



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

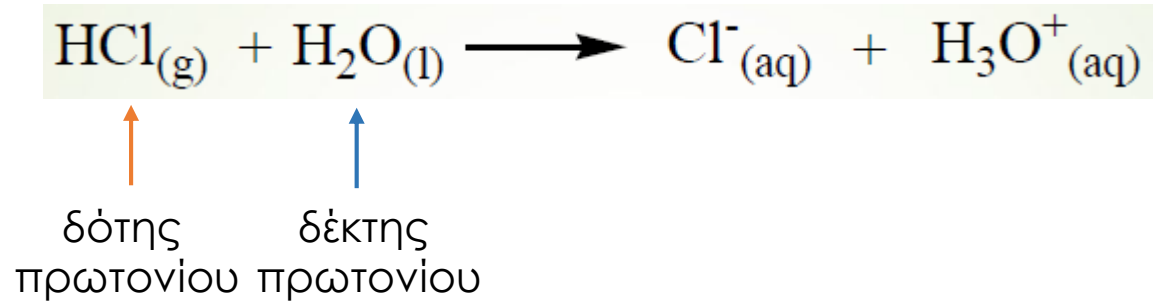


Επίκ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

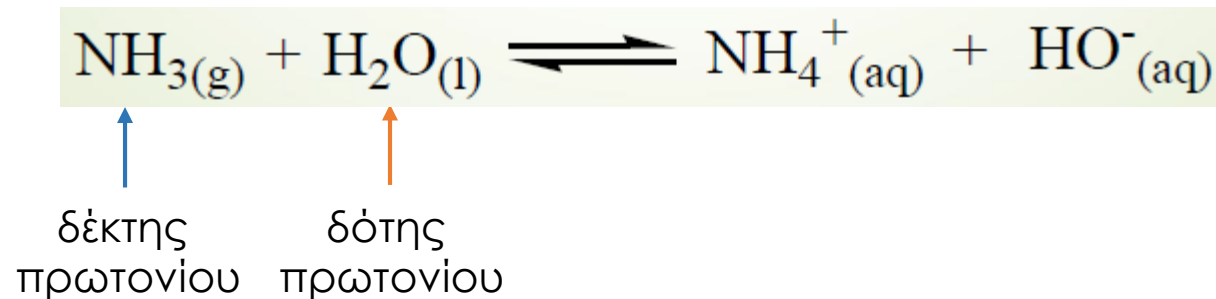
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 28210 06121, astefanakis@enveng.tuc.gr

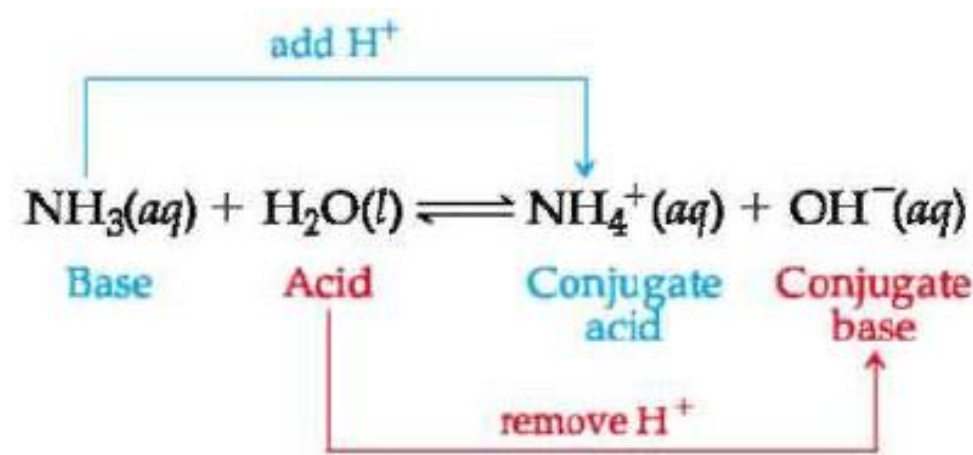
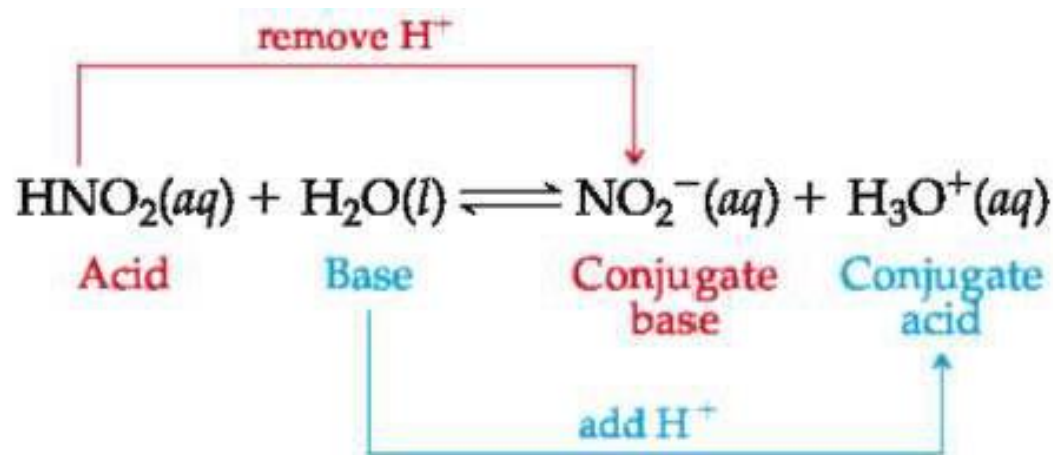
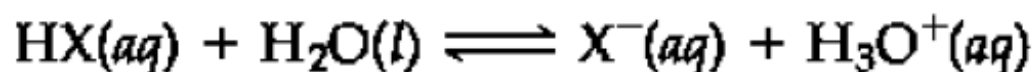
Οξέα είναι οι χημικές ουσίες (ουδέτερα μόρια ή ιόντα) τα οποία δρουν ως **δότες πρωτονίων**



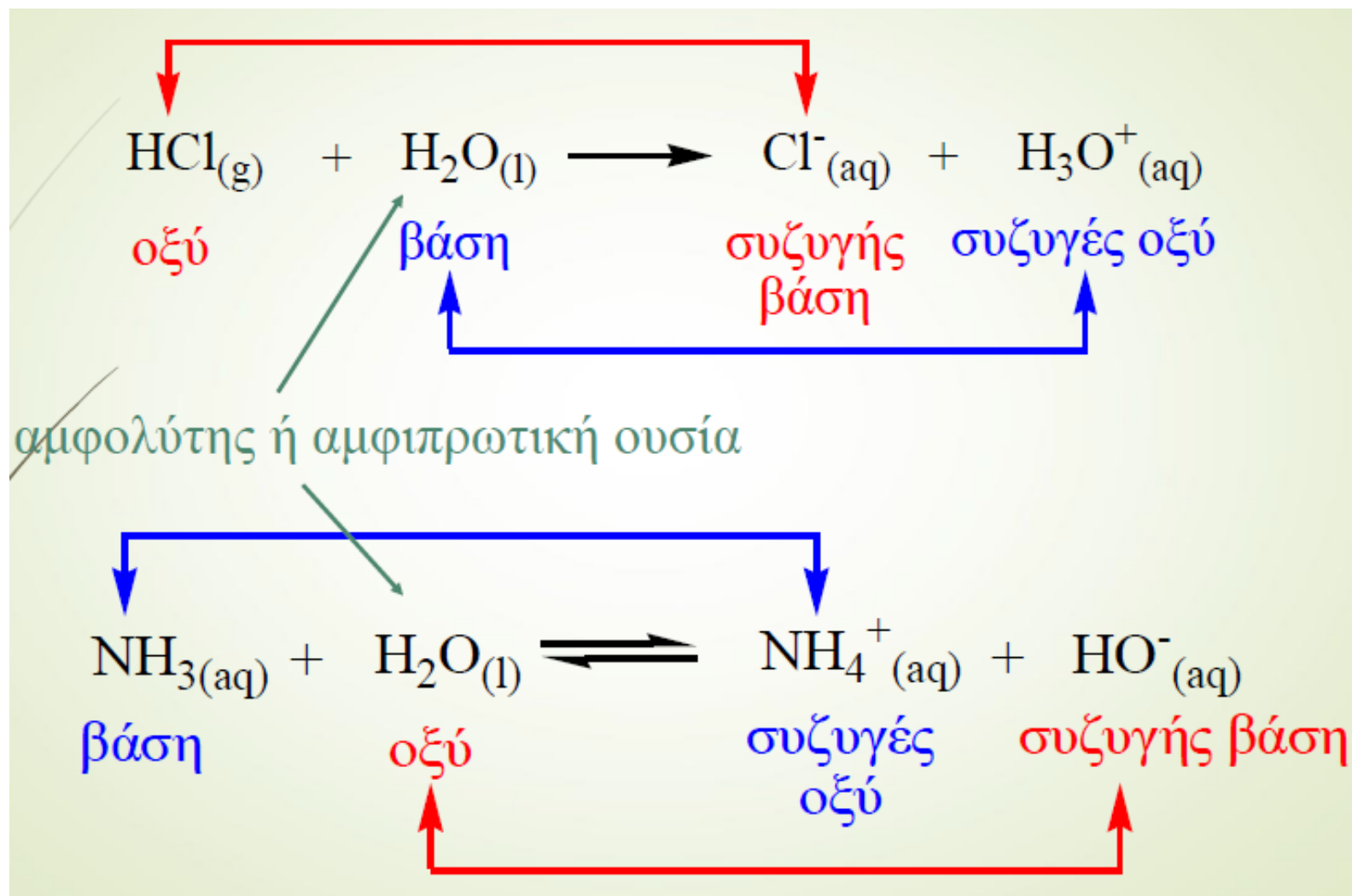
Βάσεις είναι οι χημικές ουσίες (ουδέτερα μόρια ή ιόντα) οι οποίες δρουν ως **δέκτες πρωτονίων**.



όταν ένα οξύ και μια βάση αντιδρούν μεταξύ τους, το οξύ σχηματίζει τη συζυγή βάση του και η βάση σχηματίζει το συζυγές της οξύ ανταλλάσσοντας ένα πρωτόνιο (το H^+)

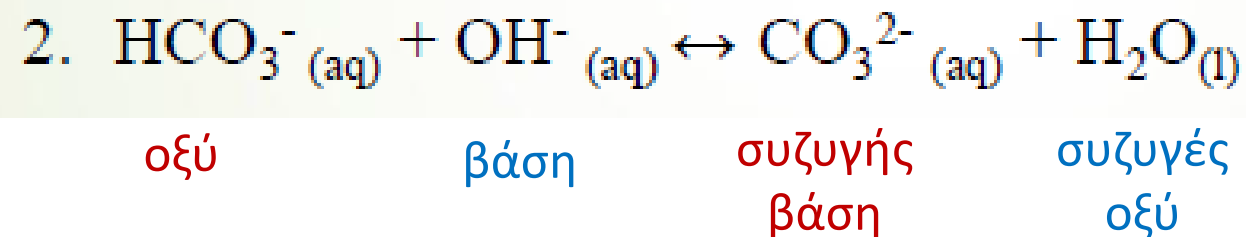
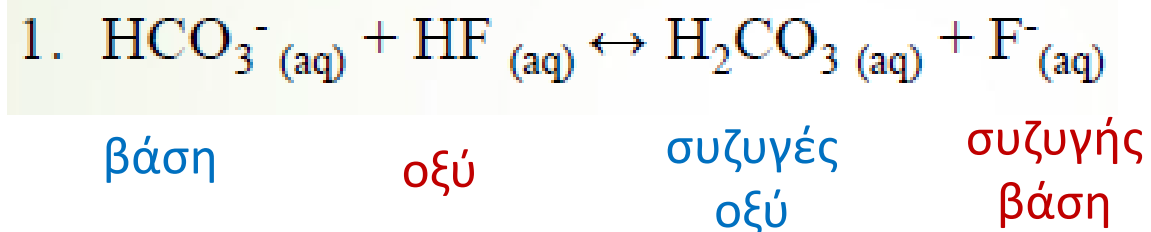


ΣΥΖΥΓΗ ΖΕΥΓΗ ΟΞΕΩΝ ΒΑΣΕΩΝ



Άσκηση

Στις ακόλουθες εξισώσεις, αναγνωρίστε τα χημικά είδη που είναι οξέα ή βάσεις και δώστε τα συζυγή τους ζεύγη:



BRØNSTED LOWRY VS ARRHENIUS

Θεωρία Arrhenius	Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης H^+ Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης OH^-
Θεωρία Brønsted - Lowry	Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια

Η θεωρία των Brønsted Lowry είναι πιο διευρυμένη:

- Βάση μπορεί να είναι κάθε χημικό είδος που δέχεται πρωτόνια, το HO^- είναι ένα μόνο παράδειγμα βάσης.
- Οξέα & βάσεις μπορούν να είναι ιόντα αλλά και μοριακές ενώσεις.
- Οι αντιδράσεις οξέων - βάσεων δεν περιορίζονται στα υδατικά διαλύματα
- Κάποια χημικά είδη μπορούν να δρουν είτε ως οξέα είτε ως βάσεις (αμφιπρωτικός χαρακτήρας)

Αυτοδιάσταση του νερού $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Τα ιόντα υδροξωνίου και υδροξυλίου σχηματίζονται εξαιτίας της αντίδρασης αυτοδιάστασης του νερού $\rightarrow$ αντίδραση οξέος-βάσης ανάμεσα σε ένα μόριο νερού που δρα σαν οξύ με ένα άλλο μόριο νερού που δρα σαν βάση (κατά Brønsted-Lowry)

Κατάσταση ισορροπίας

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

$\left. \begin{array}{l} \\ \{ \text{H}_2\text{O} \} = 1, \end{array} \right\}$

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

K_w : σταθερά ιοντισμού ή
γινόμενο ιόντων νερού

Ομοίως, στο καθαρό νερό (πολύ αραιό διάλυμα) ισχύει $\gamma_{\text{OH}^-} = 1$



Κατάσταση ισορροπίας

Ομοίως, στο καθαρό νερό (πολύ αραιό διάλυμα) ισχύει $\gamma_{\text{OH}} = 1$
Άρα, στους 25°C και για πολύ καθαρό νερό (μηδενική ιοντική ισχύς I):

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

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \frac{\{\Gamma\}^\gamma \{\Delta\}^\delta}{\{\text{A}\}^\alpha \{\text{B}\}^\beta} \quad \text{ή} \quad \Delta G^o = -RT \ln K_W \quad \text{ή} \quad \ln K_W = \frac{\Delta G^o}{-RT}$$

$$\ln K_W = \frac{19,09 \text{ Kcal/mol}}{-(1,987 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol/}^\circ\text{K}) \cdot 298^\circ\text{K}} \quad \text{ή} \quad K_W = 9,96 \times 10^{-15}$$

$$K_W = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \text{στοις } 25^\circ\text{C}$$

Αυτοδιάσταση του νερού $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Κατάσταση ισορροπίας

Άρα, στους 25°C και για πολύ καθαρό νερό (μηδενική ιοντική ισχύς I):

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

Λαμβάνοντας υπόψη ότι για κάθε μόριο καθαρού νερού που διίσταται παράγονται ένα ιόν υδρογόνου και ένα ιόν υδροξυλίου → οι συγκεντρώσεις των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου είναι **ίσες**.

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$$

Αυτή η σχέση αποτελεί ένα **ισοζύγιο ηλεκτρικών φορτίων**, και ισχύει για το σύνολο των ιόντων H^+ και HO^- που υπάρχουν στο διάλυμα - σε όλα τα υδατικά διαλύματα

Αυτοδιάσταση του νερού $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C :	$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{W}} = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} = [\text{OH}^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} > [\text{OH}^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} < [\text{OH}^-]$

Η σταθερά ισορροπίας για ένα **οξύ** (K_{a}) αναφέρεται στην αντίδραση στην οποία το οξύ **προσδίδει** ένα πρωτόνιο σε ένα μόριο νερού.

Η σταθερά ισορροπίας για μία **βάση** (K_{b}) αναφέρεται στην αντίδραση στην οποία η βάση **προσλαμβάνει** ένα πρωτόνιο από ένα μόριο νερού.

Σύγκριση της ισχύος οξέων και βάσεων:

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

$$\text{p}K_{\text{b}} = -\log K_{\text{b}}$$

Μια σημαντική εξίσωση μεταξύ συζυγών βάσεων και οξέων:

$$K_a K_b = \{H^+\} \{OH^-\}$$

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τη μία σταθερά, αν είναι γνωστή η άλλη.

Σταθερά ιονισμού ύδατος σε 25°C $K_w = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14}$

ή $\log K_w = \log \{H^+\} + \log \{OH^-\} = -14$

ή

$pH + pOH = pK_w = 14$

1) $\{H^+\} = \{OH^-\} \rightarrow pH = 7$ ουδέτερο διάλυμα

2) $\{H^+\} > \{OH^-\} \rightarrow pH < 7$ όξινο διάλυμα

3) $\{H^+\} < \{OH^-\} \rightarrow pH > 7$ αλκαλικό διάλυμα

$pH = -\log [H_3O^+]$

$pOH = -\log [OH^-]$

pH: ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα

Το K_w είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, άρα το pH ενός ουδέτερου διαλύματος ακολουθεί τη μεταβολή του K_w .

°C	pK _w	pH ουδέτερου διαλύματος
0	14,93	7,47
15	14,35	7,18
20	14,17	7,08
25	14,00	7,00
30	13,83	6,92
40	13,53	6,76

Τιμές pH καθημερινών ουσιών

	Τιμές pH	Παραδείγματα
ΟΞΙΝΟ  ΟΥΔΕΤΕΡΟ  ΑΛΚΑΛΙΚΟ	pH=0	Οξύ μπαταρίας
	pH=1	Θεικό οξύ
	pH=2	Χυμός λεμονιού, Ξύδι
	pH=3	Χυμός πορτοκαλιού, σόδα
	pH=4	Όξινη βροχή (4,2 - 4,4) Όξινη λίμνη (4,5)
	pH=5	Μπανάνες (5,0 - 5,3) Βροχή-καθάρη (5,6)
	pH=6	Υγιής λίμνη (6,5) Γάλα (6,5 - 6,8)
	pH=7	Καθαρό νερό
	pH=8	Θαλασσινό νερό, σιγά
	pH=9	Μαγειρική σόδα
	pH=10	Γάλα μαγνησίας
	pH=11	Αμμωνία
	pH=12	Σαπουνιωτό νερό
	pH=13	Χλωρίνη
	pH=14	Υγρό ξηρό καθαριστικό

Διάλυμα	pH
	0
ΓΑΣΤΡΙΚΟ ΥΓΡΟ	1,5
ΧΥΜΟΣ ΛΕΜΟΝΙΟΥ	2,4
COCA-COLA	2,5
ΞΥΔΙ	2,9
ΧΥΜΟΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ	3
ΜΠΥΡΑ	4,5
ΚΑΦΕΣ	5,0
ΤΣΑΙ	5,5
ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ	< 5,6
ΓΑΛΑ	6,5
ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ	7,0
ΣΑΛΙΟ	6,5-7,4
ΑΙΜΑ	7,35 - 7,45
ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ	8,0
ΣΑΠΟΥΝΙ	9,0 - 10,0
ΑΜΜΩΝΙΑ ΕΜΠΟΡΙΟΥ	11,5
ΧΛΩΡΙΝΗ	12
	14

Άσκηση

1) Να υπολογίσετε το pH των παρακάτω υδατικών διαλυμάτων στα οποία ισχύει:

i. $[\text{HO}^-] = 0,01 \text{ M}$

ii. $[\text{HO}^-] = 1,8 \times 10^{-9} \text{ M}$

iii. $[\text{H}^+] = 100 \times [\text{HO}^-]$

2) Ένα αναψυκτικό με ανθρακικό έχει $\text{pH} = 3,76$. Πόση είναι η $[\text{H}^+]$;

Μέτρηση του pH

- Πεχάμετρα



Δείκτες οξέων – βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

Οι δείκτες είναι συνήθως **ασθενή οργανικά οξέα** ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Ο ιοντισμός του δείκτη μπορεί να παρασταθεί με τη χημική εξίσωση



Ισχύει: $K_{\text{aH}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+1}] \cdot [\Delta^{-1}]}{[\text{H}\Delta]}$

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών.

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται:

- 1) Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος.
- 2) Για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο.

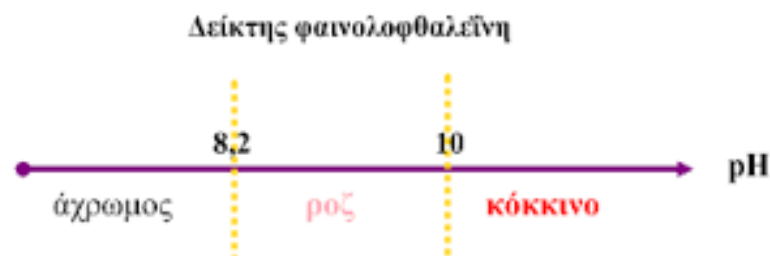
Μέτρηση του pH

	pH range for color change							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Methyl violet	Yellow		Violet					
Thymol blue	Red		Yellow		Yellow		Blue	
Methyl orange		Red		Yellow				
Methyl red			Red		Yellow			
Bromthymol blue				Yellow		Blue		
Phenolphthalein					Colorless		Pink	
Alizarin yellow R						Yellow		Red



ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 Κυριότεροι δείκτες και περιοχή pH αλλαγής χρώματος

Όνομα δείκτη	Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος												
	0	2	4	6	8	10	12						
Ιώδες μεθυλίου	κίτρινο			ιώδες									
Κυανό θυμόλης (όξινη περιοχή)	κόκκινο			κίτρινο									
Κυανό βρωμοφαινόλης	κίτρινο			μπλε									
Πορτοκαλί μεθυλίου	κόκκινο			κίτρινο									
Βρωμοκρεζόλη	κίτρινο			μπλε									
Κόκκινο μεθυλίου	κόκκινο			κίτρινο									
Κυανό βρωμοθυμόλης	κίτρινο			μπλε									
Κυανό θυμόλης (βασική περιοχή)	κίτρινο			μπλε									
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο			ροζ									
Κίτρινο αλιζαρίνης	κίτρινο			κόκκινο									



Δείκτης	pK	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			Όξινο περιβάλλον	Αλκαλικό περιβάλλον
Μπλε θυμόλης	1,6	1,1 – 2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί μεθυλίου	3,5	3,1 – 4,5	κόκκινο	κίτρινο
Ερυθρό μεθυλίου	5,0	4,2 – 6,3	κόκκινο	κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	7,0	5,0 – 8,0	κόκκινο	μπλε
Μπλε βρωμοθυμόλης	7,3	6,0 – 7,6	κίτρινο	μπλε
Φαινολοφθαλείνη	9,5	8,3 – 10,0	άχρωμο	ρόδινο (ροζ)

!!! Όπως αποδεικνύεται θεωρητικά, οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH για χρωματική αλλαγή περίπου 2 μονάδων pH, όπως προβλέπεται από τη σχέση $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

Ειδικός τύπος ισοζυγίου μάζας για πρωτόνια

απαραίτητη εξίσωση όταν H^+ ή OH^- συμμετέχουν στην χημική ισορροπία.

Αρχικά θεωρούμε ένα επίπεδο αναφοράς πρωτονίων (ΕΑΠ)

Οι συγκεντρώσεις ουσιών που έχουν περισσότερα πρωτόνια από αυτά στο ΕΑΠ εξισώνονται με τις συγκεντρώσεις ουσιών που έχουν λιγότερα πρωτόνια από αυτά στο ΕΑΠ.

Το ΕΑΠ θεσπίζεται με βάση τις ουσίες από τις οποίες ετοιμάστηκε το διάλυμα

Π.χ. Να γραφεί η συνθήκη πρωτονίου όταν οξύ HA προστεθεί σε απεσταγμένο ύδωρ
ΕΑΠ:

Ουσίες στο διάλυμα:



Ουσίες με περισσότερα πρωτόνια από αυτά στο ΕΑΠ:



Ουσίες με λιγότερα πρωτόνια από αυτά στο ΕΑΠ:



$$\text{Συνθήκη πρωτονίου: } [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

*οι ουσίες HA και H_2O του ΕΑΠ δεν εμφανίζονται στην εξίσωση

Ειδικός τύπος ισοζυγίου μάζας για πρωτόνια

Π.χ. Να γραφεί η συνθήκη πρωτονίου όταν το άλας MA προστεθεί σε απεσταγμένο ύδωρ

ΕΑΠ:	MA, H ₂ O
Ουσίες στο διάλυμα:	H ₂ O, H ₃ O ⁺ , OH ⁻ , HA, A ⁻ , M ⁺ , MA, MOH
Ουσίες με πρωτόνια > ΕΑΠ:	HA, H ₃ O ⁺
Ουσίες με πρωτόνια < ΕΑΠ:	OH ⁻

$$\text{Συνθήκη πρωτονίου: } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$$

*για άλατα που έχουν πλήρη διάσπαση, στο ΕΑΠ χρησιμοποιείται μόνο το A⁻, γιατί το M⁺ δεν επηρεάζει τη συνθήκη πρωτονίου

Να γραφεί η συνθήκη πρωτονίου για διάλυμα H₃PO₄ σε καθαρό ύδωρ

Να γραφεί η συνθήκη πρωτονίου για NaHCO₃ σε καθαρό ύδωρ

σε ένα διάλυμα ο ολικός αριθμός των θετικών φορτίων πρέπει να ισούται με τον ολικό αριθμό των αρνητικών φορτίων, για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα

Π.χ. Να γραφεί το ισοζύγιο φορτίου όταν το οξύ HA προστίθεται σε καθαρό ύδωρ

Ουσίες στο διάλυμα: $\text{HA}, \text{A}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-$
Ισοζύγιο φορτίου: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Π.χ. Να γραφεί το ισοζύγιο φορτίου όταν το άλας MA προστεθεί σε καθαρό ύδωρ

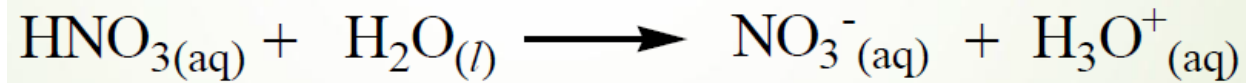
Ουσίες στο διάλυμα: $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{HA}, \text{A}^-, \text{M}^+$
Ισοζύγιο φορτίου: $[\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Ιοντίζονται **πλήρως** (μονόδρομη αντίδραση) προς κατιόντα H^+ (ή H_3O^+) και ανιόντα του οξέος.

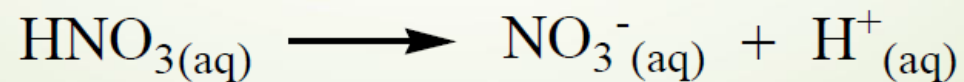
Ισχυρά οξέα: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού)

π.χ. για το HCl $C_{\text{T,Cl}} = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-]$

Επειδή είναι ισχυρό οξύ ($K_a \approx 10^3$): $[\text{Cl}^-] \gg [\text{HCl}]$ ή $C_{\text{T,Cl}} = [\text{Cl}^-]$

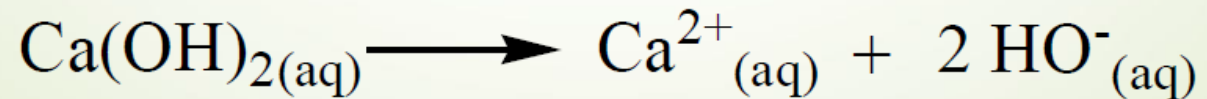
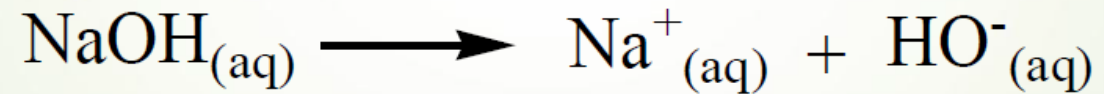


ή

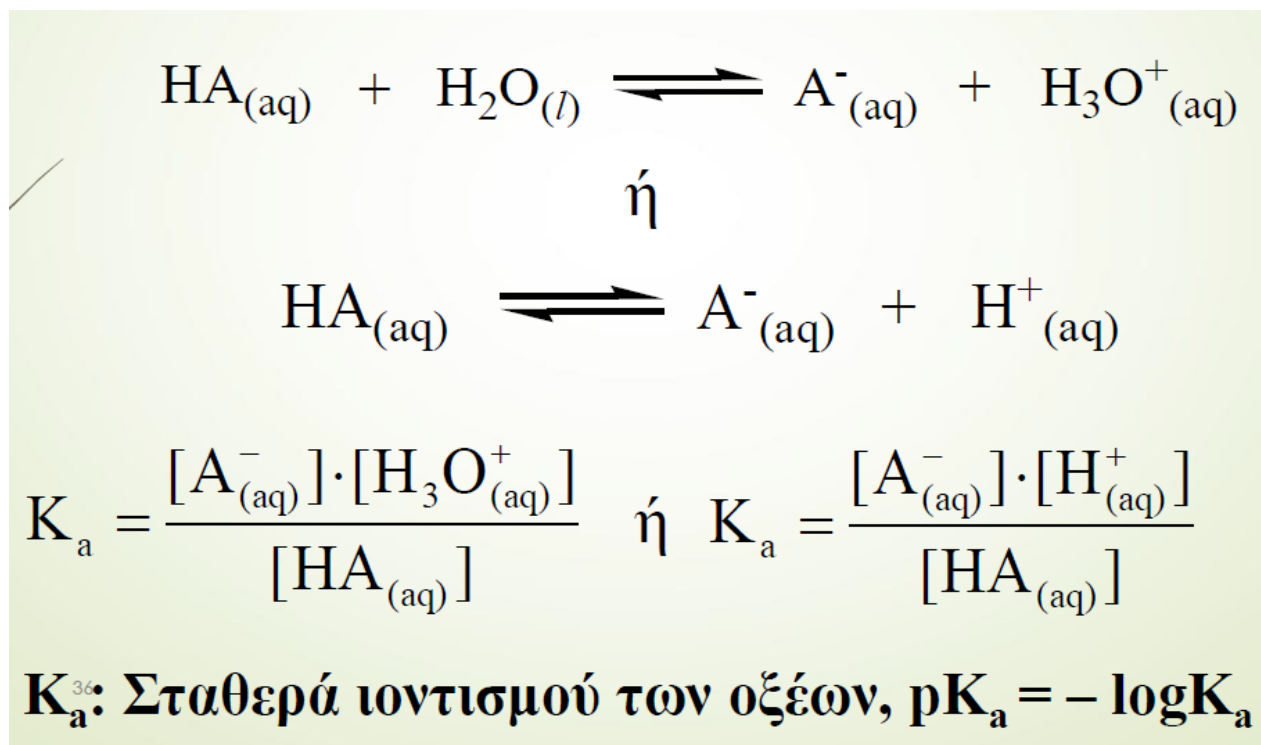


Δίστανται **πλήρως** (μονόδρομη αντίδραση) προς ανιόντα υδροξυλίου, OH^- , και κατιόντα μετάλλων.

Ισχυρές βάσεις: LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Ba(OH)_2

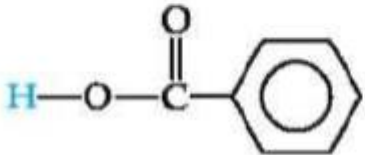
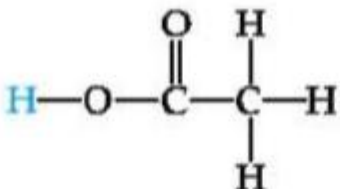
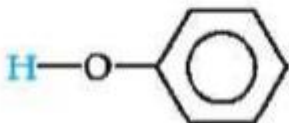


Ιοντίζονται **μερικώς** (αμφίδρομη αντίδραση) προς κατιόντα H^+ (ή H_3O^+) και ανιόντα του οξέος A^- (συζυγή βάση).



Ο τρόπος υπολογισμού των συγκεντρώσεων είναι παρόμοιος με αυτόν για ισχυρά οξέα και βάσεις, χωρίς όμως την υπόθεση πλήρους διασπάσεως που απλοποιεί την εξίσωση του ισοζυγίου μάζας

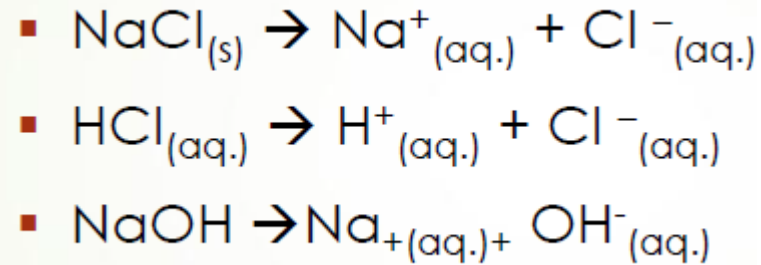
TABLE 16.2 ■ Some Weak Acids in Water at 25 °C

Acid	Structural Formula*	Conjugate Base	Equilibrium Reaction	K_a
Hydrofluoric (HF)	$\text{H}-\text{F}$	F^-	$\text{HF}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$	6.8×10^{-4}
Nitrous (HNO_2)	$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	NO_2^-	$\text{HNO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq)$	4.5×10^{-4}
Benzoic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq)$	6.3×10^{-5}
Acetic (CH_3COOH)		CH_3COO^-	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$	1.8×10^{-5}
Hypochlorous (HClO)	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	ClO^-	$\text{HClO}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{ClO}^-(aq)$	3.0×10^{-8}
Hydrocyanic (HCN)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	CN^-	$\text{HCN}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CN}^-(aq)$	4.9×10^{-10}
Phenol (HOC_6H_5)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HOC}_6\text{H}_5(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(aq)$	1.3×10^{-10}

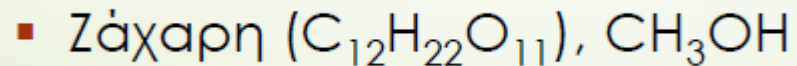
* The proton that ionizes is shown in blue.

Όσο αυξάνεται η σταθερά K_a τόσο αυξάνεται η ισχύς του οξέος

Ηλεκτρολύτης είναι η ουσία, η οποία διαλυόμενη στο νερό δίνει διάλυμα ηλεκτρικά αγώγιμο.



Μη-ηλεκτρολύτης είναι η ουσία, η οποία διαλυόμενη στο νερό δίνει μη αγώγιμο ή πολύ ασθενώς αγώγιμο διάλυμα.



Βαθμός διάστασης ή ιονισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη που δίσταται προς τη συνολική συγκέντρωση του.

Συνήθως εκφράζεται επί τοις εκατό (α %):

$$\alpha \% = \frac{\text{συγκέντρωση ηλεκτρολύτη σε διάσταση}}{\text{ολική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη}} \cdot 100$$

- Ασθενείς ηλεκτρολύτες: $\alpha \ll 1$
- Ισχυροί ηλεκτρολύτες: $\alpha \approx 1$

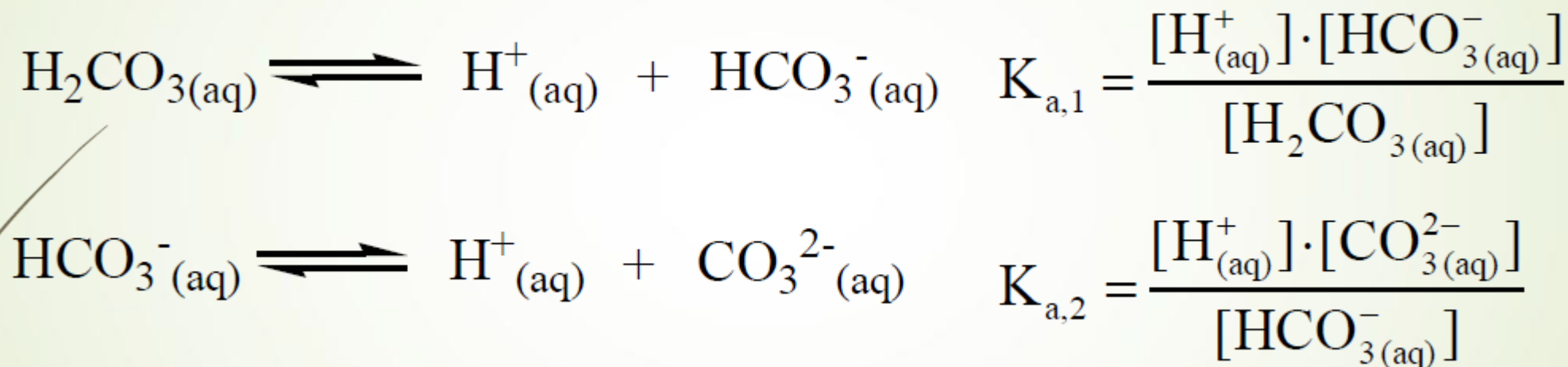
mol/L	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Αρχικά	c			
Αντιδρούν/παράγονται	-x		+x	+x
Χημική Ισορροπία	c-x		x	x

$$\alpha \% = \frac{x}{c} \cdot 100$$

mol/L	HA	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	A ⁻	H ₃ O ⁺
Αρχικά	c					
Αντιδρούν/παράγονται	-αc				+αc	+αc
Χημική Ισορροπία	(1-α)c				αc	αc

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Leftrightarrow K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

Ιοντίζονται σε παραπάνω από ένα στάδια (συνήθως δύο ή τρία) δίνοντας αντίστοιχα δύο ή παραπάνω κατιόντα υδρογόνου, H^+ :



- K_{a1} : πρώτη σταθερά ιοντισμού
- K_{a2} : δεύτερη σταθερά ιοντισμού
- ...
- Ισχύει πάντα ότι $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \dots$

Ιοντίζονται σε παραπάνω από ένα στάδια (συνήθως δύο ή τρία) δίνοντας αντίστοιχα δύο ή παραπάνω κατιόντα υδρογόνου, H^+ :

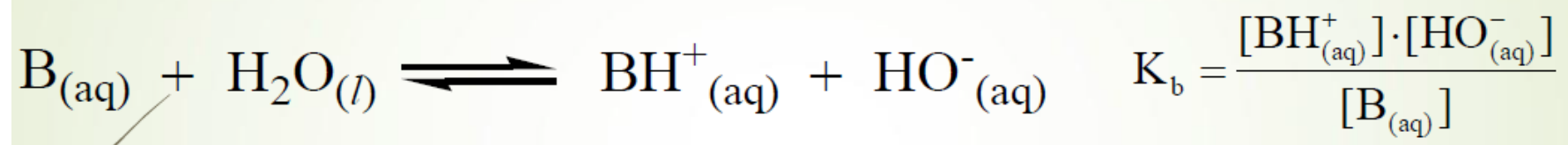
TABLE 16.3 ■ Acid-Dissociation Constants of Some Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascorbic	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Citric	$H_3C_6H_5O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxalic	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfurous	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Tartaric	$H_2C_4H_4O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	



$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \dots$$

Ιοντίζονται **μερικώς** (αμφίδρομη αντίδραση) προς προς ανιόντα υδροξυλίου, HO^- , και το συζυγές οξύ (συνήθως κατιόν):



K_b : Σταθερά ιοντισμού των βάσεων, $\text{p}K_b = -\log K_b$



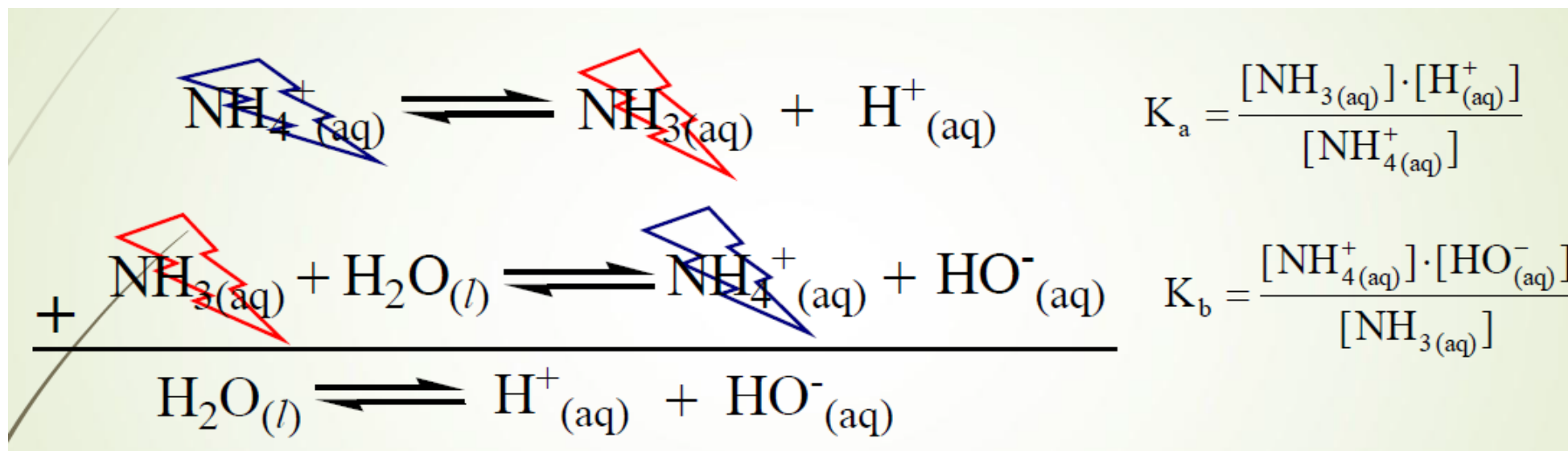
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]}{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]}$$

TABLE 16.4 ■ Some Weak Bases and Their Aqueous Solution Equilibria

Base	Lewis Structure	Conjugate Acid	Equilibrium Reaction	K_b
Ammonia (NH_3)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H	NH_4^+	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
Pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.7×10^{-9}
Hydroxylamine (H_2NOH)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ H	H_3NOH^+	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	1.1×10^{-8}
Methylamine (NH_2CH_3)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H	NH_3CH_3^+	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.4×10^{-4}
Hydrosulfide ion (HS^-)	$[\text{H}-\ddot{\text{S}}:]^-$	H_2S	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	1.8×10^{-7}
Carbonate ion (CO_3^{2-})	$\left[\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{C}=\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^{2-}$	HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	1.8×10^{-4}
Hypochlorite ion (ClO^-)	$[\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}:]^-$	HClO	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	3.3×10^{-7}

Όσο πιο μεγάλη η K_b τόσο πιο ισχυρή η βάση

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ K_a ΚΑΙ K_b ΣΥΖΥΓΩΝ ΖΕΥΓΩΝ ΟΞΕΟΣ-ΒΑΣΗΣ



$$K_a \times K_b = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})] \cdot [\text{H}^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]} \times \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})] \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]} =$$
$$[\text{H}^+(\text{aq})] \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})] = K_w$$

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ K_a ΚΑΙ K_b ΣΥΖΥΓΩΝ ΖΕΥΓΩΝ ΟΞΕΟΣ-ΒΑΣΗΣ

Για κάθε συζυγές ζεύγος οξέος βάσης ισχύει:

$$K_a \times K_b = K_w \text{ ή } pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

TABLE 16.5 ■ Some Conjugate Acid–Base Pairs

Acid	K_a	Base	K_b
HNO ₃	(Strong acid)	NO ₃ [−]	(Negligible basicity)
HF	6.8×10^{-4}	F [−]	1.5×10^{-11}
HC ₂ H ₃ O ₂	1.8×10^{-5}	C ₂ H ₃ O ₂ [−]	5.6×10^{-10}
H ₂ CO ₃	4.3×10^{-7}	HCO ₃ [−]	2.3×10^{-8}
NH ₄ ⁺	5.6×10^{-10}	NH ₃	1.8×10^{-5}
HCO ₃ [−]	5.6×10^{-11}	CO ₃ ^{2−}	1.8×10^{-4}
OH [−]	(Negligible acidity)	O ^{2−}	(Strong base)

Όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ (βάση) τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (οξύ)

ΣΧΕΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ & ΒΑΣΕΩΝ

Ισχυρά οξέα και βάσεις ιονίζονται πλήρως
Ασθενή οξέα και βάσεις ιονίζονται μερικώς

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^9	HI	I ⁻	10^{-23}
10^8	HBr	Br ⁻	10^{-22}
$1,3 \cdot 10^6$	HCl	Cl ⁻	$7,7 \cdot 10^{-21}$
10^3	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	$1 \cdot 10^{-17}$
$3 \cdot 10^1$	HNO ₃	NO ₃ ⁻	$3 \cdot 10^{-16}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$9,1 \cdot 10^{-13}$
$7,2 \cdot 10^{-4}$	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	HF	F ⁻	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$4,4 \cdot 10^{-7}$	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$2,3 \cdot 10^{-8}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ ⁺	NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-11}$	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$3,2 \cdot 10^{-16}$	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	$3,1 \cdot 10^1$

↑ Η ισχύς αυξάνεται

↓ Η ισχύς αυξάνεται

Τυπικές τιμές των σταθερών ισορροπίας για ασθενή οξέα και βάσεις

Τυπικές τιμές των σταθερών ισορροπίας για ασθενή οξέα και βάσεις στους 25°C

Οξύ	Εξίσωση ισορροπίας	K_A	pK_A	Σημασία στην περιβαλλοντική μηχανική
Acetic	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.8×10^{-5}	4.74	Οργανικά απόβλητα
Ammonium	$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	5.56×10^{-10}	9.26	Νιτροποίηση
Boric	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$5.8 \times 10^{-10} (K_{A1})$	9.24	Ανάλυση αζώτου
Carbonic	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4.3 \times 10^{-7} (K_{A1})$	6.37	Πολλές εφαρμογές
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4.7 \times 10^{-11} (K_{A2})$	10.33	
Hydrocyanic	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4.8×10^{-10}	9.32	Τοξικότητα
Hydrogen Sulfide	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9.1 \times 10^{-8} (K_{A1})$	7.04	Οσμές, διάβρωση
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1.3 \times 10^{-13} (K_{A2})$	12.89	
Hypochlorous	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$	2.9×10^{-8}	7.54	Απολύμανση
Phenol	$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$	1.2×10^{-10}	9.92	Γεύση, βιομηχανικά απόβλητα
Phosphoric	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7.5 \times 10^{-3} (K_{A1})$	2.12	Αναλυτικό ρυθμιστικό, θρεπτικό φυτών
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6.2 \times 10^{-8} (K_{A2})$	7.21	
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$4.8 \times 10^{-13} (K_{A3})$	12.32	
Propionic	$CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2COO^-$	1.3×10^{-5}	4.89	Οργανικά απόβλητα, αναερόβια χώνευση

Τυπικές τιμές των σταθερών ισορροπίας για ασθενή οξέα και βάσεις

Τυπικές τιμές των σταθερών ισορροπίας για ασθενείς βάσεις και άλατα ασθενών οξέων στους 25°C

Ουσία	Εξίσωση ισορροπίας	K _B	pK _B	Σημασία στην περιβαλλοντική μηχανική
Acetate	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$	5.56×10^{-10}	9.26	Οργανικά απόβλητα
Ammonia	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}	4.74	Απολύμανση, θρεπτικό
Borate	$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$	1.72×10^{-5}	4.76	Ανάλυση αζώτου
Carbonate	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	$2.13 \times 10^{-4} (K_{B2})$	3.67	Πολλές εφαρμογές
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	$2.33 \times 10^{-8} (K_{B1})$	7.63	
Calcium hydroxide	$CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$	$3.5 \times 10^{-2} (K_{B2})$	9.32	Αποσκλήρυνση
Magnesium hydroxide	$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	$2.6 \times 10^{-3} (K_{B2})$	2.59	Αποσκλήρυνση

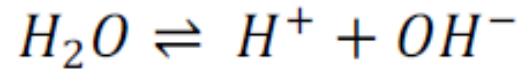
Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C .

Μεθοδολογία

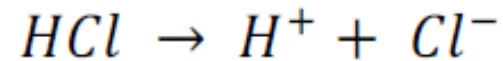
- i. Γράφουμε τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα (υπενθύμιση: δεν ξεχνάμε ποτέ την αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού).
- ii. Καταστρώνουμε τις μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες προκύπτουν από το χημικό σύστημα στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.
- iii. Επιλύουμε τις εξισώσεις.

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C .

Χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων:



$x \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$



10^{-3} M 10^{-3} M

Μαθηματικές εξισώσεις:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Leftrightarrow (10^{-3} + x) * x = 10^{-14} \Leftrightarrow$$
$$x^2 + 10^{-3}x - 10^{-14} = 0$$

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C .

Επίλυση της εξίσωσης, οπότε και προκύπτει $x=10^{-11}$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{10^{-6} + 4 \cdot 10^{-14}} = 0,001000000002$$

$$x = \frac{-10^{-3} + \sqrt{\Delta}}{2} = 10^{-11}$$

$$\text{Οπότε, } [\text{H}^+] = 10^{-3} + 10^{-11} = 0,001000000001$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2,99999 \text{ δηλαδή } \text{pH} = 3,00$$

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C .

Προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$[\text{HO}^-] = x = 10^{-11} \text{ M}$$

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

Η παραπάνω λύση θα μπορούσε να γίνει και με προσέγγιση.

Προσέγγιση: $[\text{H}^+] = 10^{-3} + x \approx 10^{-3}$

Άρα, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,00$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] \Leftrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \quad \left. \vphantom{\frac{10^{-14}}{10^{-3}}} \right\} \text{ Σωστό!}$$

Συγκεντρώσεις των υπολοίπων χημικών ειδών:

$[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ και από την εξίσωση $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{HO}^-] = x = 10^{-11} \text{ M}$

- Όταν ένας ή περισσότεροι όροι ενός **αθροίσματος** ή μια **διαφοράς** είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με τους υπόλοιπους όρους τότε μπορούν να παραληφθούν χωρίς σημαντικό σφάλμα.
- **Ποτέ** δεν παραλείπονται όροι σε γινόμενα ή πηλίκα
- Όποτε και αν κάνουμε προσεγγίσεις, στο τέλος ελέγχουμε πάντα την ορθότητά τους

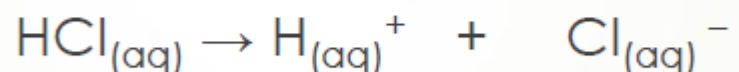
Αν η προσέγγιση δεν είναι ορθή, τότε είτε κάνουμε μια άλλη προσέγγιση, είτε λύνουμε την άσκηση χωρίς καμιά προσέγγιση.

Μη διστάζετε να κάνετε προσεγγίσεις, αρκεί **πάντα** να ελέγχετε την ορθότητά τους.

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-7} M στους 25°C .



$$x \text{ mol/L} \quad x \text{ mol/L}$$



$$10^{-7} \text{ M} \quad 10^{-7} \text{ M}$$

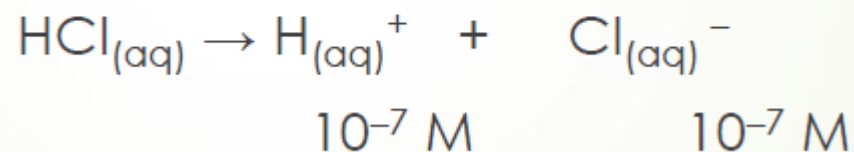
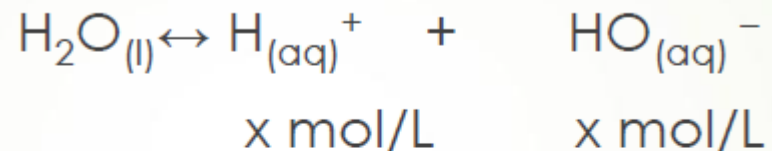
Επίλυση με προσέγγιση:

$$[\text{H}^{+}] = 10^{-7} + x \approx 10^{-7} \text{ M}, \text{ pH} = -\log[\text{H}^{+}] = 7$$

Έλεγχος:

$$K_w = [\text{H}^{+}] \cdot [\text{HO}^{-}] \Leftrightarrow [\text{HO}^{-}] = \frac{K_w}{[\text{H}^{+}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \quad \left. \vphantom{\frac{10^{-14}}{10^{-7}}} \right\} \text{Λάθος!!!}$$

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ συγκέντρωσης 10^{-7} M στους 25°C .



Επίλυση χωρίς προσέγγιση:

$$K_w = [\text{H}^{+}] \cdot [\text{HO}^{-}] \Leftrightarrow 10^{-14} = (10^{-7} + x) \cdot x \Leftrightarrow$$
$$x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$$

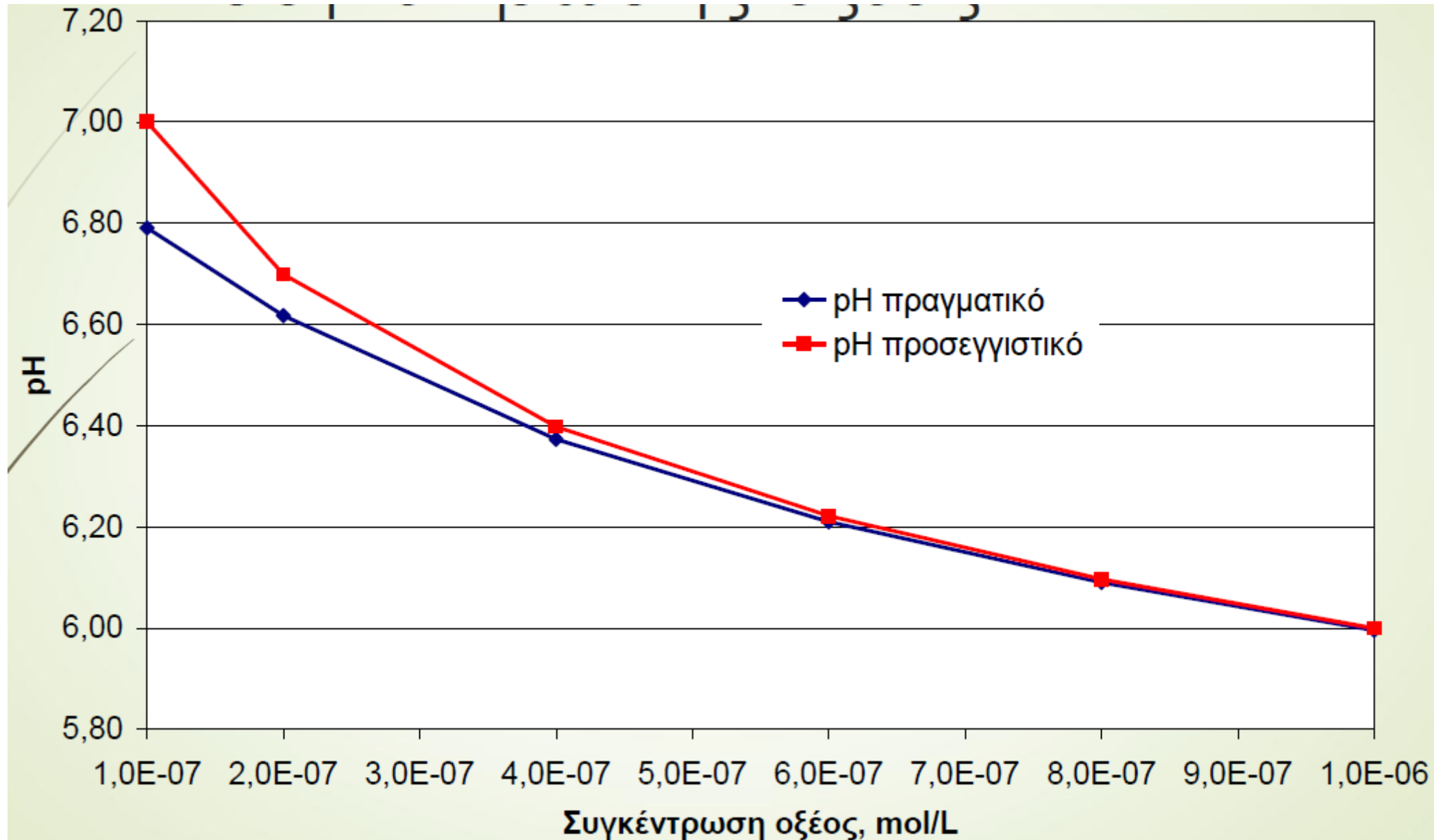
$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{10^{-14} + 4 \cdot 10^{-14}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-14}} = 2,236 \cdot 10^{-7}$$

$$x = \frac{-10^{-7} + 2,236 \cdot 10^{-7}}{2} = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^{+}] = 10^{-7} + 0,618 \cdot 10^{-7} = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^{+}] = 6,79$$

pH ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΞΕΟΣ

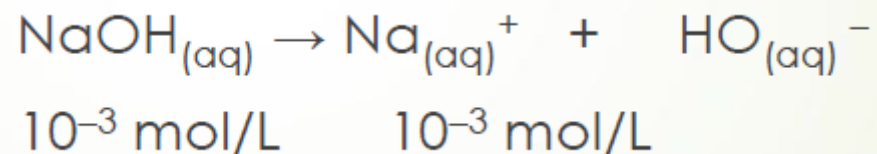
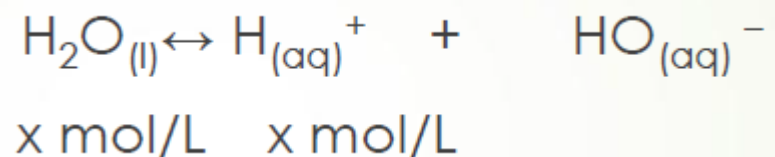


ΠΟΤΕ ΜΠΟΡΩ ΝΑ ΕΦΑΡΜΟΣΩ ΤΗΝ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ;

Υπολογισμός pH διαλυμάτων ισχυρών οξέων

- ✓ η προσέγγιση ισχύει για συγκεντρώσεις οξέος μεγαλύτερες από 10^{-6} mol/L.
- ✓ για συγκεντρώσεις οξέος μεγαλύτερες από 10^{-6} mol/L η συγκέντρωση των κατιόντων H^+ ταυτίζεται με τη συγκέντρωση του οξέος .
- ✓ για συγκεντρώσεις οξέος μικρότερες από 10^{-6} mol/L λαμβάνεται υπόψη ο αυτοϊοντισμός του νερού

Να υπολογίσετε το pH υδατικού διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C .

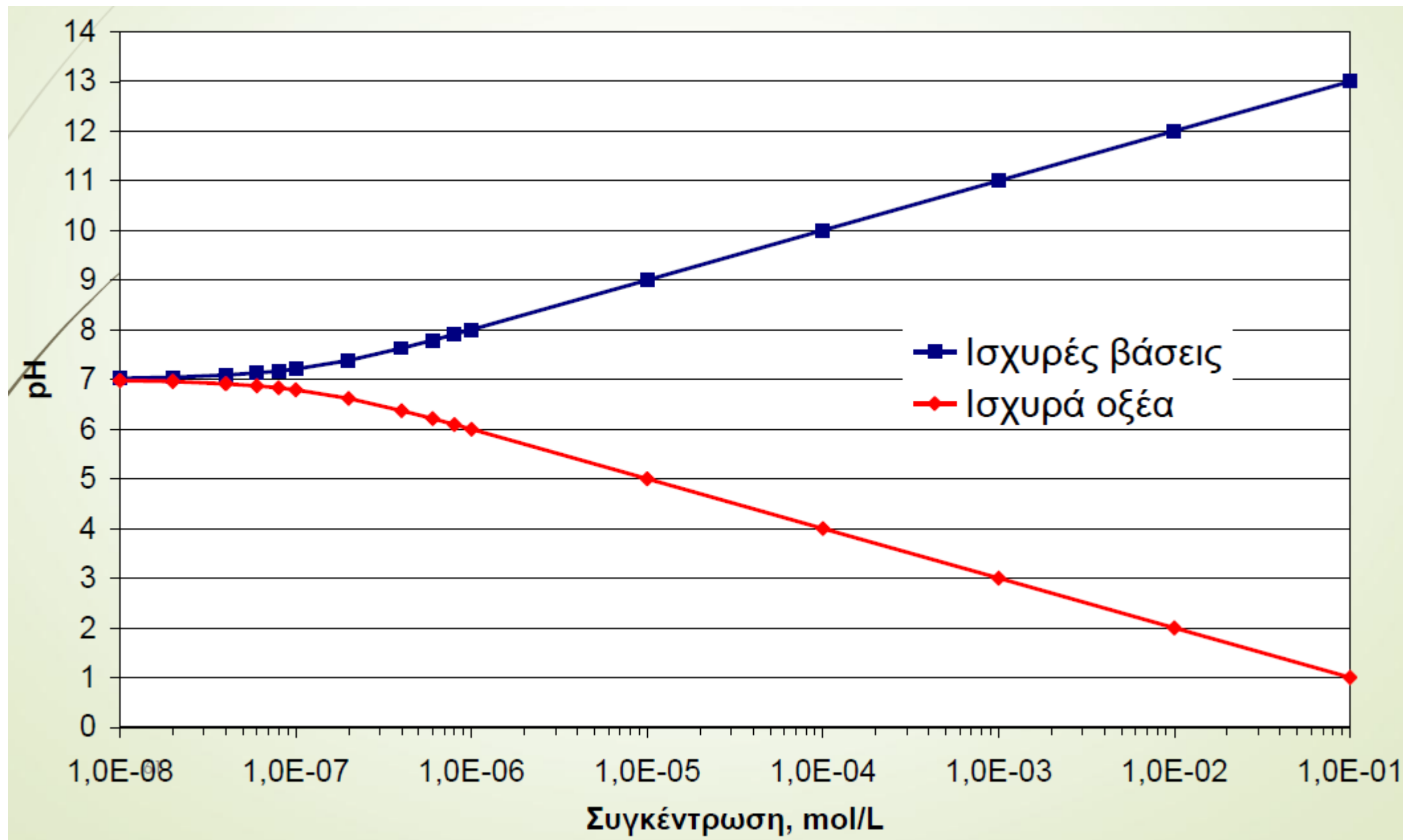


➡ Προσέγγιση: $[\text{HO}^{-}] = 10^{-3} + x \approx 10^{-3}$

➡ $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = 3,00$, **pH = 14 - 3 = 11**

➡ $[\text{H}^{+}] = 10^{-11} \text{ M}$ (Σωστό!) $[\text{Na}^{+}] = 10^{-3} \text{ M}$

pH ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΙΣΧΥΡΩΝ ΟΞΕΩΝ/ΒΑΣΕΩΝ



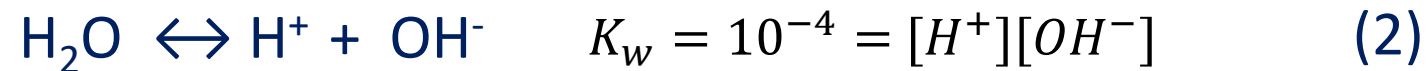
10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C .

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{H}^+]$, $[\text{HCl}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

A) Οι άγνωστοι είναι: $[\text{H}^+]$, $[\text{HCl}]$, $[\text{OH}^-]$, και $[\text{Cl}^-]$

Άρα απαιτούνται οι εξής 4 εξισώσεις



$$\text{Ισοζύγιο μάζας στο Cl: } C_{\text{T,Cl}} = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M} \quad (3)$$

$$\text{Συνθήκη πρωτονίου ή ισοζύγιο φορτίων: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (4)$$

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C.

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[H^+]$, $[HCl]$, $[OH^-]$, $[Cl^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

Επειδή το HCl είναι ισχυρό οξύ, υποθέτουμε ότι:

$$[Cl^-] \gg [HCl] \quad \text{και} \quad C_{T,Cl} = [Cl^-] = 10^{-2} \text{ M} \quad (5)$$

Επίσης, επειδή πρόκειται για διάλυμα ισχυρού οξέος, υποθέτουμε ότι:

$$[H^+] \gg [OH^-] \quad \text{και} \quad [Cl^-] \gg [OH^-] \quad \text{και η (4) γίνεται}$$

$$[H^+] = [Cl^-] \quad (6)$$

Από τις (5) και (6) έχουμε:

$$[H^+] = [Cl^-] = 10^{-2} \text{ M} \quad (7)$$

Από τις (7) και (2) έχουμε:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ M}$$

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C .

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{H}^+]$, $[\text{HCl}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

Ελέγχουμε την ορθότητα των υποθέσεων που κάναμε

Η συνθήκη πρωτονίου γίνεται: $10^{-2} = 10^{-2} + 10^{-12}$ σωστή

Η συγκέντρωση $[\text{HCl}]$ υπορίζεται από την εξίσωση (1):

$$K_a = 10^3 = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \rightarrow [\text{HCl}] = \frac{[10^{-2}][10^{-2}]}{[10^3]} = 10^{-7} \text{ M}$$

άρα η υπόθεση $[\text{Cl}^-] \gg [\text{HCl}]$ ή $10^{-2} \gg 10^{-7}$ επαληθεύεται

Αν η συνθήκη πρωτονίου ή οποιαδήποτε από τις εξισώσεις για τις οποίες έγιναν υποθέσεις δεν επαληθεύεται με ακρίβεια $\pm 5\%$, θα ήταν απαραίτητο να γίνουν διαφορετικές υποθέσεις ή να λυθούν οι εξισώσεις χωρίς να γίνουν υποθέσεις

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C.

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[H^+]$, $[HCl]$, $[OH^-]$, $[Cl^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

B] Πριν θεωρήσαμε $\gamma_i = 1$. Για $\gamma_i \neq 1$, επηρεάζονται μόνο οι εξισώσεις (1) και (2) που βασίζονται στην ενεργότητα, δηλ

$$K_a = 10^3 = \frac{\{H^+\}\{Cl^-\}}{\{HCl\}} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} [H^+][Cl^-]}{\gamma_{HCl} [HCl]}$$

$$K_w = 10^{-4} = \{H^+\}\{OH^-\} = \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} [H^+][OH^-]$$

Για τον υπολογισμό της ιονικής ισχύος έχουμε

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [(+1)^2 [H^+] + (-1)^2 [Cl^-] + (-1)^2 [OH^-]] \approx \frac{1}{2} (10^2 + 10^2) = 10^{-2} M$$

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C .

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{H}^+]$, $[\text{HCl}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 = 1/2[(+1)^2[\text{H}^+] + (-1)^2[\text{Cl}^-] + (-1)^2[\text{OH}^-] \approx \frac{1}{2}(10^{-2} + 10^{-2}) = 10^{-2} \text{ M}$$

Με βάση την προσέγγιση Guntelberg έχουμε

$$\log \gamma_i = -\frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \rightarrow -\log \gamma_{\text{H}^+} = -\log \gamma_{\text{OH}^-} = \frac{(0,5) (\pm 1)^2 (10^{-2})^{1/2}}{1 + (10^{-2})^{1/2}} = 0,04545$$

$$\text{και } \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{OH}^-} = 0,90$$

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C.

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[H^+]$, $[HCl]$, $[OH^-]$, $[Cl^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

Στην περίπτωση (A), $[H^+] = 10^{-2}$ M. Η τιμή αυτή δεν άλλαξε γιατί υπολογίστηκε με βάση το ισοζύγιο μάζας και τη συνθήκη πρωτονίου, που δεν βασίζονται σε ενεργότητες αλλά συγκεντρώσεις.

Για την περίπτωση (A): $pH = -\log\{H^+\} = -\log [(1)(10^{-2})] = 2$

Για την περίπτωση (B): $pH = -\log\{H^+\} = -\log [(0,90)(10^{-2})] = 2,05$

10^{-2} moles HCl προστίθενται σε τελικό 1 L απεσταγμένου νερού σε 25°C.

A] Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[H^+]$, $[HCl]$, $[OH^-]$, $[Cl^-]$ καθώς και το pH του διαλύματος για την περίπτωση που $\gamma_i = 1$.

B] Να επαναληφθούν οι υπολογισμοί για την περίπτωση που $\gamma_i \neq 1$.

Για τη συγκέντρωση $[HCl]$ έχουμε

$$[OH^-] = \frac{K_w}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} [H^+]} = \frac{10^{-14}}{(0,9)(0,9)(10^{-2})} = 1,2 \times 10^{-12} M$$

$$[HCl] = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{HCl}} \frac{[H^+][Cl^-]}{K_a} = \frac{(0,9)(0,9)}{1} \frac{(10^{-2})(10^{-2})}{10^3} = 8,1 \times 10^{-8} M$$

Το σφάλμα για την $[OH^-]$ είναι:

$$\frac{(1,2 - 1,0) \times (10^{-12})(100)}{1 \times 10^{-12}} = 20\%$$

Το σφάλμα για την $[H^+]$ είναι:

$$\frac{(1,0 - 0,9) \times (10^{-2})(100)}{1 \times 10^{-2}} = 10\%$$

Έτσι, για συστήματα με $I = 1 \times 10^{-2} M$ και μονοσθενή ιόντα, η παράβλεψη της ιονικής ισχύος είναι δυνατόν να είναι σημαντική. Η υπόθεση πλήρους ιονισμού για ισχυρά οξέα ή βάσεις είναι γενικά σωστή. Κανονικά, οι παραπάνω υπολογισμοί επαναλαμβάνονται με τις νέες συγκεντρώσεις όσες φορές χρειαστεί μέχρι να επέλθει σύγκλιση

Άσκηση

3 g ΗΑc προστίθενται σε απεσταγμένο νερό όγκου διαλύματος 1 L

Ποια είναι συγκέντρωση του οξικού ιόντος και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του

Δίνεται $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

- Εξισώσεις
- Ισορροπίας
 - Ισοζυγίων μάζας
 - Ηλεκτρικής Ουδετερότητας
 - Συνθήκης πρωτονίων (δεν είναι μαθηματικά απαραίτητες)

Συνήθως, η επίλυση διευκολύνεται όταν γίνουν κάποιες απλουστευτικές υποθέσεις.

Στην περίπτωση που κάνουμε απλουστευτικές υποθέσεις, πρέπει να ελέγχουμε στο τέλος αν ισχύουν οι υποθέσεις αυτές.

Συνήθεις υποθέσεις

a) Αν έχουμε λόγους να θεωρούμε ότι το $\text{pH} < 7$ (π.χ. προσθήκη όξεων), τότε $\{ \text{H}^+ \} \gg [\text{OH}^-]$ και η $[\text{OH}^-]$ μπορεί να αγνοηθεί.

b) $C_T \ll 10^{-7}$, τότε το $\text{pH} = 7,0$

c) Όλα τα άλατα υφίστανται πλήρη διάσταση

d) Για ασθενή οξέα σε όξινο περιβάλλον



$[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$ γιατί η αντίδραση κινείται προς τα αριστερά.

Ενδεχομένως το $[\text{A}^-]$ μπορεί να αγνοηθεί.

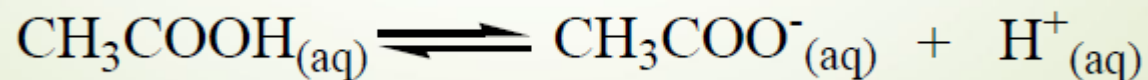
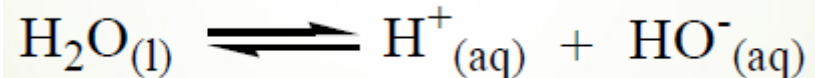
e) Αντίστοιχα, σε αλκαλικό περιβάλλον για ασθενείς βάσεις:



Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Βήμα 1: Γράφουμε τις Χημικές Εξισώσεις:



Βήμα 2: Γράφουμε τις μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν το χημικό σύστημα

εξισώσεις χημικής ισορροπίας

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

εξίσωση ισοζυγίου μάζας (στην Χ.Ι.):

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_T = 10^{-3} \text{ M} \quad (3)$$

εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HO}^-] \quad (4)$$

Μαθηματικό σύστημα

Άγνωστοι:

$$[\text{H}^+] = ?$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = ?$$

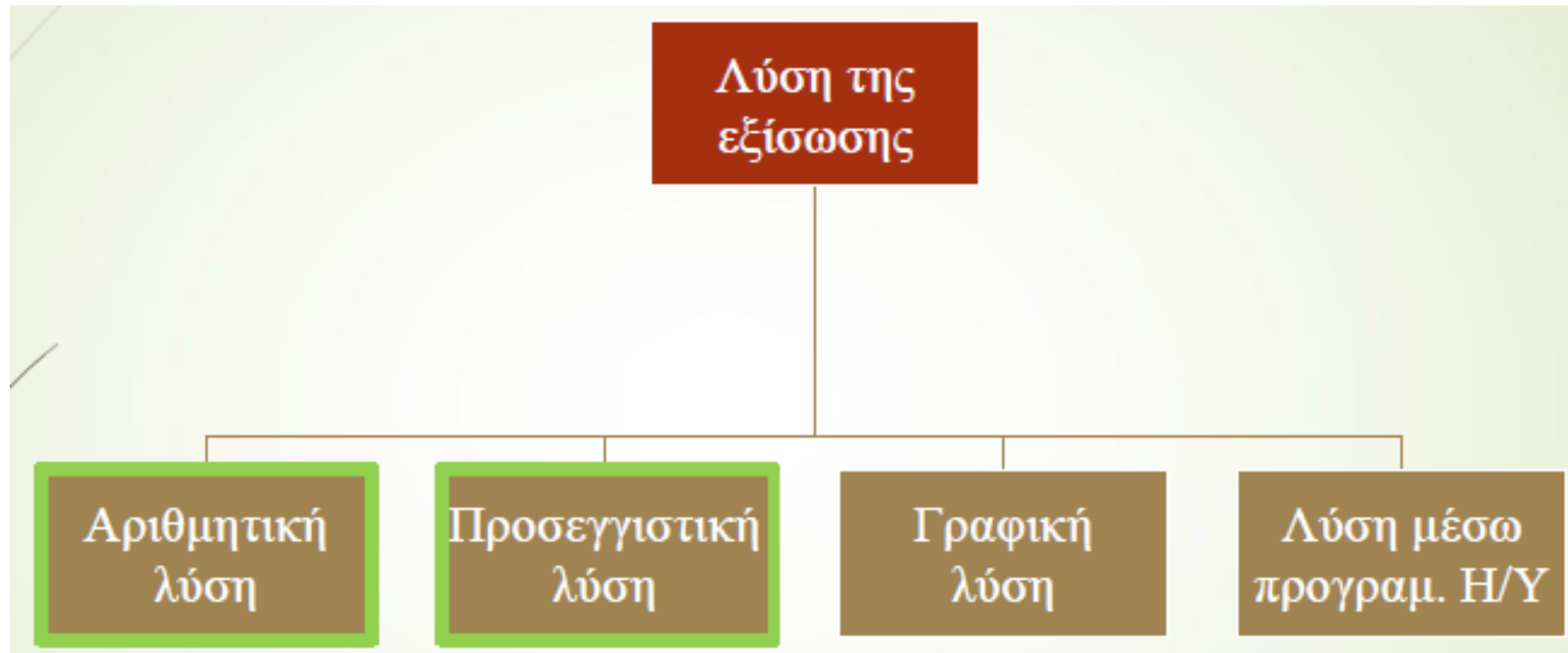
$$[\text{HO}^-] = ?$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = ?$$

Προκύπτει ένα σύστημα 4 εξισώσεων με 4 αγνώστους

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;



Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Μέθοδος της αντικατάστασης –
Αριθμητική επίλυση χωρίς προσεγγίσεις

Εκφράζονται οι συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών ως προς $[H^+]$:

Λύνεται η εξίσωση (1) ως προς $[HO^-]$:

$$(1) \Leftrightarrow [HO^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (1a)$$

Λύνεται η εξίσωση (2) ως προς $[CH_3COO^-]$:

$$(2) \Leftrightarrow [CH_3COOH] = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_a} \quad (2a)$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Μέθοδος της αντικατάστασης

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2α) στην εξίσωση (3) έχουμε:

$$(3) \Leftrightarrow \frac{(2\alpha)[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_a} + [CH_3COO^-] = C_T \Leftrightarrow$$

$$[CH_3COO^-] \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right) = C_T \Leftrightarrow [CH_3COO^-] \cdot \left(\frac{[H^+] + K_a}{K_a} \right) = C_T \Leftrightarrow$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{C_T \cdot K_a}{[H^+] + K_a} \quad (5)$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Μέθοδος της αντικατάστασης

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (5) στην εξίσωση (3) έχουμε:

$$(3) \stackrel{(5)}{\Leftrightarrow} [\text{CH}_3\text{COOH}] + \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = C_T \Leftrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_T - \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \Leftrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+] + C_T \cdot K_a - C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \Leftrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (6)$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Μέθοδος της αντικατάστασης

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1α) και (5) στην εξίσωση (4) έχουμε:

$$(4) \Leftrightarrow [H^+] = \frac{C_T \cdot K_a}{[H^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H^+]} \Leftrightarrow$$

$$[H^+]^2 - \frac{C_T \cdot K_a \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a} - K_w = 0 \Leftrightarrow$$

$$[H^+]^3 + K_a \cdot [H^+]^2 - C_T \cdot K_a \cdot [H^+] - K_w \cdot [H^+] - K_w \cdot K_a = 0 \Leftrightarrow$$

$$[H^+]^3 + K_a \cdot [H^+]^2 - (C_T \cdot K_a + K_w) \cdot [H^+] - K_w \cdot K_a = 0 \quad (7)$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(I) Αριθμητική λύση

[H ⁺]	$1,255 \times 10^{-4}$ M
pH	3,90
[HO ⁻]	$7,97 \times 10^{-11}$ M
[CH ₃ COOH], εξίσωση (6)	$8,75 \times 10^{-4}$ M
[CH ₃ COO ⁻], εξίσωση (5)	$1,25 \times 10^{-4}$ M
Επαλήθευση ισοζυγίου μάζας	$1,000 \times 10^{-3}$ M
Επαλήθευση εξίσωσης ηλεκτρικής ουδετερότητας	$6,44 \times 10^{-8}$ M

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 1ος τρόπος

Βήμα 3: Κάνουμε αληθοφανείς παραδοχές/προσεγγίσεις

- Το διάλυμα είναι όξινο, άρα $[H^+] \gg [HO^-]$.
- Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[HO^-]$ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση των $[CH_3COO^-]$, δηλαδή $[CH_3COO^-] \gg [HO^-]$.
- Άρα η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας (4): $[H^+] = [CH_3COO^-] + [HO^-] \quad (4)$

... γράφεται προσεγγιστικά: $[H^+] \cong [CH_3COO^-] \quad (4\alpha)$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 1ος τρόπος

Βήμα 4: Επιλύουμε μαθηματικά:

$$(4\alpha) \stackrel{(5)}{\Leftrightarrow} [H^+] = \frac{C_T \cdot K_a}{[H^+] + K_a} \Leftrightarrow$$

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - C_T \cdot K_a = 0 \quad (8)$$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot C_T \cdot K_a} = 2,689 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{\Delta}}{2} = 1,255 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 1ος τρόπος

- $\text{pH} = \log[\text{H}^+] = \log 1,255 \times 10^{-4} = 3,90$
- $[\text{HO}^-] = 7,97 \times 10^{-11} \text{ M}$
- $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$
- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 8,75 \times 10^{-4} \text{ M}$

Βήμα 5: Έλεγχος της προσέγγισης

Διαπιστώνουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{H}^+] \gg [\text{HO}^-]$ & ακολούθως $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{HO}^-]$ άρα η προσέγγιση που έγινε ήταν

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Αριθμητική & προσεγγιστική λύση

Παράμετρος	Αριθμητική λύση	Προσεγγιστική λύση
$[H^+]$	$1,255 \times 10^{-4}$ M	$1,255 \times 10^{-4}$ M
pH	3,90	3,90
$[HO^-]$	$7,97 \times 10^{-11}$ M	$7,97 \times 10^{-11}$ M
$[CH_3COOH]$	$8,746 \times 10^{-4}$ M	$8,745 \times 10^{-4}$ M
$[CH_3COO^-]$	$1,254 \times 10^{-4}$ M	$1,255 \times 10^{-4}$ M

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 2ος τρόπος

Με βάση τα προηγούμενα καταλήξαμε στην **πρώτη προσέγγιση**:

$$[\text{H}^+] \cong [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x \quad (4\alpha)$$

Από τις εξισώσεις (2) και (3) έχουμε:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_T - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2\beta)$$

Επιπρόσθετη (δεύτερη) προσέγγιση:

Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ είναι πολύ μικρότερη από τη C_T , κατά συνέπεια: $C_T - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_T$.

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 2ος τρόπος

Με βάση τα προηγούμενα, η εξίσωση (2β) λύνεται ως εξής:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{C_T - [CH_3COO^-]} \Leftrightarrow K_a = \frac{x^2}{C_T} \Leftrightarrow x = \sqrt{K_a \cdot C_T} \Leftrightarrow$$
$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Άρα

- $[H^+] = [CH_3COO^-] = 1,34 \times 10^{-4} \text{ M}$
- $pH = \log[H^+] = \log 1,34 \times 10^{-4} = 3,87$
- $[HO^-] = 7,46 \times 10^{-11} \text{ M}$
- $[CH_3COOH] = 8,66 \times 10^{-4} \text{ M}$

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

(II) Προσεγγιστική λύση: 2ος τρόπος

Ελέγχουμε τις προσεγγίσεις που κάναμε

- $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{HO}^-]$ 7 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη
- $C_T \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ μόλις 1 τάξη μεγέθους μεγαλύτερη

Άρα, η πρώτη προσέγγιση η οποία έγινε ήταν σωστή, ενώ για τη δεύτερη υπάρχει μια επιφύλαξη, καθώς οι τιμές διαφέρουν κατά μόλις μία τάξη μεγέθους

Παράδειγμα

Ποιο είναι το pH ισορροπίας σε διάλυμα με 10^{-2} M οξικού οξέος;

Αριθμητική & προσεγγιστικές λύσεις

Παράμετρος	Αριθμητική λύση	Προσεγγιστική λύση #1	Προσεγγιστική λύση #2
$[H^+]$	$1,255 \times 10^{-4}$ M	$1,255 \times 10^{-4}$ M	$1,34 \times 10^{-4}$ M
pH	3,90	3,90	3,87
$[HO^-]$	$7,97 \times 10^{-11}$ M	$7,97 \times 10^{-11}$ M	$7,46 \times 10^{-11}$ M
$[CH_3COOH]$	$8,746 \times 10^{-4}$ M	$8,745 \times 10^{-4}$ M	$8,66 \times 10^{-4}$ M
$[CH_3COO^-]$	$1,254 \times 10^{-4}$ M	$1,255 \times 10^{-4}$ M	$1,34 \times 10^{-4}$ M

Πότε μπορώ να εφαρμόσω τις προσεγγίσεις?

Η 1η προσέγγιση $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{HO}^-]$ μπορεί να εφαρμοστεί όταν:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{HO}^-]} \geq 100$$

- Εφαρμόζουμε την προσέγγιση $[\text{H}^+] \gg [\text{HO}^-]$ και λύνουμε την άσκηση.
- Ελέγχουμε **πάντα** αν η προσέγγιση είναι ορθή.
- Αν όχι, τότε η άσκηση πρέπει να λυθεί είτε αριθμητικά είτε μέσω κατάλληλων προγραμμάτων με H/Y.

Πότε μπορώ να εφαρμόσω τις προσεγγίσεις?

- Η επιπρόσθετη προσέγγιση $C_T - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_T$ μπορεί να εφαρμοστεί όταν:

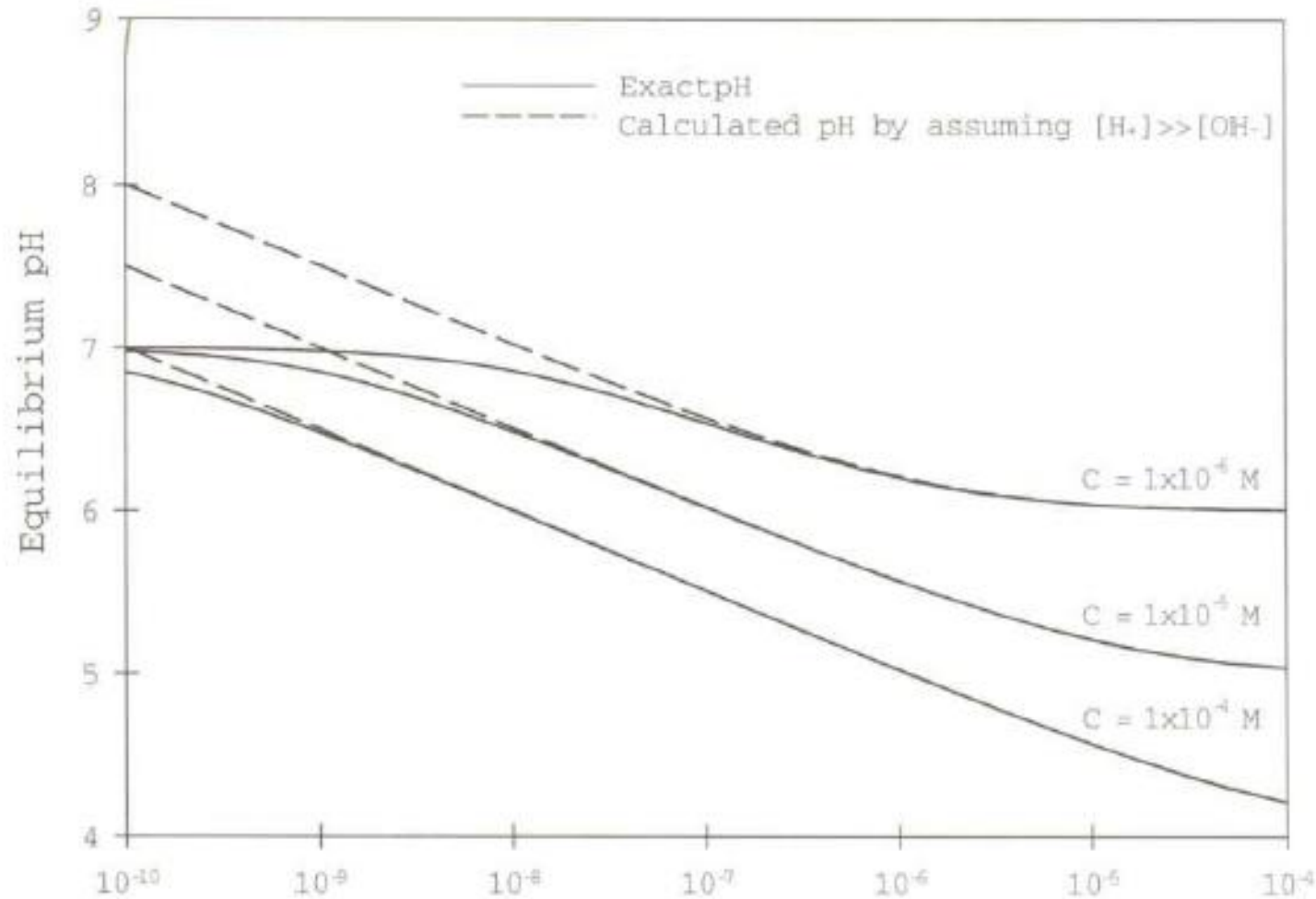
$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_T} \leq 0,1 \quad \text{ή ισοδύναμα} \quad \frac{K_a}{C_T} \leq 0,01$$

όπου α ο βαθμός ιονισμού του οξέος.

- Εφαρμόζουμε τη συγκεκριμένη προσέγγιση και λύνουμε την άσκηση και ελέγχουμε αν η προσέγγιση είναι ορθή.
- Αν όχι, τότε η άσκηση πρέπει να λυθεί χωρίς τη συγκεκριμένη προσέγγιση.

ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕ ΟΞΕΑ/ΒΑΣΕΙΣ

ρΗ πραγματικό & προσεγγιστικό



Πότε μπορώ να εφαρμόσω την προσέγγιση??

