



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

Διαλυτοποίηση - Ιζηματοποίηση

- Τόσο οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης όσο και αυτές της ιζηματοποίησης έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παρουσία των κύριων κατιόντων στα φυσικά νερά.
- Η διαλυτική ικανότητα του νερού είναι πολύ μεγάλη για τις ανόργανες ενώσεις και αυτό διευκολύνει τη μεταφορά των χημικών συστατικών.
- Η διαλυτότητα των περισσότερων ανόργανων αλάτων αυξάνει με τη θερμοκρασία.
- Χαρακτηριστικές περιπτώσεις εξαιρέσεων είναι η περίπτωση του CaCO_3 και του CaSO_4 των οποίων η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ρόφηση - Εκρόφηση

- Η επιφάνεια των σωματιδίων τα οποία αιωρούνται στα φυσικά νερά, αποτελεί χαρακτηριστικό μέσο μεταφοράς για μικρές ποσότητες ουσιών, όπως ιχνοστοιχεία, θρεπτικά συστατικά, οργανικές ενώσεις αλλά και άλλες ουσίες.
- Οι δράσεις ρόφησης και εκρόφησης, καθορίζονται κατά κύριο λόγο από:

1. Την επιφάνεια των σωματιδίων.

Η φύση της επιφάνειας των σωματιδίων είναι δυνατόν να είναι:

- ανόργανη (οξειδία σιδήρου, μαγγανίου και άλλα),
- ή οργανική

Οι επιφάνειες των σωματιδίων κάποιες φορές περιέχουν δραστικές ομάδες (π.χ. $\equiv\text{R}-\text{OH}$) που μετέχουν σε αντιδράσεις χημειορόφησης.

2. Το pH του νερού.

3. Τη φύση των ουσιών οι οποίες ροφούνται στην επιφάνεια.

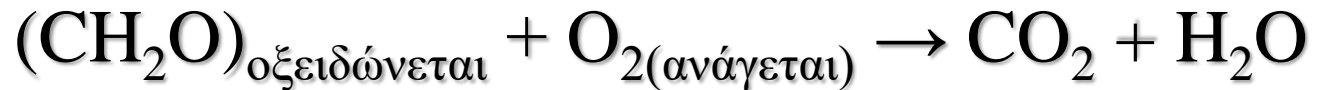
Οξειδοαναγωγικές διαδικασίες

- Οι βασικές βιοχημικές διεργασίες της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής, πραγματοποιούνται μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
- Μερικά μόνο είναι τα χημικά στοιχεία που συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες στα φυσικά νερά. Συγκεκριμένα τα στοιχεία αυτά είναι τα εξής: C, N, O, S, Fe, Mn.
- Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις οποίες συμμετέχουν, σχετίζονται άμεσα με τη δέσμευση και την αποδέσμευση ενέργειας από τους ζωντανούς οργανισμούς.

Πολλές είναι οι περιπτώσεις στις οποίες βακτήρια, παίζουν το ρόλο του καταλύτη σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στα υδάτινα συστήματα.

Βακτήρια καταλύουν:

- Την αντίδραση μοριακού οξυγόνου με την οργανική ύλη:

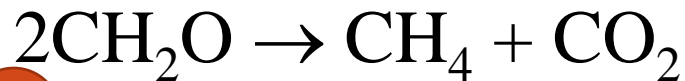


- Την αναγωγή του **Fe(III)** σε **Fe(II)**
- Την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικό ιόν:



Αναερόβια αποσύνθεση οργανικής ύλης

Τα αναερόβια βακτήρια, όταν υπάρχουν στο νερό, αποσυνθέτουν την οργανική ύλη που είναι διαλυμένη σε αυτό, προκαλώντας αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής:



Το CH_4 είναι διαλυτό στο νερό και για το λόγο αυτό μεταφέρεται με φυσαλίδες στην επιφάνεια. Για αυτό χαρακτηρίζεται ως αέριο των βάλτων.

Αναερόβια είναι:

- Τα στάσιμα νερά των βάλτων
- Οι πυθμένες στις βαθιές λίμνες

Αερόβιες είναι:

- Οι επιφάνειες των λιμνών.

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε φυσικά νερά Χημεία οξέος-βάσης

Η μεταφορά ηλεκτρονίων σε μια χημική αντίδραση οξειδοαναγωγής, πολύ συχνά συνοδεύεται από μεταφορά ιόντος H^+ .

Κλίμακα pE

Στις περιβαλλοντικές μελέτες συχνότατα χρησιμοποιείται η έννοια του pE, κατά αναλογία με τον τρόπο τον οποίο χρησιμοποιείται το pH για να χαρακτηρίσει την οξύτητα.

Συγκεκριμένα το pE ορίζεται από τη σχέση:

$$pE = -\log(a_{e^-}) \text{ όπου } a_{e^-} \text{ η ενεργότητα των } e^-$$

Οι τιμές pE είναι αριθμοί χωρίς διάσταση, όπως και οι τιμές pH και άρα δεν έχουν μονάδες.

Ενεργότητα των H^+

➤ **Ανάλογα με τις τιμές της το νερό χαρακτηρίζεται όξινο ή βασικό.**

Ενεργότητα των e^-

➤ **Κατά όμοιο τρόπο ανάλογα με τις τιμές της ενεργότητας των ηλεκτρονίων το νερό χαρακτηρίζεται οξειδωτικό ή αναγωγικό.**

Φυσικά νερά με υψηλή ενεργότητα ηλεκτρονίων και άρα χαμηλό pE, χαρακτηρίζονται αναγωγικά . Τα ηλεκτρόνια σε αυτά είναι άμεσα διαθέσιμα.

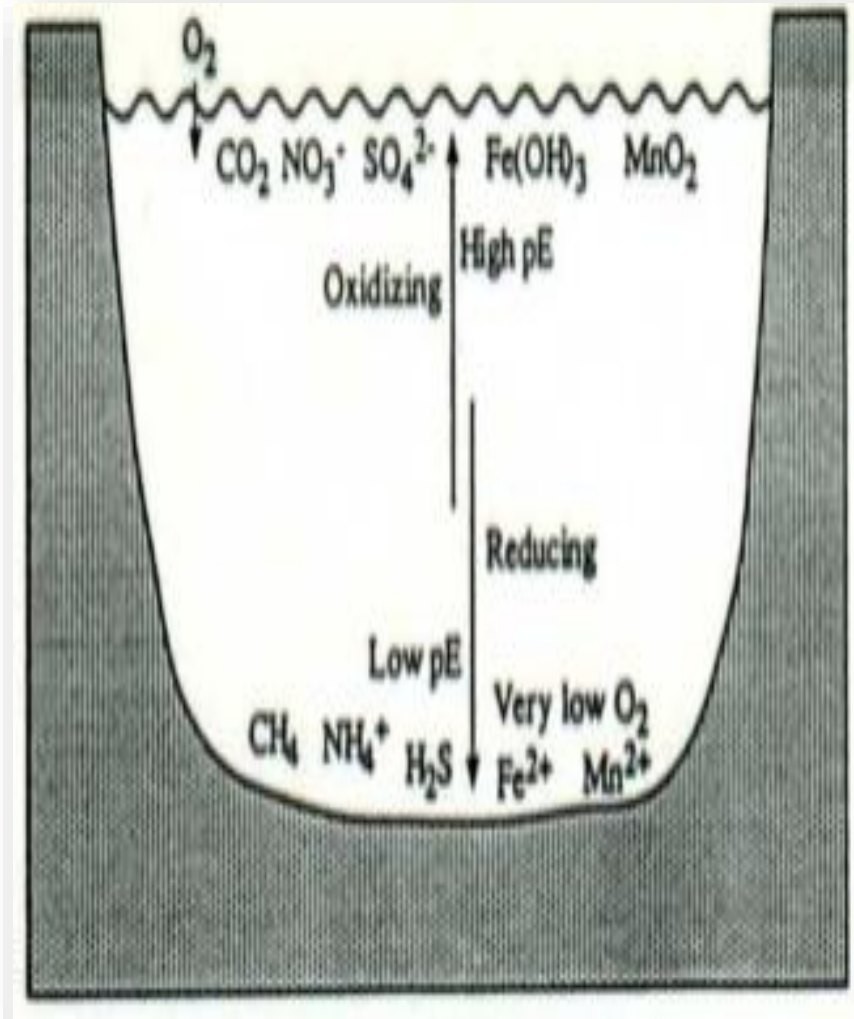
Τέτοια νερά απαντώνται στο βυθό λιμνών όπου υπάρχει χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου και υψηλή CH_4 , NH_4^+ , H_2S .

Φυσικά νερά με χαμηλή ενεργότητα ηλεκτρονίων και άρα υψηλό pE, χαρακτηρίζονται οξειδωτικά. Λίγα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα στα νερά αυτά.

Τέτοια είναι επιφανειακά νερά πλούσια σε οξυγόνο, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 . Επίσης τέτοια είναι τα χλωριωμένα νερά.

Στα φυσικά νερά οι τιμές pE κυμαίνονται από -12 έως 25

- Υψηλή αρνητική τιμή pE, υποδηλώνει παρουσία πολλών διαθέσιμων ηλεκτρονίων στο διάλυμα και άρα ευνοϊκές αναγωγικές συνθήκες.
- Υψηλή θετική τιμή pE, υποδηλώνει λίγα διαθέσιμα ηλεκτρόνια στο διάλυμα και άρα συνθήκες που ευνοούν την οξείδωση.



Ηλεκτρονιακή ενεργότητα και pE

- Για να προσδιοριστεί το pE θα πρέπει να υπολογιστεί το πρότυπο δυναμικό αναγωγής E° για την κάθε αντίδραση που μας ενδιαφέρει.
- Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής έχουν προσδιοριστεί για τις περισσότερες αντιδράσεις και οι τιμές E° αποδίδονται σε Πίνακες, (διαφάνεια 13).

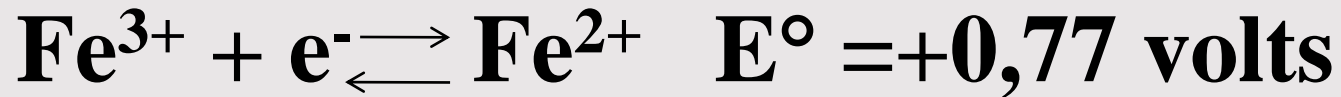
Για την πραγματοποίηση της κάθε μέτρησης E° , γίνεται σύνδεση του ηλεκτροδίου που ενδιαφέρει με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου.

Οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών ρυθμίζονται ίσες με 1 M, η πίεση 1 atm και η θερμοκρασία 25 °C.

Half-Reaction	E° (volts)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$	1.776
$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ \rightarrow PbSO_4(s) + 6H_2O$	1.685
$Au^+ + e^- \rightarrow Au(s)$	1.68
$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 6H_2O$	1.679
$HClO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow HClO + 3H_2O$	1.64
$HClO + H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + 2H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (1 M HNO ₃ solution)	1.61
$2NO(g) + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow N_2O(g) + 3H_2O$	1.59
$BrO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2(l) + 9H_2O$	1.52
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.51
$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 6H_2O$	1.491
$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + 9H_2O$	1.47
$PbO_2(s) + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 6H_2O$	1.46
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au(s)$	1.42
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.3583
$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1.33
$O_3(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
$O_2(g) + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O$	1.229
$MnO_2(s) + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O$	1.208
$ClO_4^- + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3 + 3H_2O$	1.19
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.065
$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow NO(g) + 6H_2O$	0.96
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.375
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Mg(s) + 2OH^-$	-2.69
$Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.7109
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.76
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+ + e^- \rightarrow K(s)$	-2.925
$Li^+ + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.045

$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.905
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.7996
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	0.7961
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.770
$O_2(g) + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H_2O$	0.682
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Br^- + 6OH^-$	0.61
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-$	0.588
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu(s)$	0.522
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.3402
$PbO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow PbO(s) + 2OH^-$	0.28
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0.2682
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + 2Cl^-$	0.2223
$SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + 5H_2O$	0.20
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.158
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	0.0895
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2H_2O(l)$	0.000 exactly
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.1263
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.1364
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.23
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.356
$Mn(OH)_3(s) + e^- \rightarrow Mn(OH)_2(s) + OH^-$	-0.40
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.4026
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.409
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.41
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.557
$Fe(OH)_3(s) + e^- \rightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-$	-0.56
$PbO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb(s) + 2OH^-$	-0.576
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^-$	-0.58
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Ni(s) + 2OH^-$	-0.66
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Co(s) + 2OH^-$	-0.73
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.7628
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	-0.8277
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.92

Έστω η αντίδραση:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]\alpha_e} \quad \text{άρα } \frac{1}{\alpha_e} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Λογαριθμίζοντας προκύπτει:

$$pE = -\log \alpha_e = \log K_{\text{eq}} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ισχύουν οι σχέσεις: $\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_{eq}$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

όπου

E°: το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης

R: η σταθερά αερίων 8,314 J / (K mol)

T: η θερμοκρασία (K)

n: ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην ημιαντίδραση

F: η σταθερά Faraday ίση με $9,648 \times 10^4$ C/mol

$$\text{Άρα } \log K_{eq} = \frac{nFE^\circ}{2,303RT}$$

Από την $\log K_{\text{eq}} = \frac{nFE^\circ}{2,303RT}$ αντικαθιστώντας $T=298 \text{ K}$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{nE^\circ}{0,0591}$$

Άρα από την $pE = \log K_{\text{eq}} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Προκύπτει η:

$$pE = \frac{nE^\circ}{0,0591} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Εάν $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = [1]$

$$pE = \frac{(1)0,77}{0,0591} + \log \frac{1}{1} \quad \text{άρα } pE = 13$$

Για την αντίδραση της γενικής μορφής



όπου A: οξειδωμένη μορφή

B: ανοιγμένη μορφή

$$Av \quad Q = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

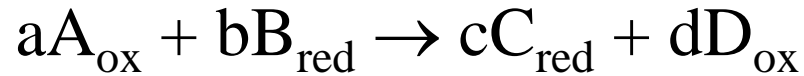
Τότε η γενική μορφή της εξίσωσης είναι:

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \log Q$$

ή αλλιώς

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \log \frac{\text{Γινόμενο ενεργότητας οξειδωμένων}}{\text{Γινόμενο ενεργότητας ανοιγμένων}}$$

Εξίσωση Nernst



Εξίσωση Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT \ln [C_{\text{red}}]^c [D_{\text{ox}}]^d}{nF [A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b} = E^{\circ} - \frac{RT \ln K}{nF}$$

Συνήθως χρησιμοποιούνται δεκαδικοί λογάριθμοι και η πιο πάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \log K}{n}$$

Εάν μετράμε την ηλεκτρεγερτική δύναμη ημιστοιχείου σε σχέση με το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, η εξίσωση Nernst γράφεται ώστε το γινόμενο ενεργοτήτων των συστατικών που οξειδώνονται να είναι στον αριθμητή. Άρα το πρόσημο στην εξίσωση Nernst αλλάζει.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592 \log(\text{Γινόμενο ενεργοτήτων οξειδωμένων})}{n} - \frac{\text{Γινόμενο ενεργοτήτων ανηγμένων}}{n}$$

- Αν σημειώσουμε ότι $E = E_h$
- Τότε η εξίσωση Nernst γράφεται:

$$E_h = E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} Q = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

Το E_h είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη μιας αντίδρασης μετρημένη σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου.

Σχέση pE και Eh

$$pe = \frac{F}{2.303RT} Eh$$

Όπου F η σταθερά Faraday

Στους 25°C , ισχύει:

$$pE = 16.9 Eh$$

$$Eh = 0,059 pE$$

Μέτρηση pE στο περιβάλλον

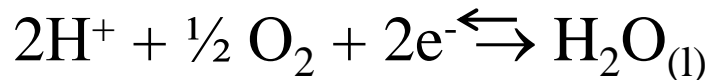
- Συχνά χρησιμοποιείται μικρό ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου ως το αισθητήριο ηλεκτρόδιο και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς προσκολλημένο ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου χλωριούχου υφιδράργυρου. Και τα δύο είναι συνδεδεμένα με βολτόμετρο που μετρά την τάση που παράγεται.
- Το ηλεκτρόδιο του χλωριούχου υφιδράργυρου παράγει τάση +0,242 V.
- Άρα εάν το E που μετρήθηκε στο περιβαλλοντικό δείγμα ήταν 0,750V, τότε $E = E_{\text{παρατηρούμενο}} + 0,242\text{V} = 0,750\text{V} + 0,242\text{V} = 0,992\text{V}$
- Άρα $pE = \frac{0,992}{0,0591} = 16,79$



Εικόνα από: Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3^η /2015, James Girard,

Σταθερότητα νερού

Η αντίδραση η οποία ακολουθεί, αναφέρεται συχνά ως το ηλεκτρόδιο του νερού



$$E_h = E^\circ + \frac{0,0592 \log[\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2}{2}$$

Για αυτή ισχύει:

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [-237,14] - [(2)(0,00) + (1/2)(0,00) + (2)(0,00)] = -237,14 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{και } E^\circ = \frac{-(-237,14)}{(2)(96,42)} = 1,23 \text{ V}$$

$$\text{Άρα } E_h = 1,23 + \frac{0,0592 \log[\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2}{2} \quad (\text{I})$$

Σταθερότητα νερού

Ωστόσο αυτό το οποίο τελικά θέλουμε, είναι να εκφράσουμε την εξίσωση (I) της προηγούμενης διαφάνειας ως προς Eh και pH.

$$\text{Άρα } Eh = 1,23 + \frac{0,0592}{2} (1/2)\log[\text{O}_2] + \frac{0,0592(2)}{2}\log [\text{H}^+]$$

$$Eh = 1,23 + 0,0148\log[\text{O}_2] - 0,0592\text{pH (II)}$$

Η (II) είναι η εξίσωση Eh-pH για το ηλεκτρόδιο του νερού.

Τα όρια Eh-pH για το φυσικό περιβάλλον καθορίζονται από τις συνθήκες υπό τις οποίες το νερό διασπάται στα αέρια συστατικά του.



Η σταθερά ισορροπίας θα είναι $K = [\text{O}_2][\text{H}_2]^2 = 10^{-83,1}$

Σταθερότητα νερού

$$K = [\text{O}_2][\text{H}_2]^2 = 10^{-83,1}$$

Εφόσον η πίεση των αερίων δεν μπορεί να ξεπεράσει την 1 atm, εάν $\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$, τότε $\text{O}_2 = 10^{-83,1} \text{ atm}$ και εάν $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$, τότε $\text{H}_2 = 10^{-41,65} \text{ atm}$. Με αντικατάσταση αυτών των δυο ακραίων τιμών O_2 , βρίσκουμε τα όρια για το φυσικό περιβάλλον.

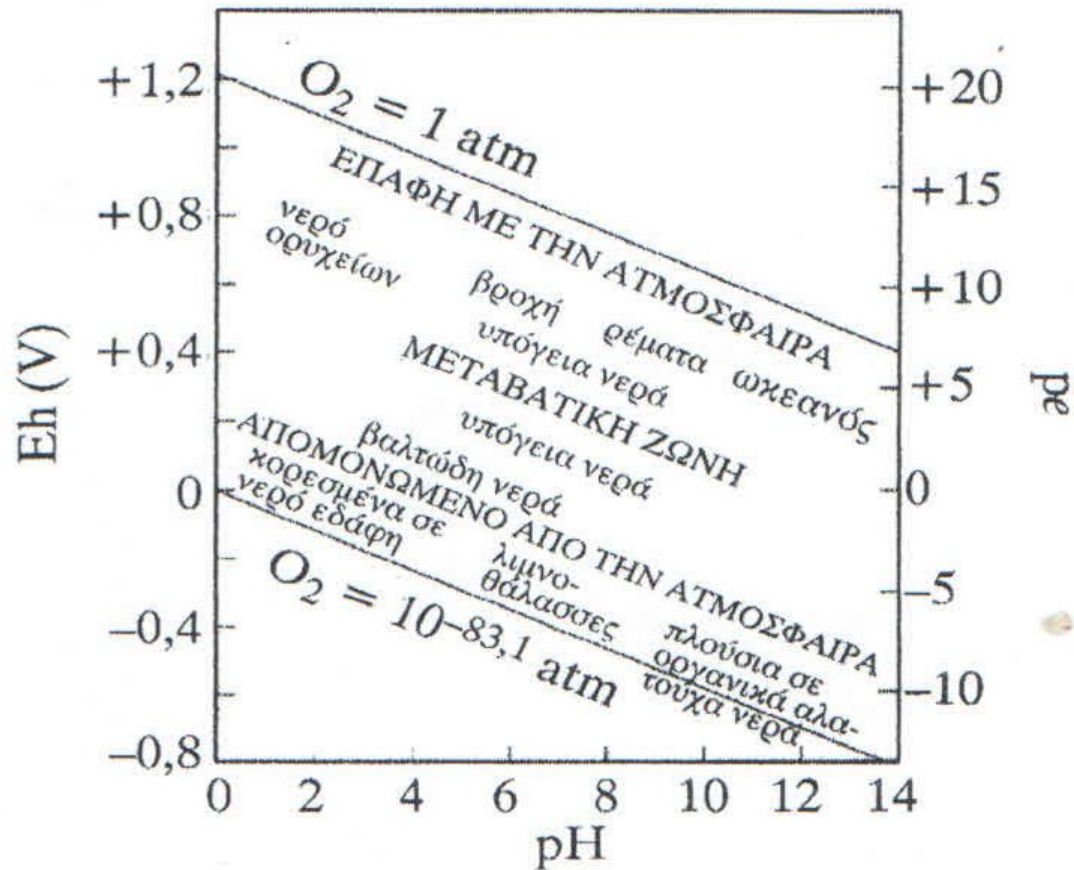
Για $\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$,

$$Eh = 1,23 + 0,0148 \log[1] - 0,0592 \text{pH} = 1,23 - 0,0592 \text{pH}$$

Για $\text{O}_2 = 10^{-83,1} \text{ atm}$,

$$Eh = 1,23 + 0,0148 \log[10^{-83,1}] - 0,0592 \text{pH} = -0,0592 \text{pH}$$

Τα όρια σταθερότητας για τα φυσικά νερά επιφανειακά νερά, ως προς pH και Eh για 25°C



Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας G. NELSON EBY, Μετάφραση Νίκος Λυδάκης
Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη, 2011, Εκδόσεις Κωσταράκη

Διάγραμμα Eh –pH του σιδήρου



$$E_h = E^\circ + \frac{0,0592 \log[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}^+]^8}{8 [\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Οι ενεργότητες νερού και στερεών θεωρούνται ίσες με τη μονάδα.

$$E_h = E^\circ + \frac{0,0592 \log[\text{H}^+]^8}{8}$$

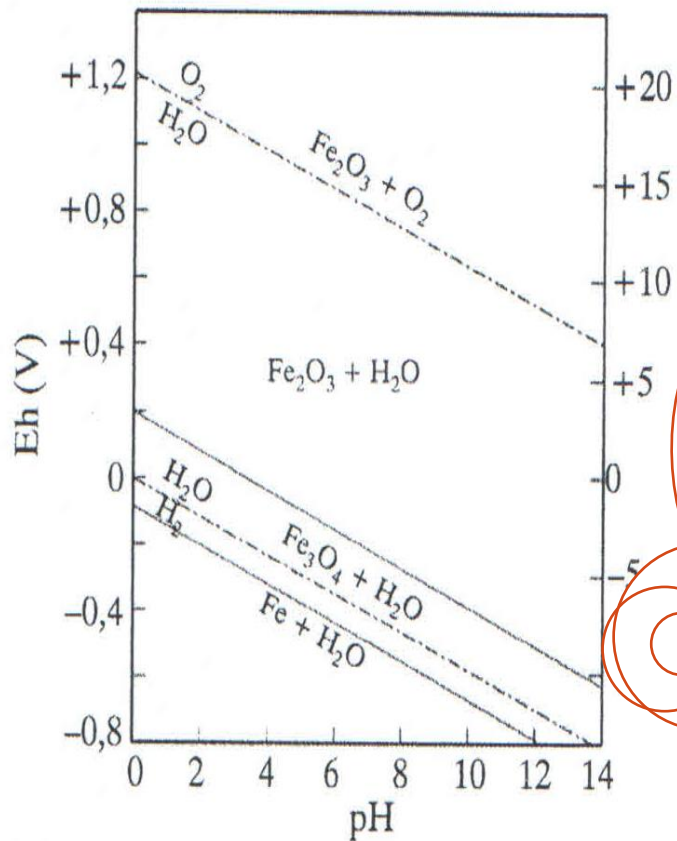
Για την αντίδραση αυτή $\Delta G^\circ_R = 64,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E^\circ = -0,083 \text{ V}$,
άρα $E_h = -0,083 - 0,0592 \text{pH}$

Ημιαντίδραση οξείδωσης:



Για την αντίδραση αυτή $\Delta G^\circ_R = -34,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E^\circ = 0,18 \text{ V}$,
άρα $E_h = 0,18 - 0,0592 \text{pH}$

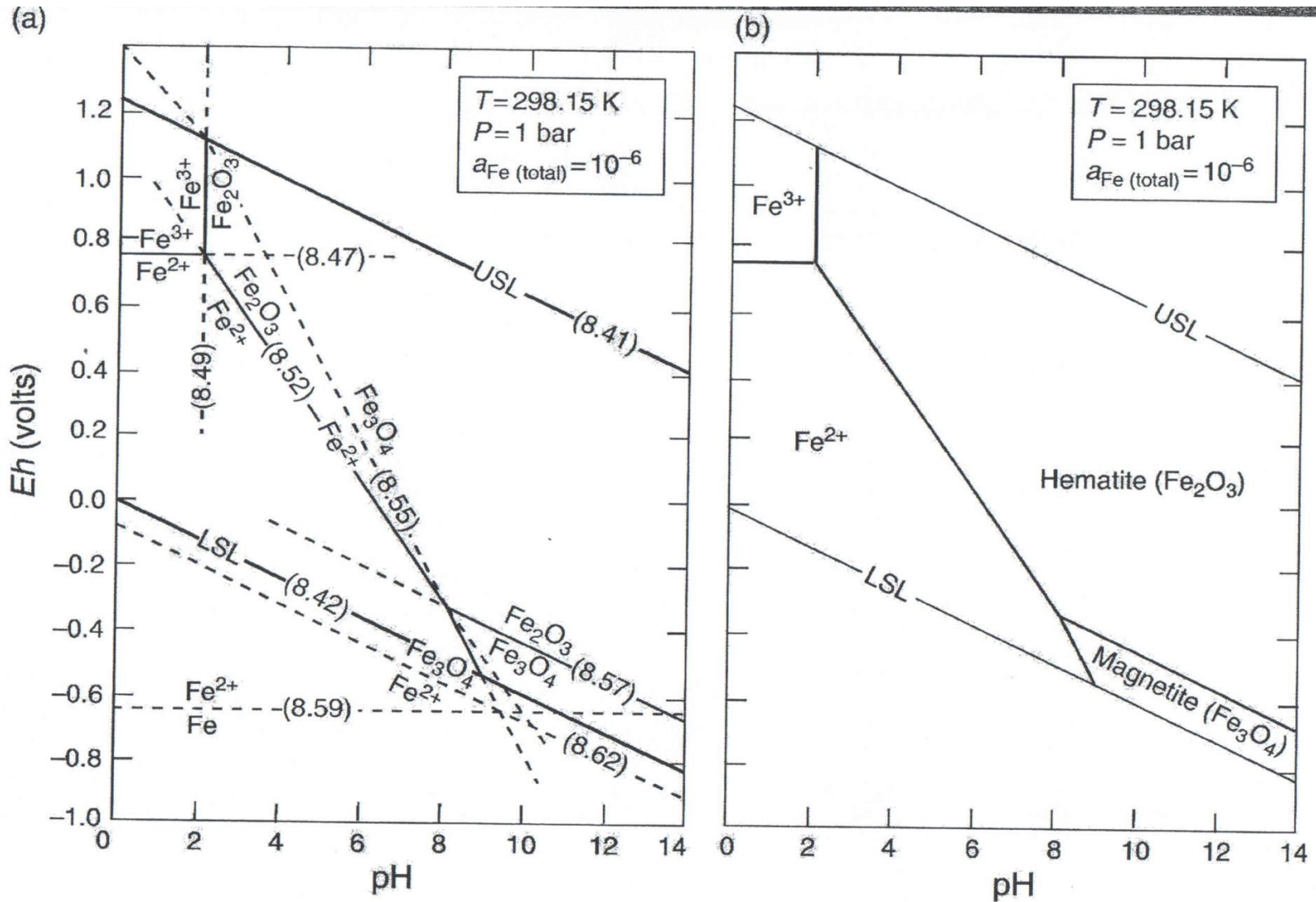
Διάγραμμα Eh – pH για αιματίτη, μαγνητίτη και μεταλλικό σιδήρο



Το όριο ανάμεσα στον μεταλλικό σίδηρο και τον μαγνητίτη, βρίσκεται έξω από το πεδίο σταθερότητας του νερού. Ο μεταλλικός σίδηρος άρα δεν είναι σταθερός σε επιφανειακό περιβάλλον, οξειδώνεται. Τέτοιο προϊόν οξείδωσης είναι η σκουριά.

Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας G. NELSON EBY, Μετάφραση Νίκος Λυδάκης Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη, 2011, Εκδόσεις Κωσταράκη

Διάγραμμα Eh – pH για διάφορα είδη σιδήρου



Introduction to Geochemistry: Principles and Applications, First Edition. Kula C. Misra.
 © 2012 Kula C. Misra. Published 2012 by Blackwell Publishing Ltd.

Συμπλοκοποίηση

- Στα φυσικά νερά είναι πολύ διαδεδομένες οι αντιδράσεις σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων.
- Ο σχηματισμός των συμπλόκων διευκολύνει σε πολλές περιπτώσεις τη διαλυτοποίηση διάφορων κατιόντων.
- Οι σύμπλοκες ενώσεις διευκολύνουν τη μεταφορά ιόντων από την υδατική φάση στα ιζήματα. Αυτό συμβαίνει είτε διότι τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι αδιάλυτα, όπως για παράδειγμα αρκετές χηλικές ενώσεις, είτε γιατί τα σύμπλοκα ροφούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων.
- Σε βιολογικές δράσεις τα παραδείγματα παρουσίας των συμπλόκων είναι πολλά.

Υδατικά σύμπλοκα

- Τα υδατικά σύμπλοκα, είναι ουσίες διαλυτές στο νερό. Αποτελούνται από απλούστερες ουσίες, που είναι δυνατόν να υπάρξουν και ανεξάρτητες σε διάλυμα.

Για παράδειγμα το ενυδατωμένο ιόν Ag^+ , αντιδρά σταδιακά με NH_3 και σχηματίζει το σύμπλοκο $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



$$K_f = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / \{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2\}$$

Η σταθερά ισορροπίας θα λέγεται σταθερά σχηματισμού ή σταθερότητας.

Τα σύμπλοκα, είναι σημαντικά σε μια ισορροπία. Οι ενώσεις των οποίων τα ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα, έχουν αυξημένη διαλυτότητα σε σχέση με αυτή που προβλέπεται από το γινόμενο της διαλυτότητάς τους.

Έστω για παράδειγμα πως θέλουμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα του AgCl (δυσδιάλυτο άλας) σε διάλυμα NH_3 1,0 M

Στο διάλυμα θα λαμβάνουν χώρα δυο ισορροπίες:



Τελικά η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

$$\text{Θα είναι } K_C = K_{sp} K_f = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\cancel{[\text{Ag}^+]}[\text{NH}_3]^2}$$

Από πίνακες όμως γνωρίζουμε και την τιμή του K_{sp}
και την τιμή του K_f άρα

$$K_C = K_{sp} K_f = (1,8 \times 10^{-10})(1,7 \times 10^7) = 3,1 \times 10^{-3}$$



Αρχική	1,0	0	0
Αντιδρούν/παράγονται	-2χ	+χ	+χ
Τελικά στην ισορροπία	1-2χ	χ	χ

$$K_{sp}K_f = 3,1 \times 10^{-3} = \frac{[\text{Cl}^-] [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{\chi^2}{(1,0 - 2\chi)^2}$$

$$\frac{\chi}{1,0 - 2\chi} = 0,056 \quad \text{Άρα } \chi = 0,050$$

Το K_{sp} έχει τιμή $1,8 \times 10^{-10}$ και σύμφωνα με αυτό η διαλυτότητα αν υπήρχε μόνο AgCl και όχι NH_3 θα ήταν $0,014 \times 10^{-8}$ αντί της $0,05$ που είναι τώρα.

Σύμπλοκες Ενώσεις

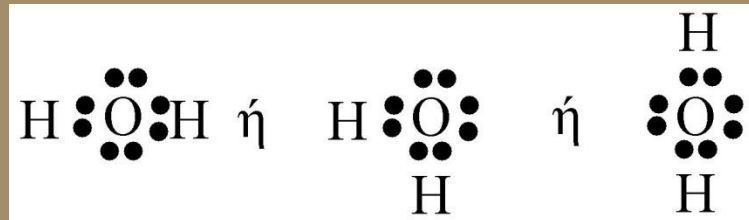
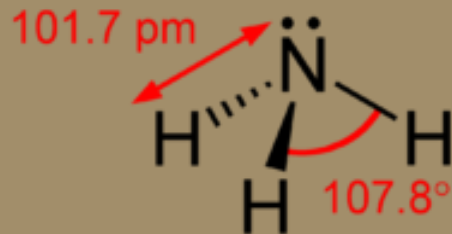
- Σύμπλοκες ενώσεις ή ενώσεις σύνταξης ή ενώσεις ένταξης ή σύμπλοκα, ονομάζουμε ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων, αποτελούμενο από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλοϊόν, ενωμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων.
- Τα ιόντα αυτά ή τα ουδέτερα μόρια λέγονται υποκαταστάτες, και ο αριθμός τους, αριθμός σύνταξης ή ένταξης του μεταλλοϊόντος.

Τα σύμπλοκα είναι δυνατόν να είναι:

- **Κατιονικά** : $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}^{+4}$
- **Ανιονικά** : $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{-4}$
- **Ουδέτερα** : $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Υποκαταστάτες

Για να δράσει μια ουσία σαν υποκαταστάτης θα πρέπει να έχει τουλάχιστον ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, (μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων)

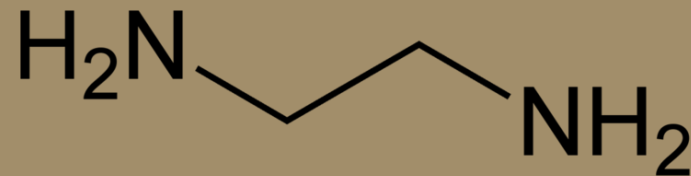
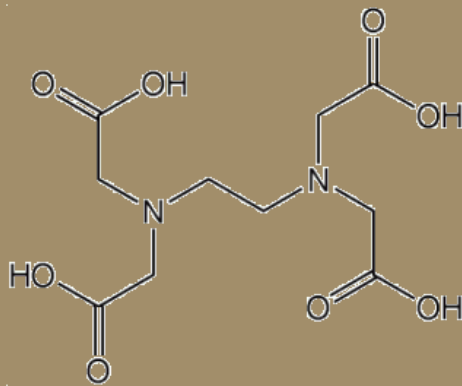


Ο υποκαταστάτης L (βάση κατά Lewis) προσφέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μεταλλοάτομο M^{n+} (οξύ κατά Lewis).

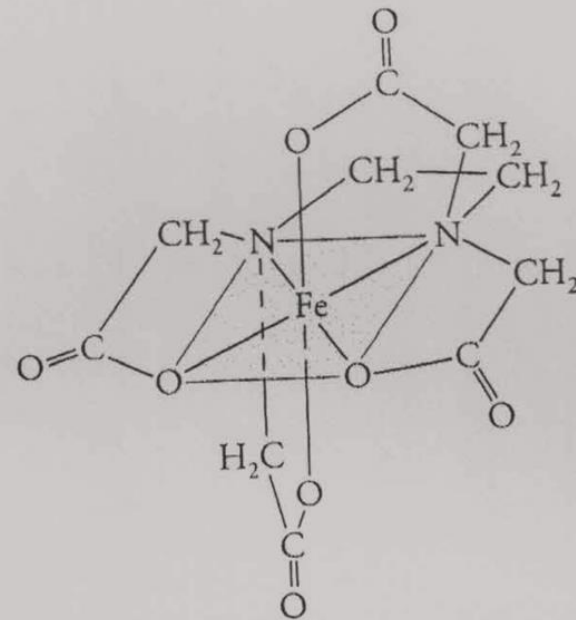
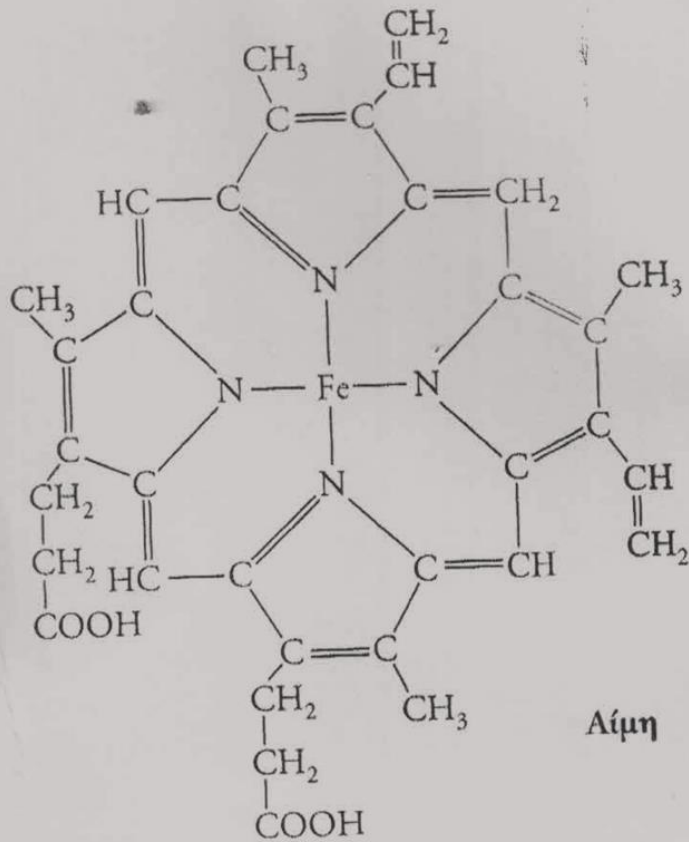
Ο δεσμός που σχηματίζεται ονομάζεται ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός

Μονοδοντικοί - πολυδοντικοί υποκαταστάτες

- **Μονοδοντικοί** ονομάζονται οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό μεταλλοάτομο με ένα δεσμό σύνταξης, (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης π.χ. NH_3).
- **Πολυδοντικοί** όταν καταλαμβάνουν περισσότερες από μια θέση σύνταξης π.χ. EDTA, αιθυλένοδιαμίνη, (en)

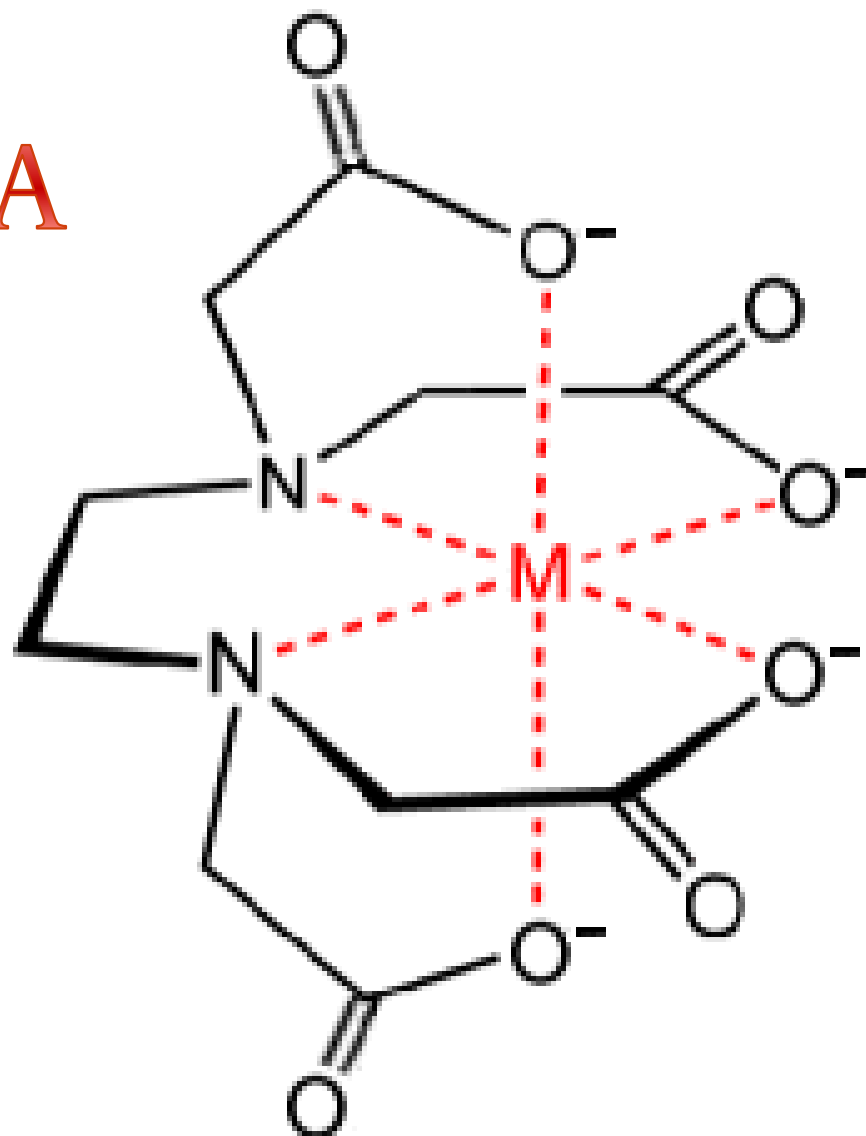


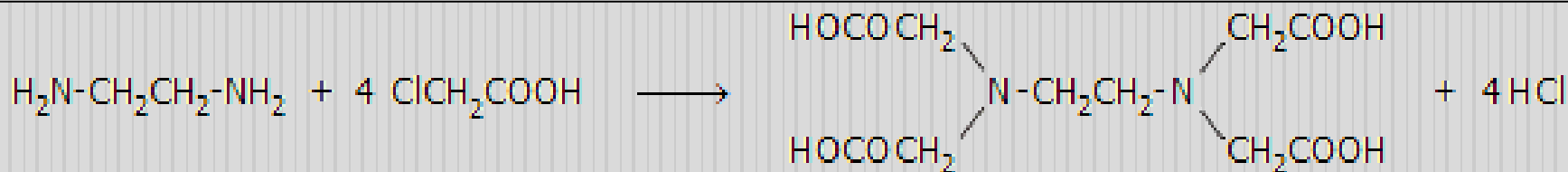
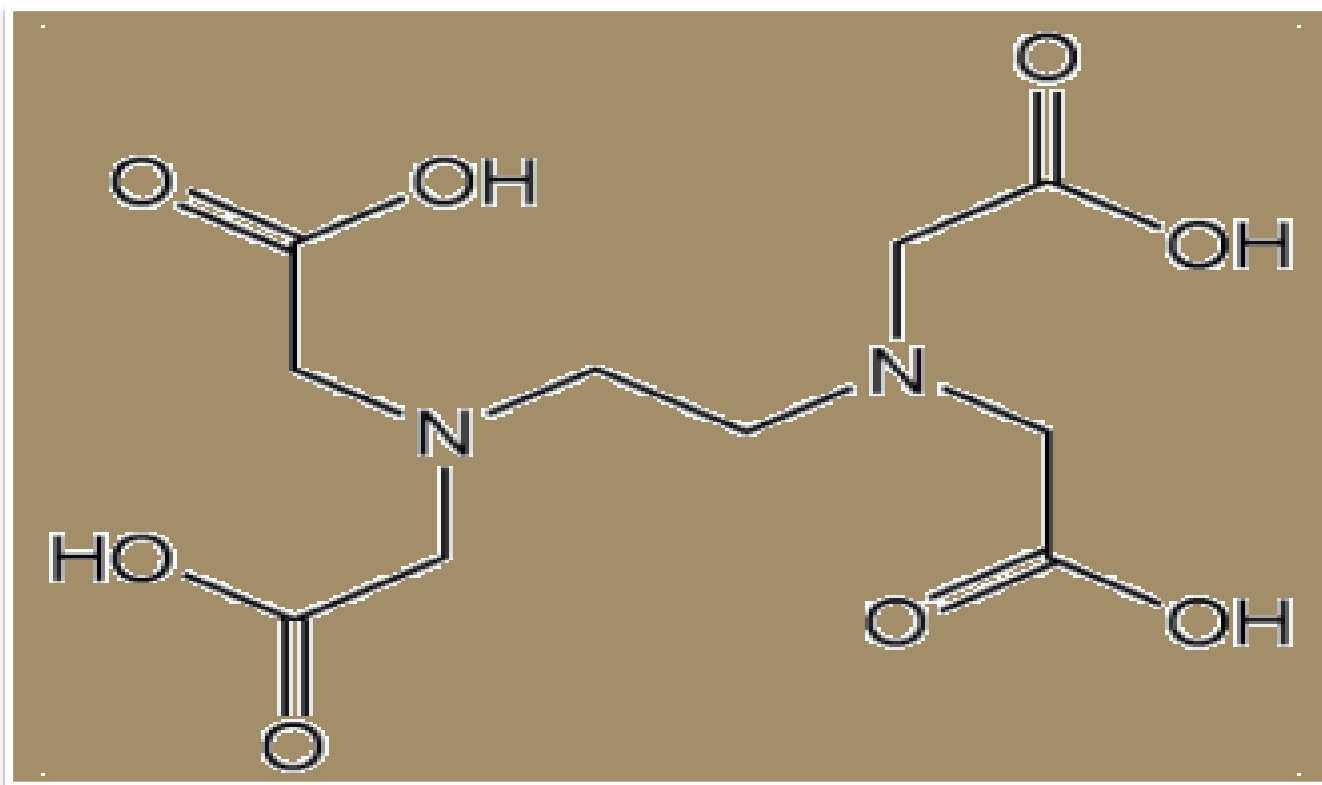
Πολυδοντικοί υποκαταστάτες



ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, EBBING D. DARRELL, GAMMON D. STEVEN, Μετάφραση Κλούρας, 2011, Εκδόσεις Τραυλός

EDTA





Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής Η χημική ένωση του μήνα [Μάρτιος 2009], Χημικά Χρονικά

Χημικό δυναμικό

- Το χημικό δυναμικό ορίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\mu_i = (\Delta G / \Delta n_i)_{T,P}$$

μ_i : αφορά συγκεκριμένο συστατικό του συστήματος.

Δn_i : είναι η μεταβολή των moles του συστατικού στο σύστημα.

Όταν ένα σύστημα είναι σε ισορροπία το μ_i θα είναι το ίδιο σε όλες τις φάσεις.

- Το χημικό δυναμικό για κάποιο συστατικό i εκφράζεται με τη σχέση : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

Όπου μ_i^0 : το δυναμικό σε πρότυπες συνθήκες

Οι πρότυπες συνθήκες για:

- ✓ στερεά διαλύματα
 - ✓ διαλύματα δύο αναμίξιμων συστατικών
 - ✓ για τον διαλύτη στα υδατικά διαλύματα
- είναι το καθαρό συστατικό στην ίδια θερμοκρασία και πίεση**

ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ (ή ΤΑΣΗ ΔΙΑΦΥΓΗΣ όταν αφορά αέρια)

- **Ενεργότητα a_i** ενός συστατικού i , είναι **η δραστική συγκέντρωση αυτού** και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ακόμη και σε περιπτώσεις πολύ αραιών διαλυμάτων.
- **Συνδέεται με τη συγκέντρωση m_i** του συστατικού i , μέσω του **συντελεστή ενεργότητας γ_i** .

$$\gamma_i = a_i / m_i$$

γ_i : ο συντελεστής ενεργότητας

a_i : η ενεργότητα

m_i : η στοιχειομετρική συγκέντρωση

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i$$

Η δρώσα
συγκέντρωση a ,
είναι μικρότερη
της
στοιχειομετρικής
 m

- Σε ιδανικά διαλύματα, η ενεργότητα είναι ίση με τη συγκέντρωση (τη στοιχειομετρική). Τα πολύ αραιά διαλύματα συμπεριφέρονται σαν ιδανικά και για το λόγο αυτό μπορεί να γίνει η πιο πάνω προσέγγιση.
- Στα περισσότερα ωστόσο διαλύματα αυτό δεν ισχύει για το λόγο ότι:
 - υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια.
 - γύρω από τα ιόντα δημιουργείται υδατικό κέλυφος.
- Για τον υπολογισμό της ενεργότητας, το πρώτο βήμα είναι ο υπολογισμός της ιοντικής ισχύος

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2$$
 όπου m_i τα moles/L του ιόντος i και z_i το φορτίο του ιόντος i

Ο υπολογισμός γίνεται με τα μοντέλα

- **Debye-Hückel:** $(\log \gamma_i = (-Az_i^2 \sqrt{I}) / (1 + Ba_i \sqrt{I}))$

όπου a_i η ακτίνα του ένυδρου ιόντος και A, B σταθερές.

Το μοντέλο δεν είναι αποτελεσματικό σε περιπτώσεις χαμηλής ιοντικής ισχύος.

- **Truesdell-Jones:** $\log \gamma_i = (-Az_i^2 \sqrt{I}) / (1 + Ba_i \sqrt{I}) + bI$

όπου a_i και b τιμές προσδιοριζόμενες από πειραματικά δεδομένα και A, B σταθερές κοινές για τις εξισώσεις Debye-Hückel και Truesdell - Jones

Το μοντέλο αυτό είναι εκτεταμένη μορφή του μοντέλου Debye-Hückel

- **Μοντέλο Pitzer**

Πιο αποτελεσματικό για πυκνά αλατούχα διαλύματα

Πίνακας 1: Πυκνότητα νερού, Διηλεκτρική σταθερά, Σταθερές Debye-Hückel για P= 1bar

Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα νερού Kg m ⁻³	Διηλεκτρική σταθερά	Σταθερές Debye-Hückel	
			A	B
0	0,99984	87,8191	0,4912	0,3244
5	0,99977	85,8838	0,4942	0,3254
10	0,99970	83,9785	0,4976	0,3262
15	0,99896	82,1042	0,5012	0,3270
20	0,99821	80,2618	0,5052	0,3279
25	0,99693	78,4520	0,5094	0,3289
30	0,99565	76,6755	0,5138	0,3299
35	0,99394	74,9326	0,5185	0,3310
40	0,99222	73,2238	0,5235	0,3322
45	0,99013	71,5493	0,5287	0,3334
50	0,98803	69,9094	0,5342	0,3347
55	0,98562	68,3043	0,5399	0,3360
60	0,98320	66,7342	0,5459	0,3373

* Η πυκνότητα του νερού από *CRC Handbook of Chemistry and Physics (2000)*.

Στην περίπτωση που οι ακτίνες του ένυδρου ιόντος δίνονται σε angstrom, η τιμή του B μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον Πίνακα 1. Εάν οι ακτίνες δίνονται σε 10⁻¹⁰ m ή σε 10⁻⁸ cm τότε το B πρέπει να πολλαπλασιαστεί αντίστοιχα με 10⁻¹⁰ ή 10⁻⁸.

Πίνακας 2: Παράμετροι των εξισώσεων Debye-Hückel και Truesdell-Jones για Πίεση 1 ατμόσφαιρα

Ιόν	Debye-Hückel		Truesdell-Jones
	a_i (Å)	a_i (Å)	b (L mol ⁻¹)
H ⁺	9,0	4,78	0,24
Na ⁺	4,0	4,32	0,06
K ⁺	3,0	3,71	0,01
Mg ²⁺	8,0	5,46	0,22
Ca ²⁺	6,0	4,86	0,15
Sr ²⁺	5,0	5,48	0,11
Ba ²⁺	5,0	4,55	0,09
Mn ²⁺	6,0	7,04	0,22
Fe ²⁺	6,0	5,08	0,16
Co ²⁺	6,0	6,17	0,22
Ni ²⁺	6,0	5,51	0,22
Zn ²⁺	6,0	4,87	0,24
Cd ²⁺	5,0	5,80	0,10
Pb ²⁺	4,5	4,80	0,01
Al ³⁺	9,0	6,65	0,19
OH ⁻	3,5	10,65	0,21
F ⁻	3,5	3,46	0,08
Cl ⁻	3,0	3,71	0,01
HCO ₃ ⁻	4,0	5,4	0
CO ₃ ²⁻	4,5	5,4	0
SO ₄ ²⁻	4,0	5,31	-0,07

* Οι ακτίνες Debye-Hückel από Kielland (1937). Οι παράμετροι Truesdell-Jones από Truesdell and Jones (1974) και Parkhurst (1990).

Κάθε φορά επιλέγουμε για το σύστημα που μελετάμε το κατάλληλο μοντέλο, ανάλογα με την περιοχή ιοντικής ισχύος .

Μοντέλο	Ιοντική ισχύς (mol / L)
Debye-Hückel	0-0,1
Davies	0-0,6
Truesdell-Jones	0-2
Αλληλεπίδρασης ειδικών ιόντων	0-4
Pitzer	0-6

Δεδομένα από : “Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας”, G. NELSON EBY, Μετάφραση Νίκος Λυδάκης Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2012

Τρόπος υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας για ενώσεις οι οποίες δεν είναι φορτισμένες.

Δύο από τα αρκετά μοντέλα τα οποία υπάρχουν για τον υπολογισμό της ενεργότητας των μη φορτισμένων ενώσεων, είναι τα εξής:

- Μοντέλο Plummer και Mackenzie (1974):

$$\gamma = 10^{0,1I}$$

όπου I η ιοντική ισχύς

- Εμπειρική εξίσωση Setchenow (1982):

$$\log \gamma_i = K_i I,$$

όπου K_i , σταθερά της οποίας η τιμή κυμαίνεται από 0,02 έως και 0,23 στους 25°C

Ανάλογα με το είδος των αφόρτιστων ουσιών, ποικίλουν οι τιμές οι οποίες προκύπτουν από την εξίσωση Setchenow

- Για υδάτινα οικοσυστήματα σαν τα ποτάμια και τις λίμνες, (αραιά δηλαδή), στα οποία η ιοντική ισχύς κυμαίνεται γύρω στο 2×10^{-3} , καθώς και για υφάλμυρα νερά που η ιοντική ισχύς τους είναι της τάξης 2×10^{-2} και οι δύο εξισώσεις, δίνουν συντελεστές ενεργότητας γύρω στο 1.

- Το θαλασσινό νερό έχει περίπου 0,7 τιμή ιοντικής ισχύος και σύμφωνα με το μοντέλο Plummer και Mackenzie ο συντελεστής ενεργότητάς του έχει τιμή 1,17.

Ενεργότητα νερού

- Σε άπειρη αραιώση η ενεργότητα του νερού, είναι 1.
- Για πιο πυκνά διαλύματα, σαν το θαλασσινό νερό, η ενεργότητα είναι λίγο πιο μικρή από 1.

Στις περισσότερες περιπτώσεις μπορούμε να υπολογίζουμε ίση με 1 την ενεργότητα του νερού, γιατί έχουμε αραιά διαλύματα

Νόμος Henry

Στα διαλύματα περιγράφει την ενεργότητα ενός διαλυμένου συστατικού συναρτήσει της συγκέντρωσης:

$$a_i = h_i \cdot X_i$$

- ✓ a_i : η ενεργότητα του συστατικού i
- ✓ h_i : η σταθερά αναλογίας του νόμου του Henry
- ✓ X_i : η συγκέντρωση του συστατικού i

Η σταθερά του νόμου του Henry εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Νόμος Henry

- Στα αέρια συνδέει την τάση διαφυγής τους, με την ενεργότητα που έχουν στο διάλυμα.
- Σε $P_{ολ}=1\text{bar}$ ή μικρότερη και $T = T_{\text{επιφάνειας θάλασσας}}$ τα αέρια τείνουν να υπακούσουν στο νόμο των ιδανικών αερίων, άρα η τάση διαφυγής του αερίου ισούται με τη μερική τους πίεση και ο νόμος του Henry γράφεται

$$C_i = K_H \cdot P_i$$

C_i : η συγκέντρωση αερίου στο διάλυμα

K_H : η Ct Henry $\text{mol L}^{-1}\text{bar}^{-1}$

P_i : η μερική πίεση του αερίου i στο διάλυμα

Η σταθερά του νόμου του Henry εξαρτάται από τη θερμοκρασία

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας G. NELSON EBY,
Μετάφραση Νίκος Λυδάκης Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη

1. Με δεδομένη την ακόλουθη χημική σύσταση του νερού ενός ποταμού, υπολογίστε τον συντελεστή ενεργότητας του Ca^{2+} στους 25°C , χρησιμοποιώντας και το μοντέλο Debye-Hückel και το μοντέλο Truesdell-Jones

Χημική Σύσταση νερού ποταμού mg/L

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^{-1}	SO_4^{2-}	HCO_3	SiO_2
mg/L	14,7	3,7	7,2	1,4	8,3	11,5	53	10,4
MW ή FW g/mol	40,078	24,305	22,990	39,098	35,453	96,063	61,020	60,084

Χημική Σύσταση νερού ποταμού mg/L

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
mg/L	14,7	3,7	7,2	1,4	8,3	11,5	53	10,4
MW ή FW g/mol	40,078	24,305	22,990	39,098	35,453	96,063	61,020	60,084
mol/L	3,67x10 ⁻⁴	1,52x10 ⁻⁴	3,13x10 ⁻⁴	0,36x10 ⁻⁴	2,34x10 ⁻⁴	1,20x10 ⁻⁴	8,69x10 ⁻⁴	1,73x10 ⁻⁴

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2 = 0,5 \times 10^{-4} [3,67 \times (2)^2 + 1,52 \times (2)^2 + 3,13 \times (1)^2 + 0,36 \times (1)^2 + 2,34 \times (1)^2 + 1,20 \times (2)^2 + 8,69 \times (1)^2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol φορτίου / L}$$

$$\text{Debye-Hückel: } \log \gamma_i = - A z_i^2 \sqrt{I} / [I + B a_i \sqrt{I}] = - (0,5094)(2)^2 \sqrt{(2 \times 10^{-3})} / [1 + (0,3289)(6,0) \sqrt{(2 \times 10^{-3})}] = -0,084 \text{ και } \gamma_i = 0,82$$

$$\text{Truesdell-Jones: } \log \gamma_i = \{- A z_i^2 \sqrt{I} / [I + B a_i \sqrt{I}]\} + b I = \{- (0,5094)(2)^2 \sqrt{(2 \times 10^{-3})} / [1 + (0,3289)(4,86) \sqrt{(2 \times 10^{-3})}]\} + (0,15)(2 \times 10^{-3}) = -0,085 \text{ και } \gamma_i = 0,82$$

2. Να υπολογιστεί η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό στους 20°C αν είναι γνωστό πως στην επιφάνεια της θάλασσας, ($P_{\text{atm}}=1\text{bar}$) η μερική πίεση του οξυγόνου είναι 0,21 bar και η σταθερά του νόμου του Henry για αυτό είναι $1,38 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Να μετατραπεί η έκφραση της συγκέντρωσης που θα προκύψει σε ppm

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$[\text{O}_2]_{(\text{aq})} = K_{\text{H}} \cdot P_{\text{O}_2} = (1,38 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}) \cdot (0,21 \text{ bar}) = 2,90 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$$

Μετατροπή σε ppm

$$(2,90 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}) (32 \text{ g O}_2 \text{ mol}^{-1}) = 9,28 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 9,28 \text{ mg L}^{-1} = 9,28 \text{ ppm}$$

Αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας

Όλα τα διαλύματα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα.

Στα διαλύματα δεν ανιχνεύεται
περίσσεια είτε θετικού, είτε
αρνητικού φορτίου

**Άθροισμα θετικών φορτίων =
Άθροισμα αρνητικών φορτίων**

Εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας

- Για την ορθή γραφή της αρχής ηλεκτρικής ουδετερότητας, απαραίτητες προϋποθέσεις είναι:
 1. Η γνώση όλων των ιόντων που υφίστανται στην κατάσταση ισορροπίας στο διάλυμα.
 2. Η γνώση του ηλεκτρικού φορτίου του κάθε ιόντος.

Γελικά με βάση τα παραπάνω γράφουμε εξίσωση της οποίας το πρώτο σκέλος περιλαμβάνει το άθροισμα των ολικών συγκεντρώσεων των θετικών φορτίων και το δεύτερο το άθροισμα των ολικών συγκεντρώσεων των αρνητικών φορτίων.

Γενικός κανόνας είναι ότι:

- Κάθε mole κατιόντος B^{y+} δίνει στο διάλυμα y moles στοιχειωδών φορτίων, άρα η συγκέντρωση θετικών φορτίων στο διάλυμα λόγω αυτών, θα είναι $y[B^{y+}]$.
- Κατά ανάλογο τρόπο κάθε mole ανιόντος A^{z-} δίνει στο διάλυμα z moles στοιχειωδών φορτίων, άρα η συγκέντρωση αρνητικών φορτίων στο διάλυμα λόγω αυτών, θα είναι $z[A^{z-}]$.
- $y_1[B_1^{y_1+}] + y_2[B_2^{y_2+}] + y_3[B_3^{y_3+}] + y_4[B_4^{y_4+}] + \dots = z_1[A_1^{z_1-}] + z_2[A_2^{z_2-}] + z_3[A_3^{z_3-}] + z_4[A_4^{z_4-}] + \dots$

Αρχή ισοστάθμισης μάζας

Στις συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις, τα άτομα ούτε δημιουργούνται ούτε καταστρέφονται, άρα ο αριθμός τους διατηρείται σταθερός.

Για τη γραφή της εξίσωσης της αρχής ισοστάθμισης μάζας πρέπει να γνωρίζουμε ότι:

Για κάθε στοιχείο, ισχύει ότι η ολική συγκέντρωσή του στο διάλυμα, θα ισούται με το άθροισμα των μοριακών συγκεντρώσεων όλων των σωματιδίων του διαλύματος, που το περιέχουν. Η συγκέντρωση κάθε σωματιδίου που περιέχει το συγκεκριμένο στοιχείο, πολλαπλασιάζεται με συντελεστή ίσο με τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου σε αυτό.

Για να γράψουμε τις εξισώσεις ισοστάθμισης μάζας, χρειάζεται να γράψουμε και όλες τις εξισώσεις ισορροπίας που αποκαθίστανται στο διάλυμα:

❖ <http://www.calstatela.edu/sites/default/files/dept/chem/06winter/201/pdf/lecture-8b.pdf>

❖ <http://alpha.chem.umb.edu/chemistry/ch311/week3.pdf>

❖ Μ. Τιμόθεος–Ποταμιάς , Α. Κ. Καλοκαιρινός <https://eclass.uoa.gr/>

1. Γράψτε την εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας για διάλυμα HI

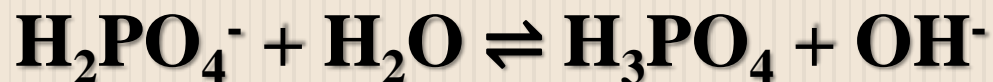
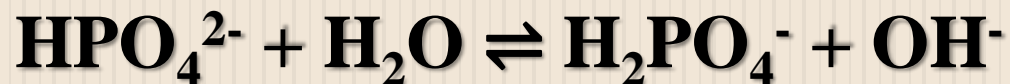


Η ολική συγκέντρωση θετικών ιόντων, οφείλεται στα θετικά φορτία H^+ , που προέρχονται από τον πλήρη ιοντισμό του HI και τον ασθενή ιοντισμό του H_2O . Η ολική συγκέντρωση αρνητικών ιόντων, οφείλεται στα ιόντα I^- που προέρχονται από τον πλήρη ιοντισμό του HI και στα OH^- που προέρχονται από τον ασθενή ιοντισμό του H_2O .

Άρα τελικά



2. Γράψτε την εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας για διάλυμα Na_2HPO_4



Άρα



3. Γράψτε την εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας για διάλυμα H_2SO_4



Άρα

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

4. Γράψτε την εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας για διάλυμα H_3PO_4



Άρα

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

5. Να γράψετε τις εξισώσεις ισοστάθμισης μάζας για υδατικό διάλυμα Na_2S , ολικής συγκέντρωσης $C = 0,010 \text{ M}$.



Για το Na η αρχή ισοστάθμισης μάζας θα είναι:

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 0,010 \text{ M} = 0,020 \text{ M}$$

Για το S η αρχή ισοστάθμισης μάζας θα είναι:

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0,010 \text{ M}$$

Βιβλιογραφία

- Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3^η /2015, James Girard, ISBN: 9789605830618 Τύπος: Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ
- ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, 1997, Θεμιστοκλή Αθ. Κουϊμτζή, Καθηγητή Α.Π.Θ., Εκδόσεις ΖΗΤΗ
- Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας, Έκδοση 1^η /2011, G. NELSON EBY, Εκδόσεις Σπυρίδων Κωσταράκης, ISBN: 978-960-99858-6-4
- Εισαγωγή στη Γεωχημεία, Αρχές και Εφαρμογές Kula C. Misra, Επιστημονική Επιμέλεια Αριάδνη Αργυράκη & Χριστίνα Στουραϊτη, Εκδόσεις: Πεδίο
- <http://oregonstate.edu/instruct/ch390/lessons/Lesson%208.pdf>
- <https://courses.chemeng.ntua.gr/download/662>
- Chemistry For Changing Times, John W. Hill, Doris K. Kolb, Eighth Edition
- Χημεία Περιβάλλοντος, Θ. Κουίμτζη, Κ. Φυτιανού, Κ. Σαμαρά – Κωνσταντίνου, Θεσσαλονίκη, 1998
- Chemistry For Changing Times, John W. Hill, Doris K. Kolb, Eighth Edition
- <https://chem.libretexts.org>
- <https://www.britannica.com/science/>
- www.wikipedia.gr
- <http://www.chemistry.wustl.edu/>
- <https://slideplayer.com/slide/5879392/>