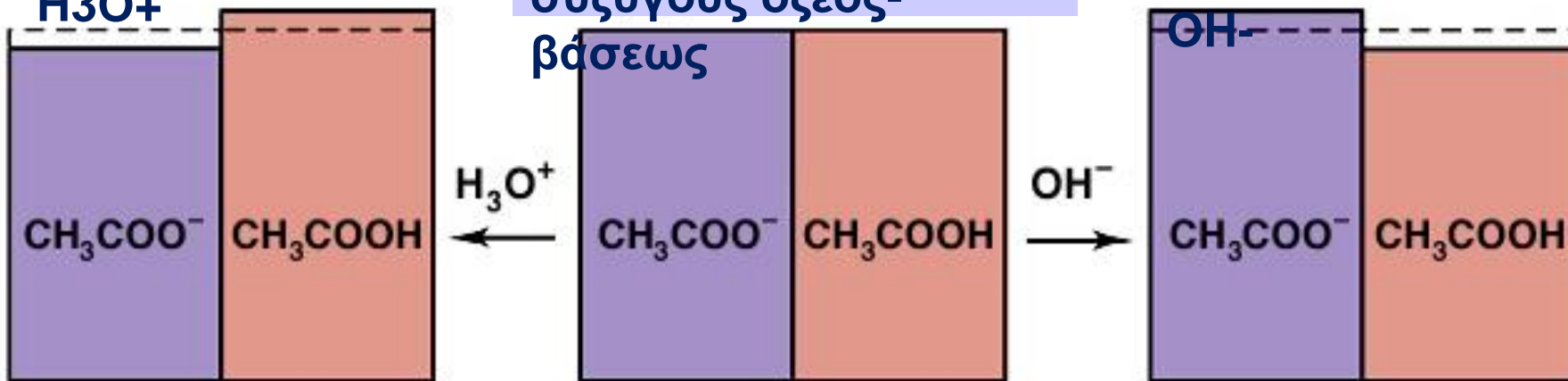
A moles ασθενούς οξέος+ B moles συζυγούς βάσεως


Τρόπος δράσης ρυθμιστικού διαλύματος

Ρυθμιστικό μετά την προσθήκη H_3O^+

Ρυθμιστικό με ίσες συγκεντρώσεις συζυγούς οξέος-βάσεως

Ρυθμιστικό μετά την προσθήκη OH^-





Γιατί ένα ρυθμιστικό διάλυμα ανθίσταται στην μεταβολή του pH κατά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέος ή βάσεως;

Το οξύ ή η βάση **καταναλώνονται**
από το A^- ή από το HA
αντίστοιχα

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει ένα μέγιστο όριο αντίστασης στις μεταβολές του pH.

Δυναμικότητα ρυθμιστικών διαλυμάτων (Buffer capacity), β :

→ Μέτρο της αντίστασης του pH στις μεταβολές του pH κατά την προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων.

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{-dC_a}{dpH}$$

Μεγαλύτερη τιμή $\beta \Rightarrow$ Μεγαλύτερη αντίσταση στις μεταβολές του pH

Λειτουργία ρυθμιστικών διαλυμάτων

Προσθέτουμε H_3O^+ ή OH^- σε νερό και σε buffer

Για $0.01 \text{ mol H}_3\text{O}^+$ σε 1 L νερού:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ mol}/1.0 \text{ L} = 0.01 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2.0$$

Μεταβολή του pH σε καθαρό νερό: $\Delta\text{pH} = 7.00 - 2.00 = 5.0$

Στο σύστημα $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$:

pH του buffer = 7.38

προσθήκη $0.01 \text{ mol H}_3\text{O}^+$ μεταβάλλει το pH σε 7.46

Μεταβολή του pH στο buffer: $\Delta\text{pH} = 7.46 - 7.38 = 0.08$!!!



Ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος - οξικού ανιόντος:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{ή}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$



Ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται από 0.25 mol οξικού οξέος και 0.25 mol οξικού νατρίου ανά λίτρο διαλύματος.

Ποια η τιμή pH του ρυθμιστικού διαλύματος;

Ποια θα είναι η τιμή του pH 100.00 mL του buffer πριν και μετά την προσθήκη 1.00 mL πυκνού HCl (12.0 M) ;

Ποια θα είναι η τιμή του pH 300.00 mL καθαρού μετά την προσθήκη της αυτής ποσότητας οξέος;

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{(0.25)}{(0.25)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = \text{pH} = 4.74 \text{ προ της προσθήκης!}$$



Ποια η τιμή του pH για προσθήκη σε καθαρό νερό;

1.00 mL π.HCl **1.00 mL x 12.0 mol/L = 0.012 mol H₃O⁺**

Προσθήκη σε 300.00 mL νερού:

$$\frac{0.012 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{301.00 \text{ mL διαλ.}} = 0.0399 \text{ M H}_3\text{O}^+$$

$$\text{pH} = -\log(0.0399 \text{ M})$$

**pH = 1.40 χωρίς
ρυθμιστικό διάλυμα
(buffer)**

Μετά την προσθήκη οξέος στο buffer:

Συγκ. (M)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Αρχική	0.250		----		0.250		0
Μεταβολή	+0.012		----		0.012		0.012
Ισορροπία	0.262		----		0.238		0.012

Λύνουμε για την ιοντισμένη μορφή:

Συγκ. (M)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Αρχική	0.262		----		0.238		0
Μεταβολή	-x		----		+x		+x
Ισορροπία	0.262 - x		----		0.238 + x		x

Υπόθεση: $0.262 - x = 0.262$ & $0.238 + x = 0.238$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{(0.262)}{(0.238)} = 1.982 \times 10^{-5}$$

$\text{pH} = -\log(1.982 \times 10^{-5}) = 5.000 - 0.297 = 4.70$ **Μετά την προσθήκη !**


Υποθέτουμε προσθήκη 1.0 mL πυκνής βάσης αντί του οξέος.
 Προσθήκη $1.0 \text{ mL } 12.0 \text{ M NaOH}$ σε καθαρό νερό και στο buffer, :
 $1.00 \text{ mL} \times 12.0 \text{ mol OH}^- / 1000 \text{ mL} = 0.012 \text{ mol OH}^-$
 Αυτό θα μειώσει το οξύ και θα υποχρεώσει την ισορροπία να δημιουργήσει περισσότερα υδροξόνια προς αντικατάσταση αυτών που εξουδετερώθηκαν από την προσθήκη της βάσης

Συγκ. (M)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Αρχ.	0.250	----			0.250		0
Μεταβολή	- 0.012	----			+0.012		+0.012
Ισορροπία	0.238	----			0.262		+0.012

Υποθέτουμε: Πάλι x η ποσότητα του οξέος που είναι σε διάσταση:
 υποθέσεις: $0.262 + x = 0.262$ & $0.238 - x = 0.238$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.238}{0.262} = 1.635 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log(1.635 \times 10^{-5}) = 5.000 - 0.214 = 4.79 \text{ Μετά την προσθήκη!}$$



Προσθήκη 1.00mL βάσης σε 300.00 mL καθαρού νερού
δίνει συγκέντρωση υδροξυλίου:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.012 \text{ mol OH}^-}{301.00 \text{ mL}} = 3.99 \times 10^{-5} \text{ M OH}^-$$

Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.99 \times 10^{-5} \text{ M}} = 2.506 \times 10^{-10}$$

Αυτό υπολογίζει για το pH :

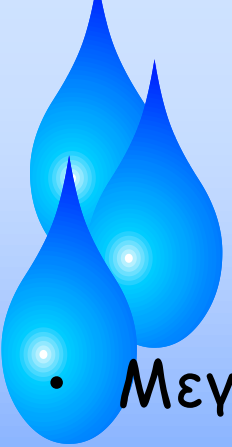
$$\text{pH} = -\log(2.506 \times 10^{-10}) = 10.000 - 0.408 = 9.59$$

με 1.0 mL βάσης σε καθαρό νερό!

Συνοψίζοντας: Buffer μόνο του pH = 4.74

Buffer + 1.0 mL βάσης pH = 4.79 Βάση μόνη της, pH=9.59

Buffer + 1.0 mL οξύ pH = 4.70 Οξύ μόνο, pH = 1.40



Ο σχηματισμός συμπλόκων σε υδατικά διαλύματα

- Μεγάλης σημασίας για την περιβαλλοντική χημεία
- Η τοξικότητα των μετάλλων και ιχνοστοιχείων στα υδατικά συστήματα προσδιορίζεται από την ενεργότητα των ελευθέρων ιόντων και όχι από την ολική τους συγκέντρωση
- Η δημιουργία συμπλόκων μειώνει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων
- Η διαθεσιμότητα των μετάλλων ως θρεπτικών στοιχείων μειώνεται λόγω συμπλοκοποίησης.
- Ο σχηματισμός τους περιγράφεται με χημικές αντιδράσεις
 - Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (μεταβολή του αριθμού οξείδωσης)
 - Αντιδράσεις συναρμογής (coordination) όπου μεταβάλλονται οι σχέσεις συμπλοκοποίησης

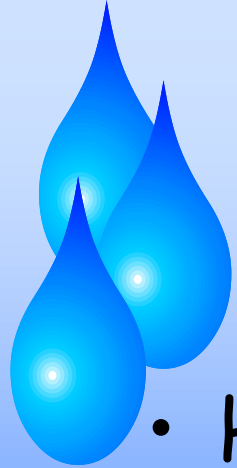
Σύμπλοκα σε υδατικά διαλύματα

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;

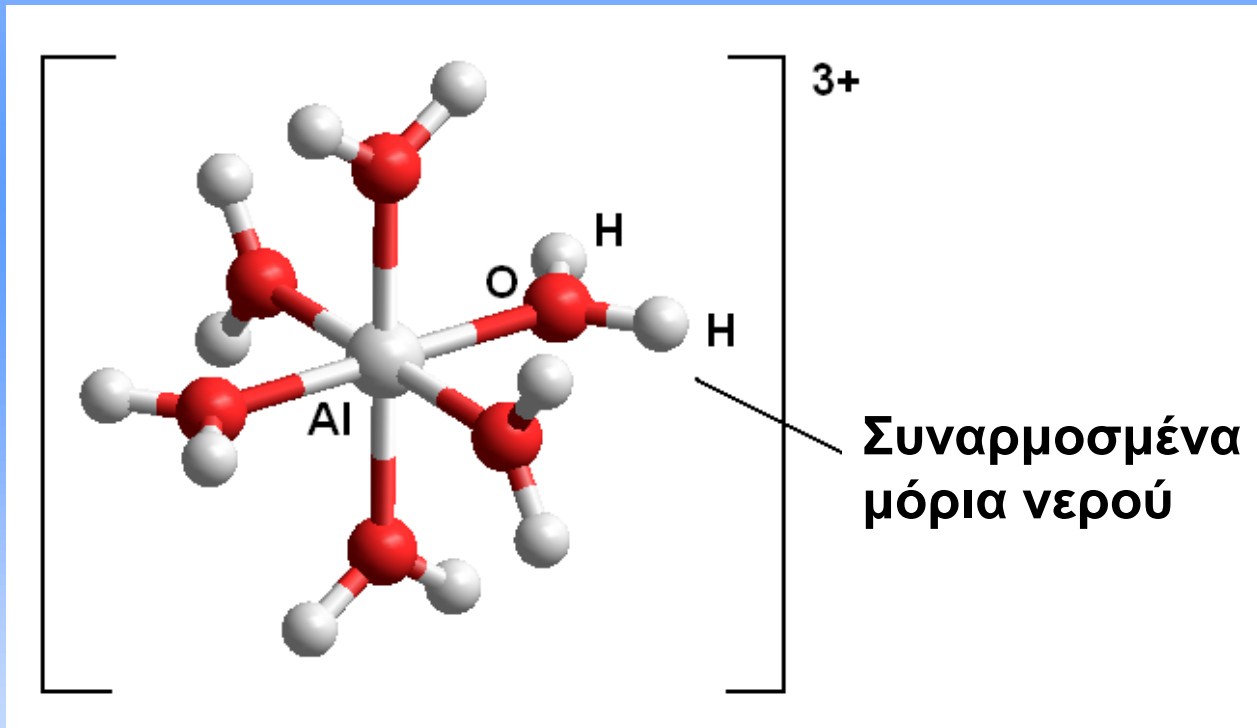
- Η συμπλοκοποίηση αυξάνει την διαλυτότητα των πετρωμάτων (με την ελάττωση των ενεργοτήτων των διαλελυμένων συστατικών τους). Απότομες μεταβολές της σταθερότητας των συμπλόκων έχουν ως αποτέλεσμα την καταβύθιση (σχηματισμός ιζηματογενών πετρωμάτων).
- Η συμπλοκοποίηση συμβαίνει σε ευρεία κλίμακα (σε 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.



Συμπλοκοποίηση

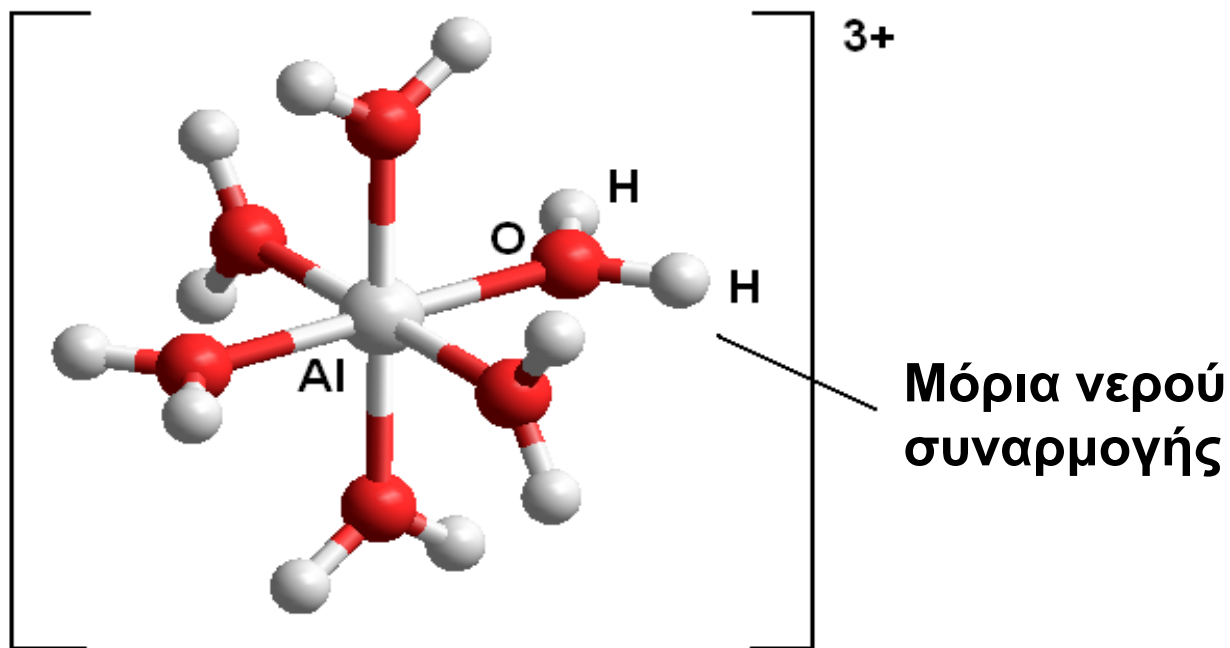
- $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$
- (το H^+ άλλαξε συναρμοτή)
- $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{aq}$
- Μεταβολή σχέσης
συμπλοκοποίησης: Σχηματισμός 3- Δ
πλέγματος όπου το Mg περιβάλλεται από
 OH^-
- $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{aq}$
- Αλλαγή αριθμού συναρμογής

Η υδρόλυση των μεταλλοϊόντων στα υδατικά τους διαλύματα.



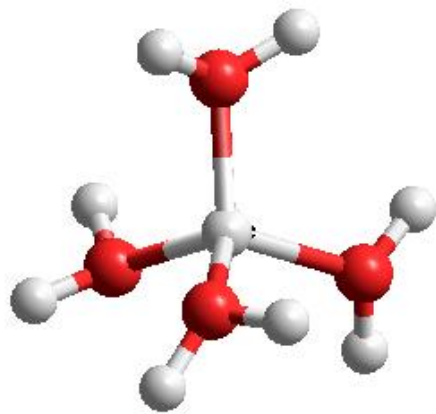
Ενυδατωμένα μεταλλοϊόντα:

Στα υδατικά διαλύματα τα ιόντα των μετάλλων υφίστανται ως ενυδατωμένα ιόντα, στα οποία τα μόρια του νερού είναι οι συναρμοτές οι οποίοι συναρμόζονται με τα ιόντα των μετάλλων μέσω των ατόμων οξυγόνου τα οποία ενεργούν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων όπως π.χ. στο $[Al(H_2O)_6]^{3+}$:

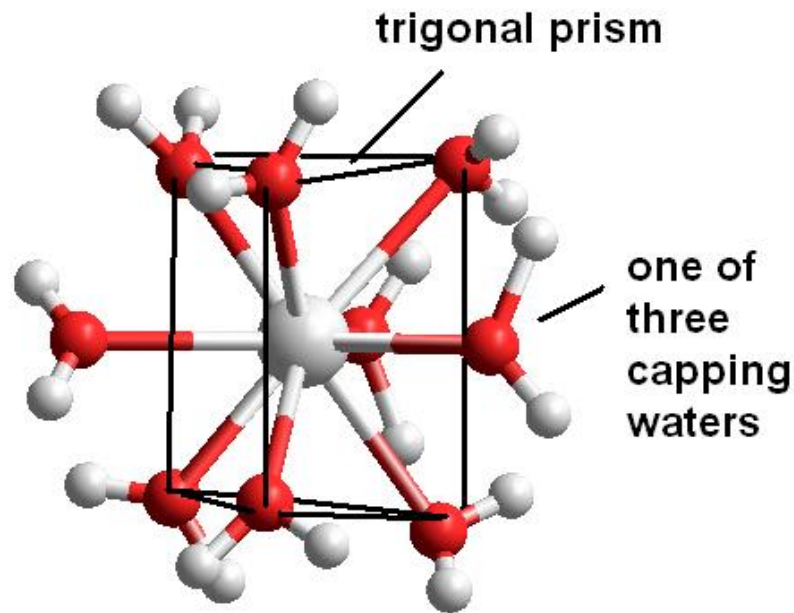


Ιόντα Al(III)
συναρμοσμένα με 6
μόρια νερού
προερχόμενα από
άλατα του τύπου
 $[Al(H_2O)_6]Cl_3$,
Που γράφεται και
ως $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Διάφοροι αριθμοί μορίων ύδατος δυνατόν να συναρμόζονται , από 4 για το μικρού μεγέθους ιόν Be(II) , μέχρι και 9 για το μεγάλου μεγέθους ιόν του La(III) .



$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ aqua ion
'tetrahedral'




$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ aqua ion
tricapped trigonal prism

Αριθμός συναρμογής= 4

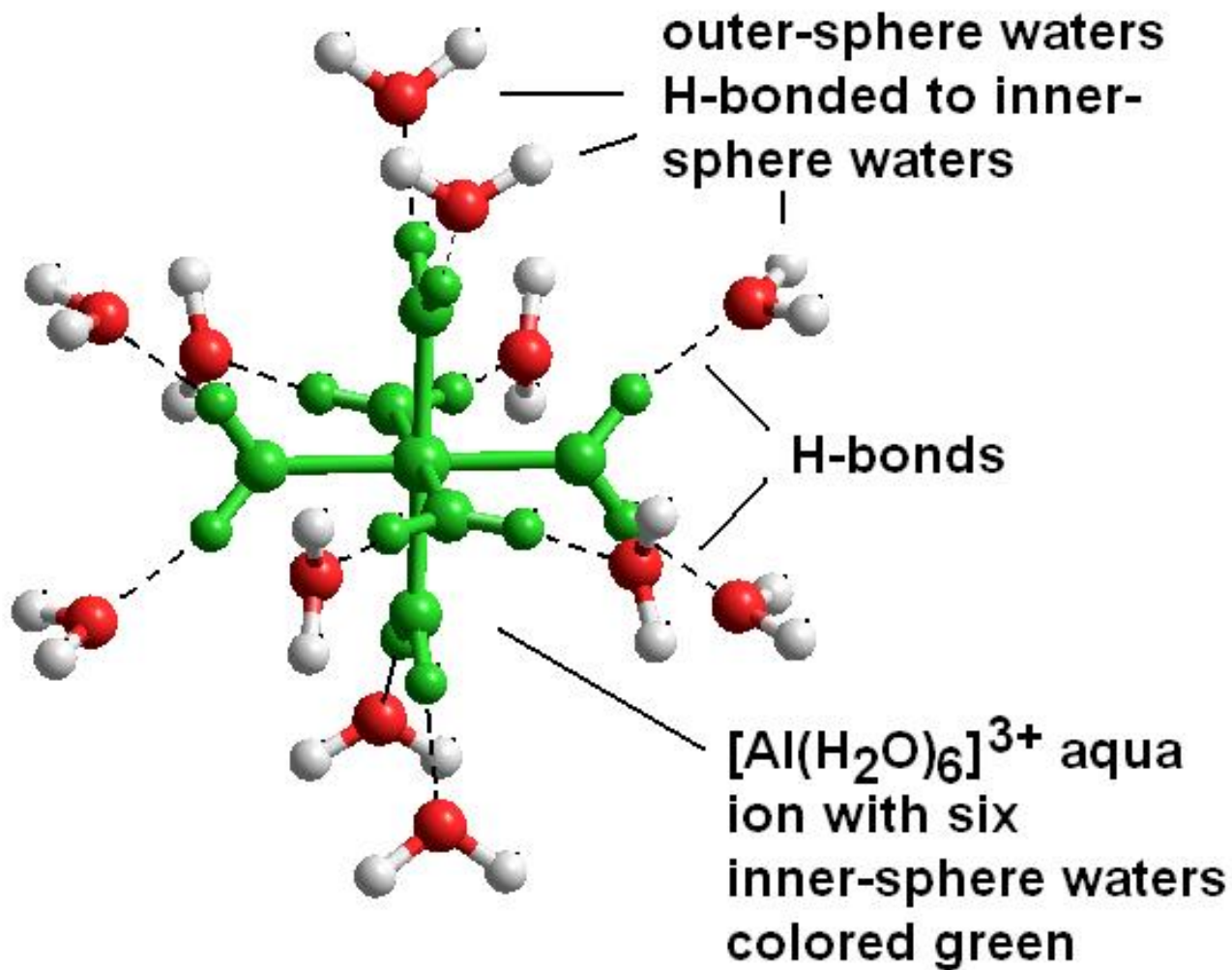
Αριθμός συναρμογής= 9

Ενυδατωμένα ιόντα Be(II) και La(III)



Εσωτερική και εξωτερική σφαίρα μορίων ύδατος περιβάλλουν τα μεταλλοϊόντα στα υδατικά τους διαλύματα :

- ✓ Στη στερεά κατάσταση, τα άτομα Η των μορίων συναρμογής του νερού σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς Η με άλλα μόρια νερού, ή με ανιόντα όπως τα νιτρικά ή υπερχλωρικά.
- ✓ Σε υδατικά διαλύματα, οι δομές αυτές που σχηματίζονται με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του νερού και του ενυδατωμένου ιόντος καλούνται 'εξωτερική σφαίρα' των μορίων ενυδάτωσης, σε αντίθεση με τα μόρια του νερού τα οποία συναρμόζονται απ' ευθείας με το μέταλλο, τα οποία είναι γνωστά ως μόρια νερού 'εσωτερικής σφαίρας'.
- ✓ Στην περίπτωση του ενυδατωμένου ιόντος $Al(III)$ κάθε άτομο Η από κάθε μόριο νερού της εσωτερικής σφαίρας, σχηματίζει δεσμό Η με ένα μόριο νερού, καταλήγοντας να έχει στην εξωτερική σφαίρα 12 μόρια νερού.



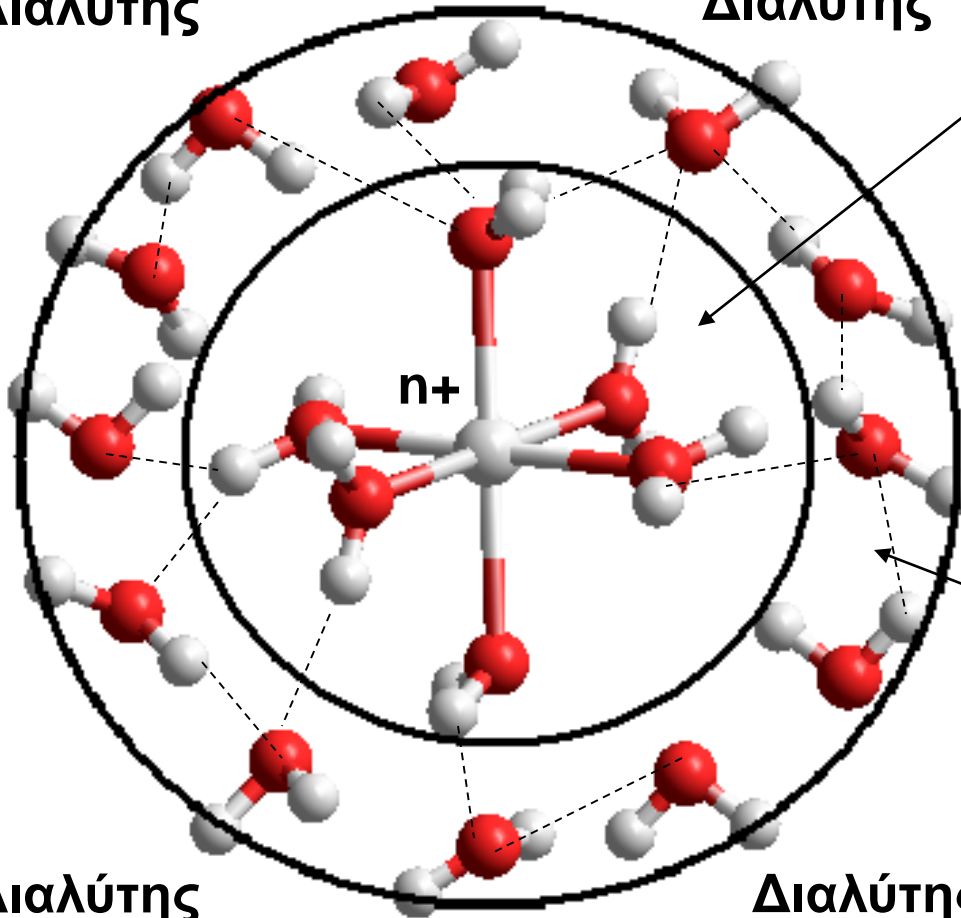
Το ενυδατωμένο ιόν $\text{Al}(\text{III})$ με 6 μόρια νερού εσωτερικής σφαίρας (πράσινα) και 12 μόρια νερού εξωτερικής σφαίρας τα οποία συνδέονται με δεσμούς H με τα αντίστοιχα της εσωτερικής σφαίρας

Σχηματική απεικόνιση της εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ενυδάτωσης μεταλλοϊόντος:

Διαλύτης

Διαλύτης

Εσωτερική σφαίρα μορίων νερού που συναρμόζονται με το μέταλλο με δεσμούς M-O



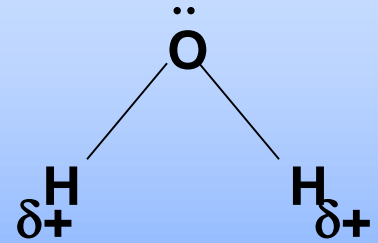
Διαλύτης

Διαλύτης

Μόρια νερού εξωτερικής σφαίρας συγκρατούνται με τα μόρια νερού της εσωτερικής σφαίρας με δεσμούς H και με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας

- Το κλειδί στην κατανόηση
- είναι ο πολικός χαρακτήρας
- του νερού:



- Τα κατιόντα περιβάλλονται από μόρια H₂O
- Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας
- - το κατιόν συμπλοκοποιείται με ανιόν ΑΛΛΑ το ανιόν ΔΕΝ αντικαθιστά μόριο νερού:



- Μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση
- Συνήθως περιλαμβάνονται μονο και δι-σθενή κατιόντα και ανιόντα όπως Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, και CO₃²⁻



Σύμπλοκα Εσωτερικής Σφαίρας

- Στα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας- ο συναρμοτής εκτοπίζει μόριο νερού:



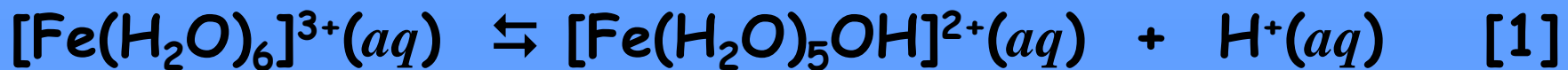
- η για οποιοδήποτε σύμπλοκο υπακούει στον πρώτο κανόνα του Pauling's (λόγος ακτίνων, δομές πυκνής στίβαξης)
- Τα κατιόντα σχηματίζουν περισσότερο σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας αυξανόμενου του φορτίου τους και μειούμενου του μεγέθους των \rightarrow αυξάνει ανάλογα με το δυναμικό ιοντισμού, $I=z/r$



Ενυδατωμένα μεταλλοϊόντα ως οξέα Bronsted:

Τα ενυδατωμένα μεταλλοϊόντα δρουν ως οξέα Brønsted, δηλαδή ως πρωτονιοδότες.

Ενυδατωμένα ιόντα όπως το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ είναι σχετικά ισχυρά οξέα pK_a of 2.2. Δηλ. η σταθερά (της παρακάτω) ισορροπίας είναι $10^{-2.2}$.



Δηλ. κατά τη διάλυση στο νερό άλατος του σιδήρου, όπως το $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, προκύπτει όξινο διάλυμα με pH περ. 2. Το πορτοκαλλιόχορον των διαλυμάτων αυτών οφείλεται στην παρουσία ιόντων $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ και το ιόν $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ έχει ασθενές λιλά χρώμα. Το χρώμα αυτό εμφανίζεται σε άλατα όπως ο $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, τα οποία περιέχουν κατιόντα όπως το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



Η σταθερά σχηματισμού (K):

Η σταθερά σχηματισμού (K_1) είναι μέτρο της σταθερότητας του αντιστοίχου συμπλόκου (ML) το οποίο σχηματίζεται από ένα μεταλλοϊόν (M) και συναρμοτή (L) σε υδατικό διάλυμα, και περιγράφεται από την ισορροπία:



Η σταθερά ισορροπίας είναι :

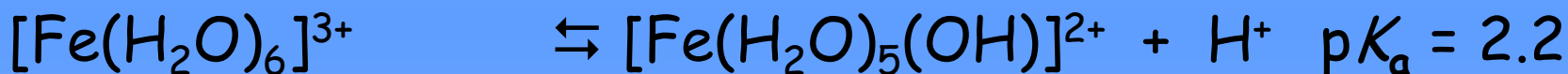
$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Οι τιμές της K είναι συνήθως μεγάλες και δίνονται συνήθως ως $\log K$, ως λογαριθμικές τιμές.

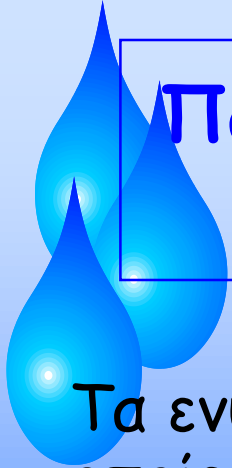


Σταθερές σχηματισμού (K_1) μεταλοϊόντων με το ιόν υδροξυλίου:

Τα ιόντα του υδροξυλίου είναι συναρμοτές. Κατά τον σχηματισμό π.χ., $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, η υποκατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως συναρμογή του ανιόντος του υδροξυλίου μάλλον παρά ως απώλεια πρωτονίου :



$$\begin{aligned} \log K_1 &= \text{p}K_w - \text{p}K_a \\ &= 14.0 - 2.2 \\ &= 11.8 \end{aligned}$$



Παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την οξύτητα των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα :

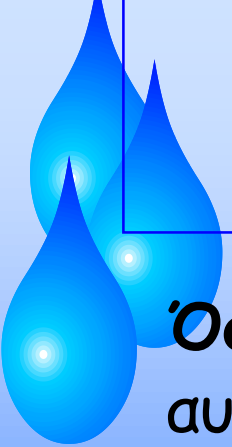
Τα ενυδατωμένα μεταλλοϊόντα έχουν διάφορες τιμές pK_a οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος, το φορτίο και την ηλεκτραρνητικότητα.

1) Όσο μικρότερο το μεταλλοϊόν, τόσο πιο όξινο είναι. Τα μεταλλοϊόντα της ομάδας 2 του ΠΠ έχουν τις παρακάτω τιμές pK_a values (ιοντικές ακτίνες αυξάνουν από πάνω προς τα κάτω):

Αύξηση οξύτητας μεταλλοϊόντος ←

→ Αύξηση μεγέθους ιόντων

Μεταλλοϊόν:	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Ιοντική ακτίνα(Å):	0.27	0.74	1.00	1.18	1.36
pK_a :	5.6	11.4	12.7	13.2	13.4
$\log K_1(OH^-)$	8.4	2.6	1.3	0.8	0.6



Επίδραση φορτίου μετάλλου στην οξύτητα:

Όσο υψηλότερο το φορτίο του μεταλλοϊόντος (του αυτού μεγέθους) τόσο πιο όξινο θα είναι το μεταλλοϊόν :

Μεταλλοϊόν:	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ιοντική ακτίνα(Å):	1.02	1.00	1.03	0.94
pK _a :	14.1	12.7	8.5	3.2
Log K ₁ (OH ⁻):	-0.1	1.3	5.5	10.6

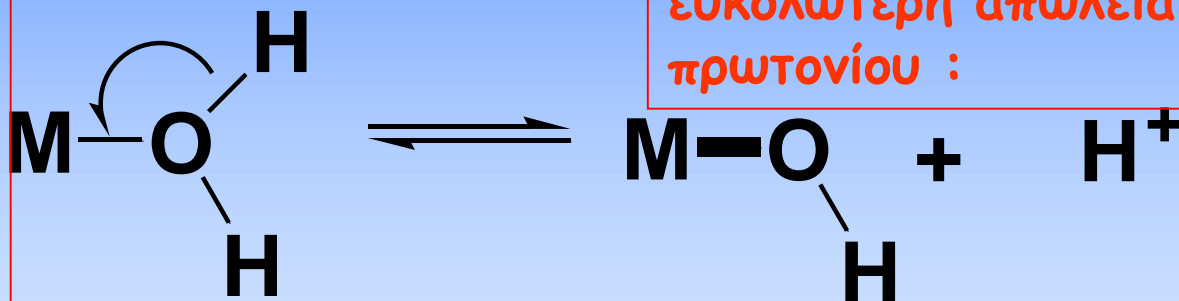
Αυξανόμενο
φορτίο
μεταλλοϊόντος

Αυξανόμενη
οξύτητα
μεταλλοϊόντος

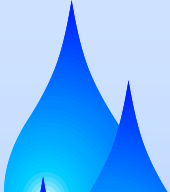
Η επίδραση της ηλεκτραρνητικότητας του μετάλλου στην οξύτητα:

3) Ηλεκτραρνητικότητα. Όσο πλησιέστερα στο Au βρίσκεται ένα μέταλλο στον ΠΠ, τόσο υψηλότερη είναι η ηλεκτραρνητικότητά του. Η ηλεκτραρνητικότητα τείνει να υπερκεράσει την επίδραση των δύο προηγούμενων παραγόντων ως προς τον καθορισμό της οξύτητας των ενυδατωμένων μεταλλοϊόντων. Μεταλλοϊόντα υψηλότερης ηλεκτραρνητικότητας θα είναι περισσότερο όξινα από μεταλλοϊόντα παρόμοιου μεγέθους και φορτίου αλλά χαμηλότερης ηλεκτραρνητικότητας.

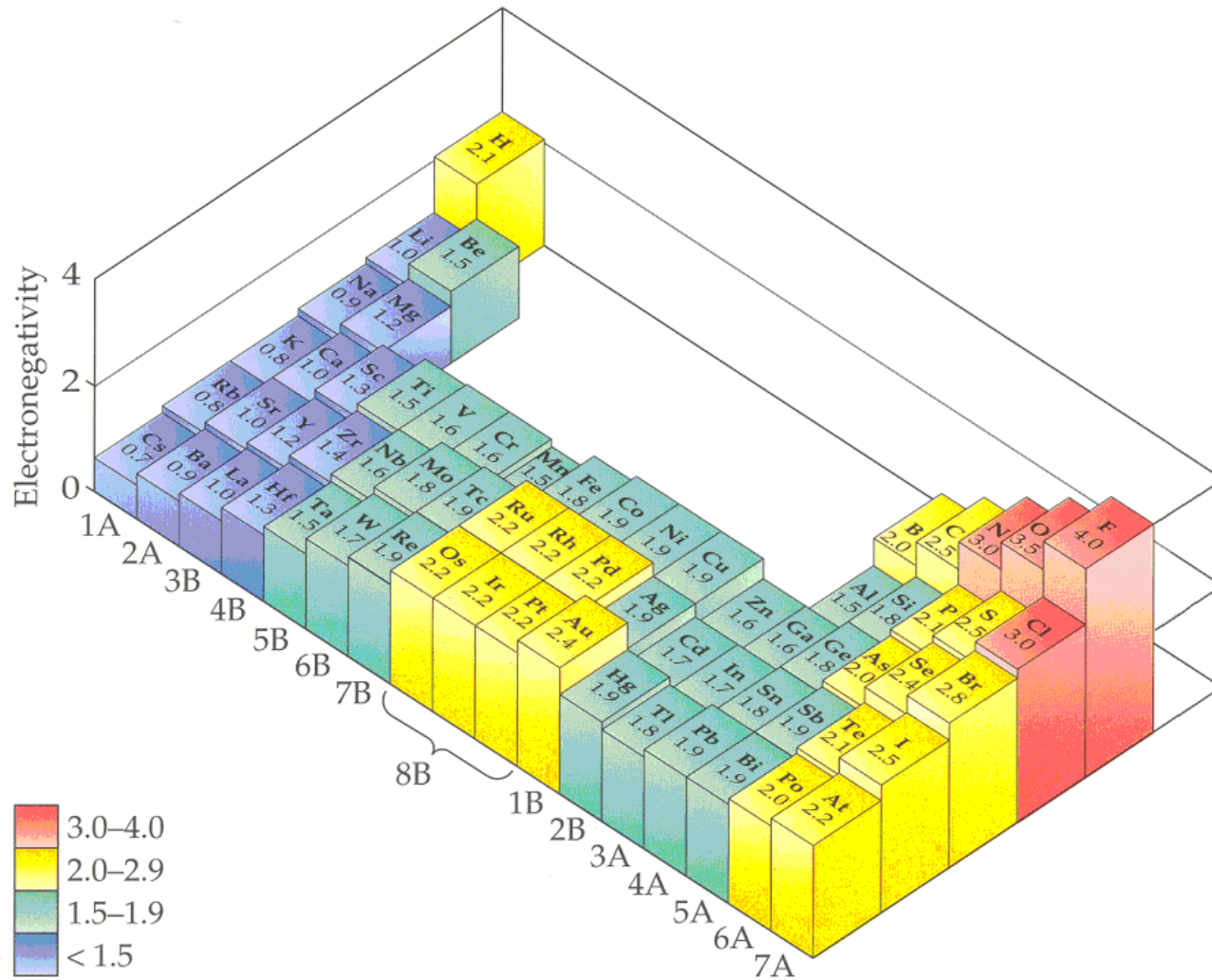
Το μεταλλοϊόν σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς M-O Και «τραβάει» ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τον δεσμό O-H

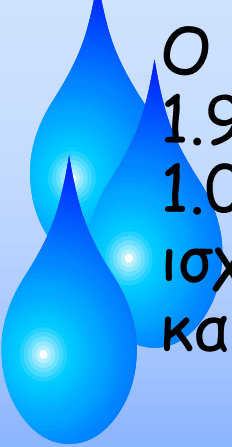


Μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο δεσμό O-H ευκολώτερη απώλεια πρωτονίου :





Ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.





Ο Pb^{2+} έχει υψηλή τιμή ηλεκτραρνητικότητας (Ε.Ν.) = 1.9, ενώ το παρομοίου μεγέθους Sr^{2+} έχει χαμηλή Ε.Ν. 1.0, και συνεπώς πολύ χαμηλότερη οξύτητα. Παρόμοια ισχύουν και για άλλα ζεύγη μεταλλοϊόντων, όπως Ca^{2+} και Hg^{2+} :

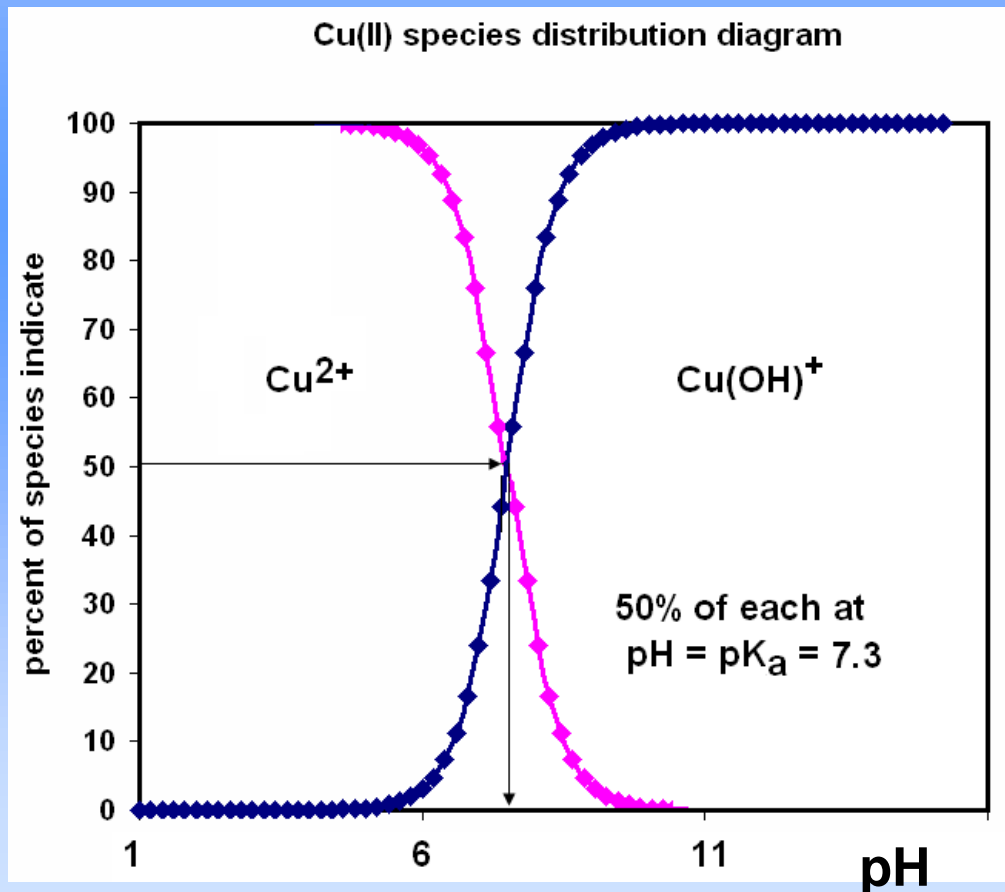
Υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα

Μεταλλοϊόν: Sr^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Hg^{2+}	
Ιοντική Ακτίνα				
(Å):	1.19	1.18	1.00	1.02
Ε.Ν.	1.0	1.9	1.0	1.9
pK_a	13.2	8.0	12.7	3.4
$\log K_1(OH^-)$	0.8	6.0	1.3	10.6

Μεγαλύτερη οξύτητα/συνάφεια για OH^-

Διαγράμματα κατανομής χημικών ειδών μετάλλων σε διαλύματα:

Σε οξέα όπως το CH_3COOH , μεταλλοϊόντα, υδρολύονται ως και 50% στην τιμή pH η οποία αντιστοιχεί στην τιμή της $\text{p}K_a$. Αυτό συνοψίζεται στο διάγραμμα:



Διάγραμμα κατανομής ειδών
Του $\text{Cu}(\text{II})$ σε υδατικό διάλυμα
Άλλα χημικά είδη όπως τα
 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ παραλείπονται κατά
την κατασκευή των
διαγραμμάτων αυτών. Οι
συγκεντρώσεις των Cu^{2+} και
 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ εξισώνονται στην τιμή
του pH ίση με την τιμή της $\text{p}K_a$
 $= 7.3$. Να σημειωθεί ότι \log
 $K_1(\text{OH}^-)$ για τον $\text{Cu}(\text{II}) = 14 -$
 $7.3 = 6.7$.



Θερμοδυναμική της συμπλοκοποίησης

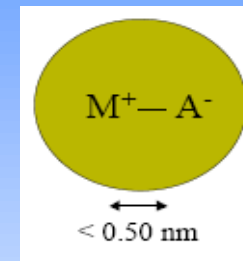
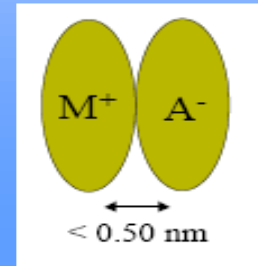
- Η ενέργεια σταθεροποίησης της συμπλοκοποίησης κατιόντος-ανιόντος

$$\Delta G^{\circ}_{\text{assoc}} = \Delta H^{\circ}_{\text{assoc}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{assoc}}$$

Η σταθερότητα των συμπλόκων οφείλεται κατά κανόνα στην μεγάλη τιμή της $+\Delta S^{\circ}_{\text{assoc}}$ που οφείλεται στην απομάκρυνση μορίων H_2O από τις θέσεις τους στην εσωτερική σφαίρα και την αντικατάστασή τους από μόρια του συναρμοτή. Ο όρος αυτός αντισταθμίζει τον $+\Delta H^{\circ}_{\text{assoc}}$, δηλ οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης είναι ενδόθερμες συνήθως και οι σταθερές ισορροπίας αυξάνουν αυξανόμενης της T .

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων

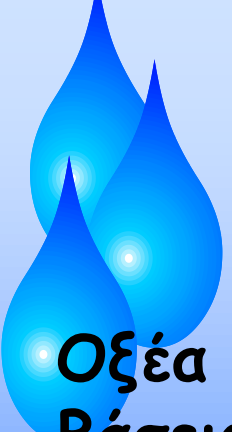
- Σχηματισμός ιοντικών ζευγών
 - Διατηρούνται οι σφαίρες ενυδάτωσης των ιόντων (σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας)
- Σχηματισμός συμπλόκων
 - Απώλεια, τουλάχιστον μερικώς, των μορίων νερού τα οποία συνιστούν την σφαίρα ενυδάτωσης (σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας)





Σκληρά-Μαλακά-Οξέα -Βάσεις

- Ταξινόμηση των κατιόντων και των συναρμοτών ως σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων
- Μαλακά → Το ηλεκτρονιακό νέφος του είδους είναι πολώσιμο (παραμορφώσιμο, μαλακό) κατά προτίμηση σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς
- Σκληρά → μικρή πολωσιμότητα, νέφος e συμπαγές προτίμηση σε ιοντικούς δεσμούς
- Σκληρό-Σκληρό = Ιοντικό (εξωτερικής σφαίρας)
- Μαλακό-Μαλακό = ομοιοπολικό (εσωτερικής σφαίρας)
- Αντίθετα → Ασθενείς δεσμοί, σπανίως σύμπλοκα



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 :

$OH^- > F^-$, $CO_3^{2-} > Cl^- > PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$



Ταξινόμηση κατά Schwarzenbach

- Ανάλογα με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των κατιόντων διακρίνονται σε 3 κατηγορίες :
 - Κατηγορία A \rightarrow Διαμορφώσεις ευγενών αερίων (συμπληρωμένη στιβάδα σθένους) σφαιρική συμμετρία και χαμηλή πολωσιμότητα - σκληρές σφαίρες (Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+})
 - Κατηγορία B \rightarrow ηλεκτρονιακές δισμορφώσεις Ni^0 , Pd^0 , Pt^0 , πολύ πολώσιμες- μαλακές σφαίρες (Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{4+})
 - Κατηγορία C \rightarrow Μέταλλα μετάπτωσης με 0-10 e^- σε τροχιακά d, ενδιάμεση πολωσιμότητα

Τοξικότητα

- Η τοξικότητα μιας συγκεκριμένης επιμόλυνσης, σε ένα βαθμό οφείλεται σε αντιδράσεις συμπλοκοποίησης
- → Hg^{2+} λ.χ. είναι μαλακό οξύ, σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με κέντρα των αμινοξέων που περιέχουν θείο, όπως οι μεθειονίνη και κυστεΐνη παρεμποδίζοντας την λειτουργία των ενζύμων

Χημικά είδη στο θαλασσινό νερό χρησιμοποιώντας τον (Fe) ως παράδειγμα



Διηθήσιμα

Διαλυμένα

Κολλοειδή

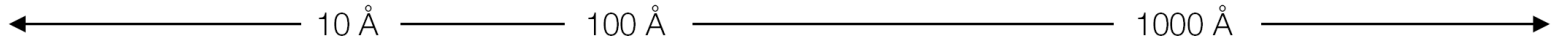
Σωματίδια

Filterable <0.1 micron = 1000 Å

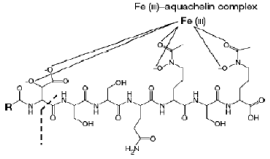
In true solution <0.0010 micron = 10 Å

Free metal ions	Inorganic ion pairs & complexes	Organic complexes & chelates	Metals species bound to high molecular weight DOM	Metals in colloids	Metals sorbed onto colloids	Precipitates
-----------------	---------------------------------	------------------------------	---	--------------------	-----------------------------	--------------

Diameter Range:



EXAMPLES

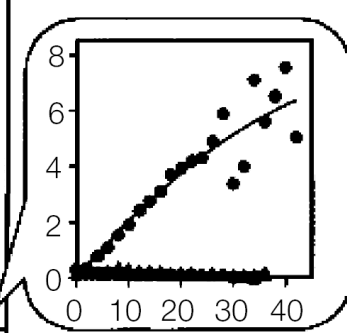
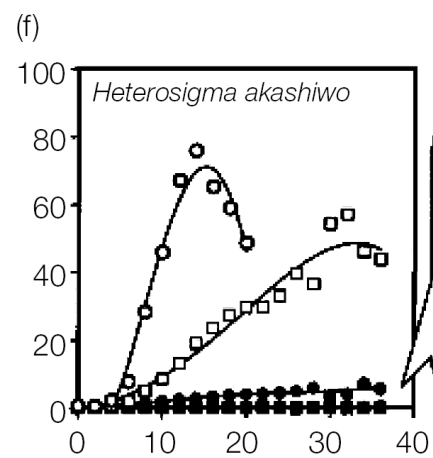
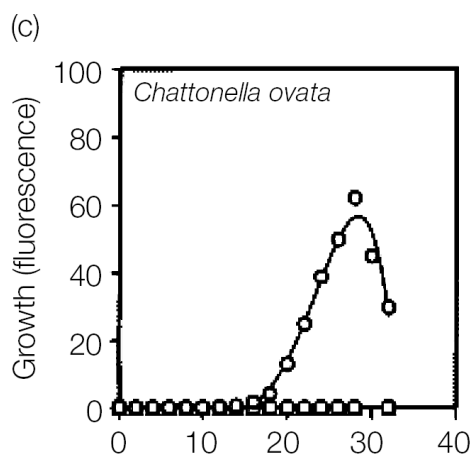
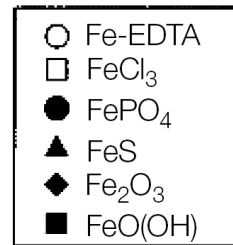
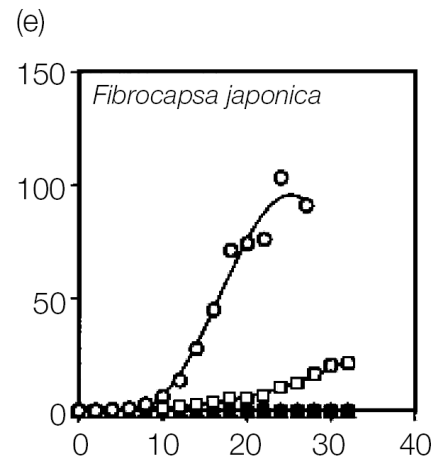
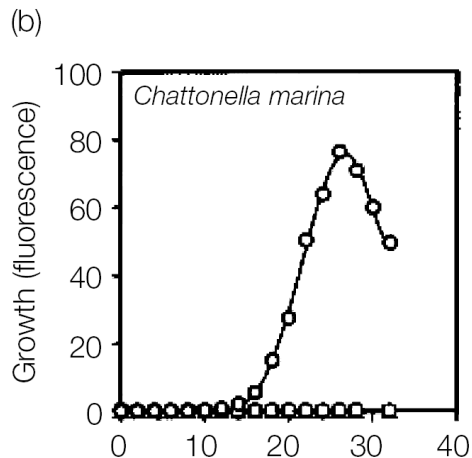
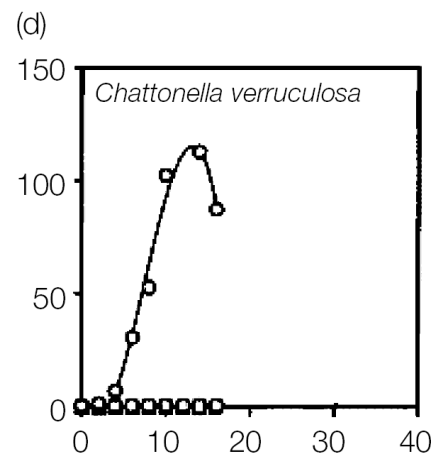
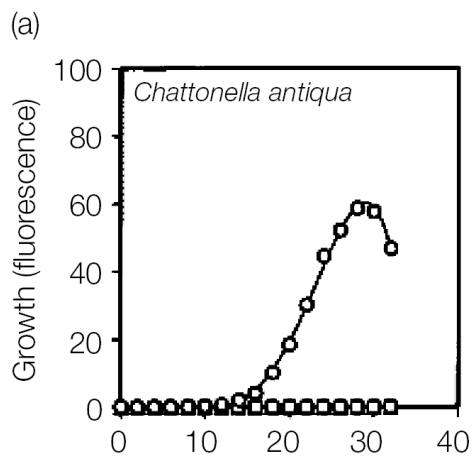
$Fe^{3+}(aq)$ $Fe^{2+}(aq)$	$FeOH^{2+}(aq)$ $FeOH_2^+(aq)$ $FeOH_3^0(aq)$ $FeOH_4^-(aq)$ $FeSO_4(aq)$ $FeF^{2+}(aq)$ $FeCl^{2+}(aq)$ $Fe(SO_4)_2^-(aq)$	 <p>Iron – siderophore complex</p>	<p>Iron – humate</p>	$Fe(OH)_3$	Fe^{3+} – colloid Fe^{2+} – colloid	$Fe_2O_3(s)$ $FeOOH(s)$ $Fe(OH)_3(s)$ Fe in organic biomass and detritus Fe in crystal lattice of clay minerals
--------------------------------	--	--	----------------------	------------	--	---


Ο ειδομορφισμός του σιδήρου είναι πολύ σημαντικός από βιολογική άποψη

- μερικές μορφές Fe διατίθεται για άλγη ενώ άλλες όχι!

Growth of *Raphidophyceae* (red tide microalgae) as measured by change in fluorescence. These bioassays were conducted under conditions of iron limitation and emendation with four insoluble iron species [FeO(OH), Fe₂O₃, FeS, and FePO₄·4H₂O], soluble inorganic iron (FeCl₃·6H₂O), and an artificial organic ion species (Fe-EDTA).

Source: From Naito et al. 2005. *Harmful Algae* 4, 1021-1032.





Στα ΘΝ, **οι συναρμοτές** επηρεάζουν την χημεία των ιχνοστοιχείων πολύ περισσότερο απ'ότι τα μέταλλα επηρεάζουν τη χημεία των συναρμοτών.

Στις περισσότερες περιπτώσεις [**Συναρμοτές**] >>>>

[**Μέταλλα**]. *Με εξαίρεση πολύ ειδικούς συναρμοτές που δεσμεύουν Zn, Fe και Cu που βρίσκονται στους ωκεανούς.*

Επειδή τα μέταλλα είναι τα οριακά αντιδρώντα, η επίδραση του ανταγωνισμού μετάλλων για τους συναρμοτές είναι μάλλον αμελητέα. Οι υπολογισμοί ειδομορφισμού, μπορούν να γίνουν ανεξάρτητα από τον ανταγωνισμό.

Παράδειγμα- ελεύθερο μέταλλο+1 συναρμοτής στο διάλυμα

Το μέταλλο υπάρχει με δύο μορφές: ελεύθερο και συμπλοκοποιημένο με το συναρμοτή.

Το ισοζύγιο μάζας για το μέταλλο είναι:

$$[M_{\text{total}}] = [M_{\text{free}}] + [ML]$$

$$K_{\text{stab}} = [ML]/[M_{\text{free}}][L]$$

Χρησιμοποιείται η εξίσωση για το K_{stab} για να εκφρασθεί το $[ML]$ συναρτήσει του M_{free}

$$[M_{\text{total}}] = [M_{\text{free}}] + K_{\text{stab}}[M_{\text{free}}][L]$$

$$[M_{\text{total}}] = [M_{\text{free}}] (1 + K_{\text{stab}}[L])$$

Κοινός παράγοντας το M_{free} στο ΔM

$$[M_{\text{free}}] = [M_{\text{total}}]/(1 + K_{\text{stab}}[L])$$

Αναδιάταξη και λύση ως προς M_{free}

Τιμές ΣFe (1 nM)
σε ΘN και ένα
συναρμοτή για το
σίδηρο (L1 @ 4
nM)

Υπολογισμοί

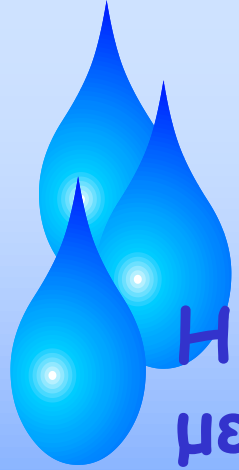
$$[M_{\text{total}}] = 1.00\text{E-}09 \quad \text{Molar}$$

$$[L] = 4.00\text{E-}09 \quad \text{Molar}$$

$$\log K_{\text{stab}} = 25$$

$$[M_{\text{free}}] = 2.5\text{E-}26 \quad \text{Molar}$$

0.000000000000000025% ελεύθερο



Η "ισχύς" της συνάφειας ενός συναρμοτή μετάλλου καθορίζεται από την αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας (σχηματισμού).

Μεγάλη τιμή της σταθεράς σημαίνει ότι το σύμπλοκο είναι σταθερό και ότι ο σχηματισμός του ευνοείται θερμοδυναμικά.

Όλα ωστόσο είναι σχετικά...

Οι συναρμοτες συναγωνιζονται για τα μέταλλα

Το σύμπλοκο Μέταλλο-συναρμοτής με την μεγαλύτερη K_{stab} τείνει να κερδίσει τον ανταγωνισμό:

Αν η K_{stab} του CdL_1 είναι 1×10^2

Και η K_{stab} του CdL_2 είναι 1×10^6

Ο συναρμοτής L_2 σχηματίζει *σταθερότερα* σύμπλοκα με το Cd^{2+} από τον L_1 . Έτσι, το Cd είναι *πιθανότερο* να βρίσκεται συνδεδεμένο με τον L_2 . Αν οι L_1 και L_2 είναι σε ίσες συγκεντρώσεις, ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο συμπλόκων θα είναι: $(CdL_2/CdL_1) = 10^6/10^2 = 10^4$.

Αλλά !

Τι συμβαίνει αν η συγκέντρωση του L_1 είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης του L_2 ;

Ποιες αλλαγές πρέπει να γίνουν σε ένα διάλυμα ώστε να επιτευχθεί ίση κατανομή του Cd μεταξύ δύο συναρμοτών (δηλ. 50% του Cd ως CdL_1 και 50% ως CdL_2):

Αύξηση της συγκέντρωσης του L_1 κατά παράγοντα 10^4 μεγαλύτερο της συγκ. του L_2 θα οδηγήσει σε ίση κατανομή του Cd^{2+} μεταξύ L_1 και L_2 δηλ. $[ML_1] = [ML_2]$

Στους υπολογισμούς αυτούς υποτίθεται ότι μόνο τα δύο σύμπλοκα του Cd^{2+} μπορούν να σχηματισθούν. Στα περισσότερα υδατικά συστήματα μπορούν να γίνουν πολλοί συνδυασμοί συναρμοτών. Μερικοί από τους δυνατούς συναρμοτές για το Cd^{2+} συμπεριλαμβάνουν τα Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} και μερικές οργανικές ενώσεις όπως οι φυτοχηλιτίνες.

Προσρόφηση σε στερεά



Σύνδεση συναρμοτών
σε επιφάνεια
σωματιδίων

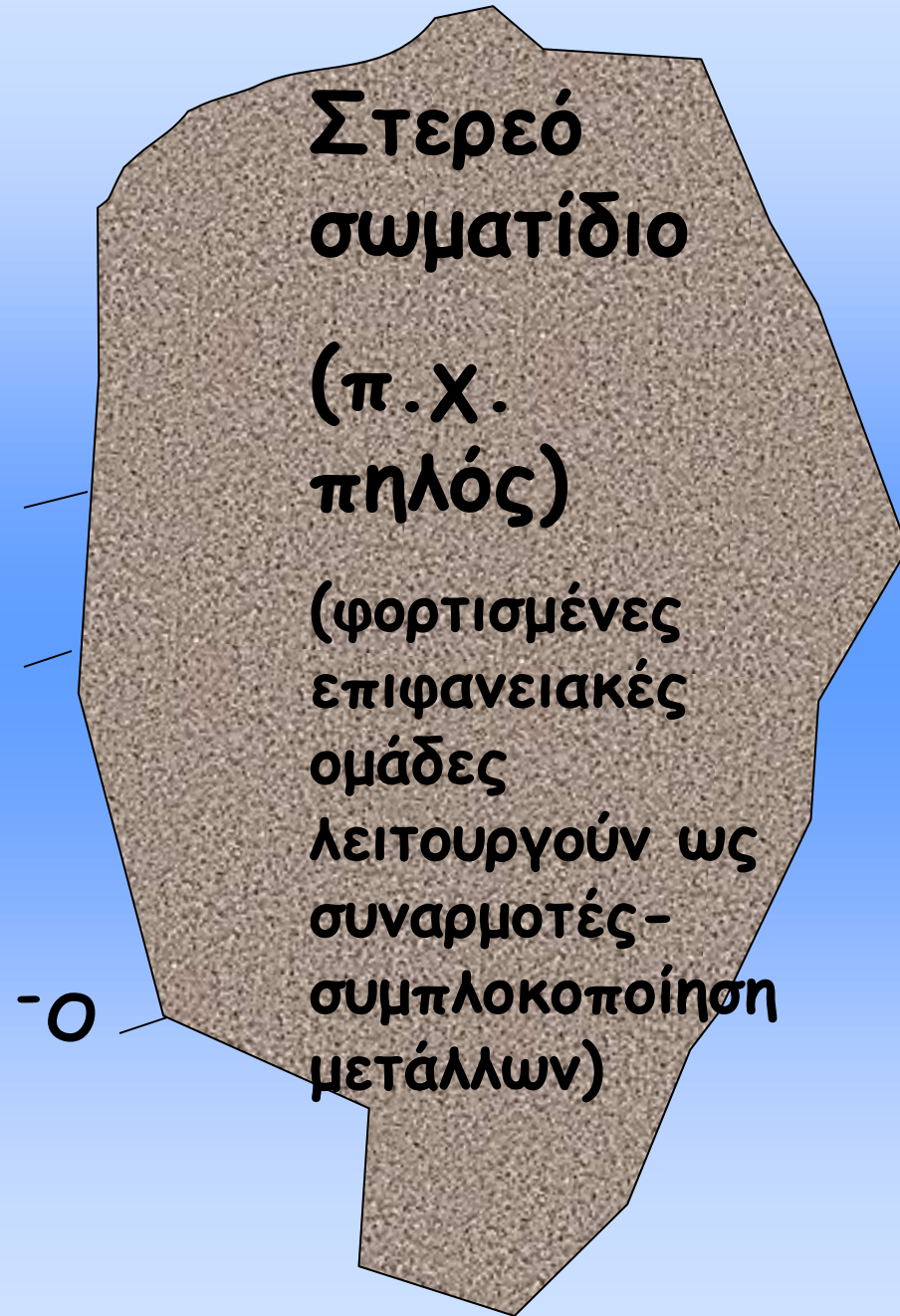
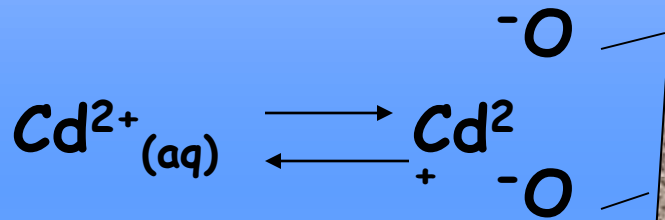


Table 1 Stability constants of reactions used in the cadmium speciation model and results of the speciation calculations at different salinities

Reaction	log (K)	Ref.	Calculated speciation % of total dissolved Cd(II)*			
			A†	B†	C†	D†
$Cd^{2+} = Cd^{2+}$			76.8	17.7	6.9	0.9
$Cd^{2+} + OH^{-} = Cd(OH)^{+}$	3.92	1	0.3	0.1	0.4	—
$Cd^{2+} + 2OH^{-} = Cd(OH)_2$	7.65	1				
$Cd^{2+} + 3OH^{-} = Cd(OH)_3^{-}$	8.70	1				
$Cd^{2+} + 4OH^{-} = Cd(OH)_4^{2-}$	8.65	1				
$Cd^{2+} + F^{-} = CdF^{+}$	1.0	20				
$Cd^{2+} + 2F^{-} = CdF_2$	1.4	20				
$Cd^{2+} + Cl^{-} = CdCl^{+}$	2.0	20	—	45.7	48.5	31.7
$Cd^{2+} + 2Cl^{-} = CdCl_2$	2.6	20	—	4.7	13.7	44.7
$Cd^{2+} + 3Cl^{-} = CdCl_3^{-}$	2.4	20	—	—	0.6	10.0
$Cd^{2+} + 4Cl^{-} = CdCl_4^{2-}$	1.7	20	—	—	—	0.7
$Cd^{2+} + SO_4^{2-} = CdSO_4$	2.45	1	—	3.1	2.3	0.6
$Cd^{2+} + 2SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_2^{2-}$	3.44	1				
$Cd^{2+} + 3SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_3^{4-}$	3.09	1				
$Cd^{2+} + 4SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_4^{6-}$	-0.72	1				
$Cd^{2+} + CO_3^{2-} = CdCO_3$	4.0	3	0.8	0.3	1.1	—
$Cd^{2+} + CO_3^{2-} = CdCO_3(s)$	11.3	3				
$Cd^{2+} + 2OH^{-} = Cd(OH)_2(s)$	14.3	20				

Activity coefficients for all aqueous species were calculated with the Davies equation²¹. Stability constants for aqueous species of the major elements were taken from ref. 18 and updated with data from refs 22 and 23.

* % species = activity species/total dissolved Cd(II) concentration.
 † A = 0‰ salinity, pH 7.69; B = 2.0‰ salinity, pH 7.88; C = 5.9‰ salinity, pH 7.86; D = 35.5‰ salinity, pH 8.24.

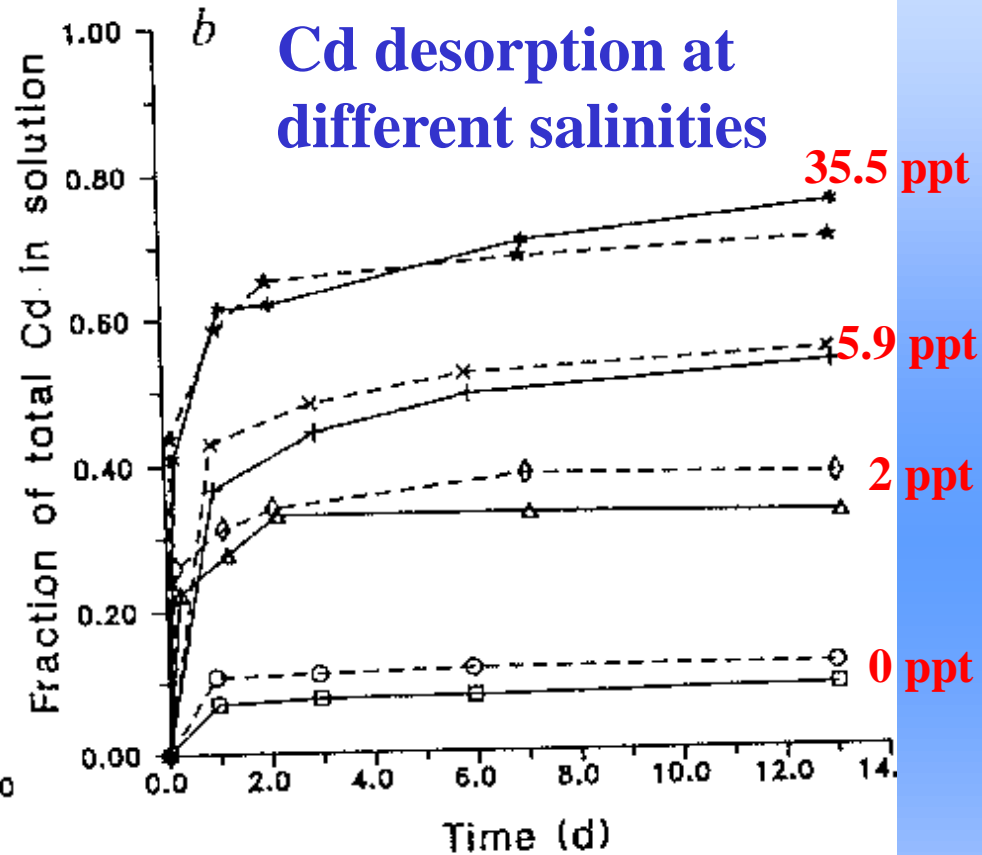
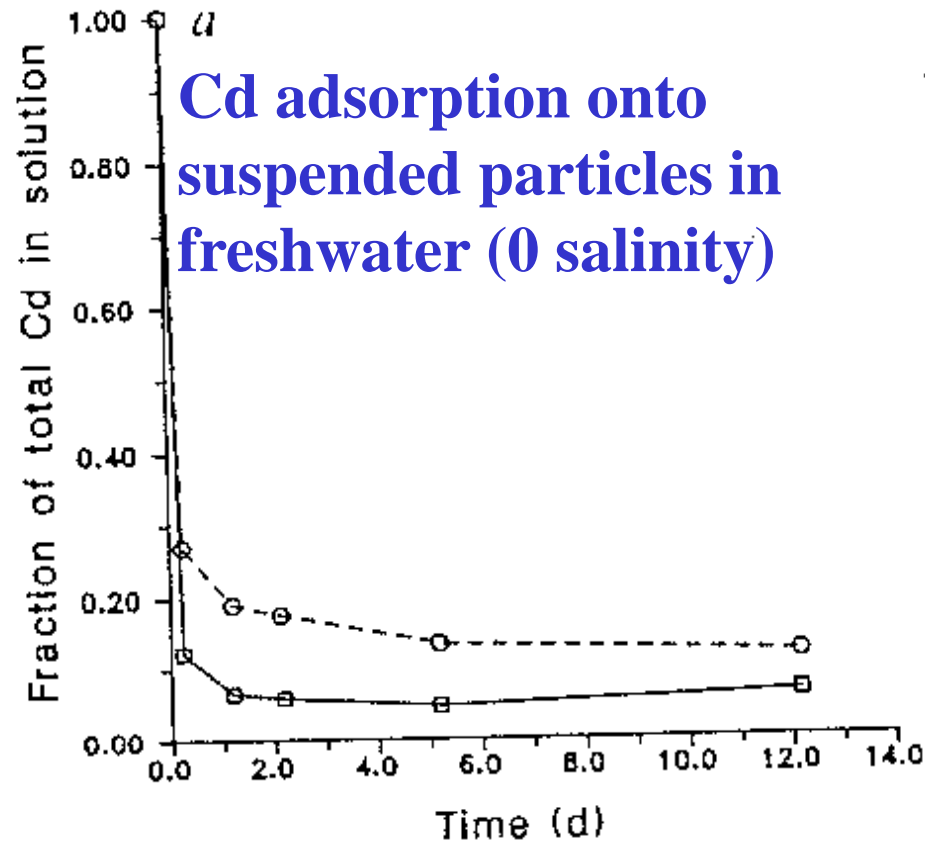
Επικρατεί το
ελεύθερο ιόν
 Cd^{2+}

Επικρατούν τα
σύμπλοκα
 $CdCl^{+}$

Επικρατούν τα
σύμπλοκα
 $CdCl^{+}$ &
 $CdCl_2$


Πηγή: **Commans & van Dijk, 1988**
Nature, 336: 151-154

LETTERS TO NATURE



Solid lines represent Cd concentration of 1 µg L⁻¹ and dashed lines represent 20 µg L⁻¹

From Commans and van Dijk, 1988



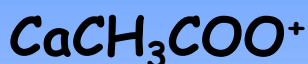
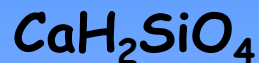
Πλην των κυρίων ιόντων και τα, **διαλελυμένα Οργανικά (DOM)** συνιστούν σημαντικούς συναρμοτές συμπλοκοποίησης των μεταλλοϊόντων στο θαλασσινό νερό.

Το μεγαλύτερο μέρος των κέντρων συμπλοκοποίησης των DOM καταλαμβάνονται από ιόντα όπως τα Ca^{2+} και Mg^{2+} παρά από ιχνοστοιχεία (π.χ. Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}).

Η συμπλοκοποίηση αυτή δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ενεργότητα των ιόντων αλλά επηρεάζει την ικανότητα των ιχνοστοιχείων να ανταγωνιστούν για ενεργά κέντρα. Τα ιχνοστοιχεία, μπορεί να έχουν μεγαλύτερη συνάφεια για ένα κέντρο (δηλ. Το αντίστοιχο σύμπλοκο είναι σταθερότερο), αλλά τα κύρια ιόντα είναι σε τόσο μεγαλύτερη περίσσεια ώστε υπερακοντίζουν τα ιχνοστοιχεία στον ανταγωνισμό.

Ειδομορφισμός

- Οποιοδήποτε στοιχείο, υγρό, στερεό ή αέριο, με μορφή 1 - η ιόντων, μορίων, ή στερεών
- Παράδειγμα: Ca^{2+} υφίσταται στο διάλυμα ως:



- Και πολλά ακόμη χημικά είδη → αέρια και στερεά!!



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 :

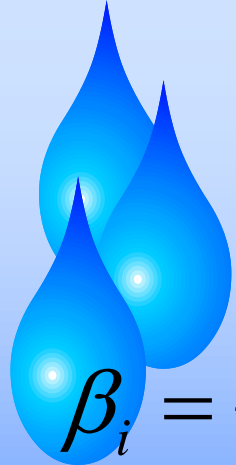
$$\beta_N = K_1 K_2 \dots K_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N} = \prod_{i=1}^N K_i$$

Οι ολικές συγκεντρώσεις (μετάλλου και συναρμοτή)

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

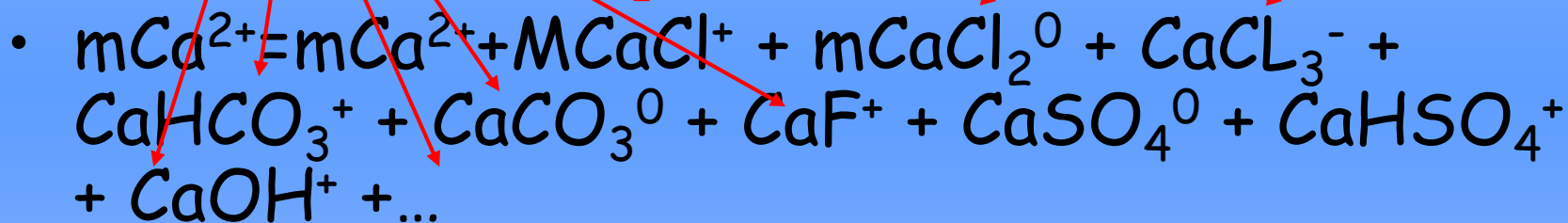
$$\Sigma L = [L] + [M] \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i$$

Νόμος δράσης μαζών & Ισοζύγιο μάζας



$$\beta_i = \frac{[CL]^c [H^+]^n}{[C]^c [HL]^l}$$

$$mCa^{2+} = \sum mCa^{2+} L_x^n$$



- Η τελική εξίσωση για τη λύση του προβλήματος λαμβάνει υπόψη το νόμο δράσης της μάζας για κάθε σύμπλοκο το οποίο και αντικαθίσταται στην εξίσωση του ισοζυγίου μάζας

Συνδυασμός νόμου δράσης μαζών και ισοζυγίου μάζας → Βασικές εξισώσεις

- Αρχίζουμε με βασικό σύνολο χημικών ειδών (συστατικά)
- Ισοζύγιο μάζας για κάθε ένα από αυτά τα συστατικά (περιλαμβάνονται όλα τα σύμπλοκα του συστατικού με άλλα βασικά είδη - Cd^{2+} με Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} για παράδειγμα)
- Για κάθε σύμπλοκο χρησιμοποιείται ο νόμος δράσεως της μάζας
 - - καταλήγουμε σε εξίσωση η οποία περιλαμβάνει μόνο το συστατικό και από την οποία υπολογίζεται η ενεργότητα του συστατικού
 - - Κάθε παράγωγο είδος υπολογίζεται από το βασικό συστατικό



Παράδειγμα: Pb^{2+} , Cl^- , OH^- συστατικά

- $Pb_T = [Pb^{2+}] + [PbCl^+] + [PbOH^+]$
 - $Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+ \quad K = [PbCl^+] / [Pb^{2+}][Cl^-]$
 - $Pb^{2+} + OH^- = PbOH^+ \quad K = [PbOH^+] / [Pb^{2+}][OH^-]$
- $Pb_T = [Pb^{2+}] + K[Pb^{2+}][Cl^-] + K[Pb^{2+}][OH^-]$
 - $Pb_T = [Pb^{2+}](1 + K[Cl^-] + K[OH^-])$
 - $[Pb^{2+}] / Pb_T = \alpha_0 = 1 / (1 + K[Cl^-] + K[OH^-])$
- $[PbCl^+] = K[Pb^{2+}][Cl^-]$
 - $[Pb^{2+}] / Pb_T = \alpha_0 \rightarrow [Pb^{2+}] = \alpha_0 Pb_T$
 - $[PbCl^+] = K \alpha_0 Pb_T [Cl^-]$

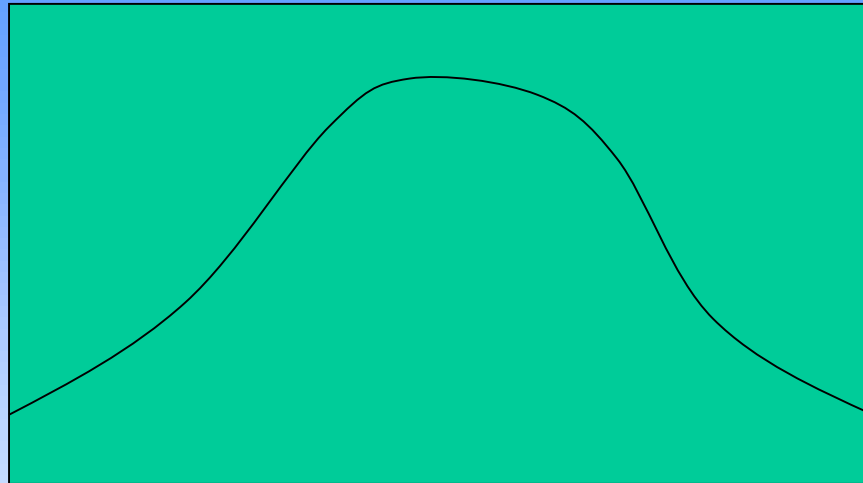
Μη γραμμικότητα

- Άγνωστες μεταβλητές (ενεργότητες των χημικών ειδών και συντελεστές ενεργότητας) είναι γινόμενα υψωμένα σε δυνάμεις
- Πολλά συστατικά- πολλές εξισώσεις που πρέπει να λυθούν ταυτόχρονα
- Το σύνολο των τιμών που ικανοποιούν ένα σύνολο εξισώσεων ονομάζονται ρίζες
- Ξεκινώντας από μια αρχική προσέγγιση για την ρίζα, γίνονται προσπάθειες βελτίωσης της μέχρις ότου να ικανοποιεί τις εξισώσεις εντός ορίου επιθυμητής ακρίβειας

Μέθοδος Newton

- Μέθοδος Newton - για συνάρτηση $f(x)=a$
- Αρχική προσέγγιση (x_0) δίνει νέα τιμή ($R(x)$), και υπολογίζεται το κατά πόσον είναι διαφορετική από την αρχική προσέγγιση
- Διαδοχικές προσεγγίσεις μέχρι τη σύγκλιση

$R(x)$



ΑΛΛΑ – υπάρχουν περισσότερες της μίας λύσεις????

Newton - Raphson

- Πολλών διαστάσεων συμπλήρωμα της μεθόδου Newton
- Χρησιμοποιείται για την εξίσωση κάθε συστατικού που περιλαμβάνει περισσότερα είδη
- Οδηγεί σε πίνακα συναρτήσεων όπου τα σφάλματα (αποκλιση από την αρχική προσέγγιση) επανυπολογίζονται με κριτήριο σύγκλισης έναν πολύ μικρό αριθμό ($\epsilon=5 \times 10^{-11}$), Ο πίνακας , γνωστός ως Jacobian πίνακας έχει διαστάσεις $n \times n$ (όπου n είναι ο αριθμός των συστατικών)

Μαθηματική προσομοίωση υδατικών διαλυμάτων

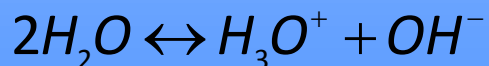
- Καθορισμός της σύστασης
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης των χημικών ειδών με βάση την αρχή της ισορροπίας (ταχείες αντιδράσεις)
- Καθορισμός φάσεων και χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Αν υπάρχουν N άγνωστες συγκεντρώσεις χημικών ειδών, θα πρέπει να καταστρωθούν N εξισώσεις (σχέσεις) οι οποίες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



Υπολογισμοί Χημικής Ισορροπίας: Αναλυτική λύση

Οι αντιδράσεις Οξέων/Βάσεων είναι γρήγορες (msec) → θεωρούμε ότι υπάρχει ισορροπία

Παρουσίαση της διαδικασίας μέσα από ένα παράδειγμα:



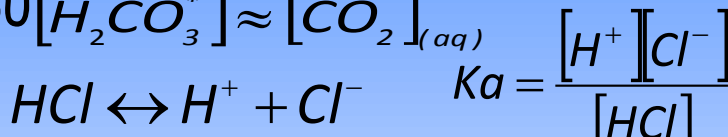
Βήμα 1: Καταγραφή της φύσης όλων των χημικών ειδών στο διάλυμα

$HCl, Cl^-, H_2O, H_3O^+, OH^-$

Βήμα 2: Γραφή των σχέσεων ισορροπίας

α) Ιονισμός του νερού $[H_2CO_3^*] \approx [CO_2]_{(aq)}$

β) Διάσταση του



Βήμα 3: Γραφή των εξισώσεων ισοστάθμισης της μάζας

$$C_{T,Cl} = [HCl] + [Cl^-]$$



Υπολογισμοί Χημικής Ισορροπίας: Αναλυτική λύση

Βήμα 4: Γραφή της εξίσωσης Ηλεκτρικής Ουδετερότητας (Ισοστάθμιση Φορτίων)

Άθροισμα θετικών φορτίων = Άθροισμα αρνητικών φορτίων

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

Έχουμε 4 εξισώσεις με 4 αγνώστους → Ταυτόχρονη λύση

Επιπλέον παράδειγμα στην Αρχή της Ηλεκτρικής Ουδετερότητας

Υδατικό διάλυμα H_3PO_4

Χημικά είδη: $[H^+]$ $[OH^-]$ $[H_2PO_4^-]$ $[HPO_4^{2-}]$ $[PO_4^{3-}]$

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \text{ σε eq/L}$$

Εναλλακτική προσέγγιση - Συνθήκη Πρωτονίων

Παράδειγμα: HCl και $NaCl$ στο νερό

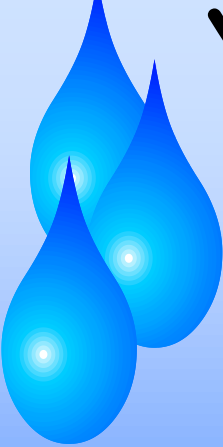
Αντιδράσεις: $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$



Χημικά είδη: Na^+ , Cl^- , HCl , H^+ , OH^-

Proton Reference Level: Na^+ , Cl^- , H_2O

Υπολογισμοί Χημικής Ισορροπίας: Αναλυτική λύση



Είδη που έχουν κερδίσει πρωτόνια	Είδη που έχουν χάσει πρωτόνια
H^+, HCl	OH^-

Συνθήκη πρωτονίων: $[HCl] + [H^+] = [OH^-]$

Από την εξίσωση ισοστάθμισης μάζας και την αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας προκύπτει η Συνθήκη των Πρωτονίων.

$$C_{T,Cl} = [Cl^-] + [HCl]$$

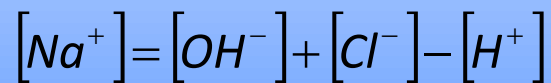
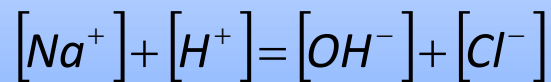
$$C_{T,Na} = [Na^+]$$

$$C_{T,Na} = C_{T,Cl}$$

Άρα $[Na^+] = [HCl] + [Cl^-]$ (Εξίσωση Ισοστάθμισης Μάζας)

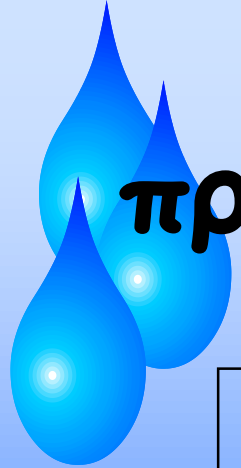
Υπολογισμοί Χημικής Ισορροπίας: Αναλυτική λύση

Αρχή της Ηλεκτρικής Ουδετερότητας:



Άρα $[H^+] + [HCl] = [OH^-]$ (Συνθήκη Πρωτονίων)

Μας δίνει λύσεις σε προβλήματα που σχετίζονται με το εργαστήριο
αλλά και με τα φυσικά νερά



Διαγράμματα ροής προσεγγίσεων για ασθενή οξέα

Σύγκριση του C_T με το 10^{-7}

$C_T \ll 10^{-7}$
 $pH \approx 10^{-7}$

Σύγκριση του K_a με το 10^{-7}

$K_a \ll 10^{-7}$
Υποθέτω $HA \gg A^-$

Σύγκριση του C_T με το K_a

$C_T \ll K_a$
Υποθέτω $HA \ll A^-$ Υποθέτω $H^+ \gg OH^-$