



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

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 $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Άσκηση

3 g HAc προστίθενται σε απεσταγμένο νερό όγκου διαλύματος 1 L

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

Δίνεται $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

$$MB_{HAc} = 60 \quad \text{άρα} \quad molHAc = \frac{3}{60} = 0,05$$

Μοριακή συγκέντρωση 0,05 mol/L ή 0,05M

Αν x mol του οξικού οξέος είναι σε ιοντική μορφή, τότε

$$[HAc] = 0,05 - x \quad \text{mol/l}$$

$$\text{και} \quad [H^+] = [Ac^-] = x$$

Άσκηση

3 g HAc προστίθενται σε απεσταγμένο νερό όγκου διαλύματος 1 L

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

Δίνεται $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

Από την εξίσωση $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x} = 1,75 \times 10^{-5} \Rightarrow x = [\text{Ac}^-] = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

Ποσοστό του οξικού οξέος που είναι σε ιοντική μορφή:

$$\frac{9,27 \times 10^{-4}}{0,05} \times 100 = 1,85\%$$

Χρησιμοποιούμε τις Βασικές Εξισώσεις

1] Αρχή διατήρησης της μάζας (Mass balance)

Κάθε στοιχείο παραμένει το ίδιο πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας της αντίδρασης. Η αρχή αυτή υποδηλώνεται ως:

[Ολική συγκέντρωση μιας ουσίας] = [Άθροισμα όλων των ιοντικών και αδιάστατων μορφών της ουσίας]

Χρησιμοποιούμε τις Βασικές Εξισώσεις

2] Αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας (Electroneutrality)

Το διάλυμα στην ολότητά του παραμένει πάντα ηλεκτρικά ουδέτερο. Αυτό σημαίνει ότι:

$$[\text{Σύνολο Θετικών Φορτίων}] = [\text{Σύνολο Αρνητικών Φορτίων}]$$

Προσοχή!

Για δισθενή ιόντα, πολλαπλασιάζουμε τη συγκέντρωση επί 2, για τρισθενή επί 3, κτλ
πχ



$$[H^{+}] + 2[Ca^{2+}] = [Cl^{-}] + [OH^{-}]$$

Χρησιμοποιούμε τις Βασικές Εξισώσεις

3] Εξισώσεις Χημικής ισορροπίας

Για κάθε διαλελυμένη ουσία που υφίσταται διάσπαση μπορεί να γραφτεί η αντίστοιχη εξίσωση ισορροπίας.

Πχ έστω η αντίδραση αυτοϊονισμού του νερού (απλουστευμένη):



Η εξίσωση ισορροπίας είναι

$$K_w = [OH^-] [H^+] = 10^{-14}$$

Χρησιμοποιούμε τις Βασικές Εξισώσεις

4] Συνθήκη Πρωτονίων

Στο ίδιο υδατικό διάλυμα οι ουσίες με περίσσεια πρωτονίων πρέπει να αντισταθμίζονται με τις ουσίες με έλλειψη πρωτονίων.

Π.χ. για το H_2O : Το H^+ είναι η περίσσεια πρωτονίων και το OH^- είναι το έλλειμμα πρωτονίων.

Για οξέα ή βάσεις που προστίθενται στο διάλυμα, η ουσία αναφοράς είναι η ουσία που προστίθενται π.χ.

Προσθήκη HAc : Το ιόν Ac^- έχει έλλειμμα 1 πρωτονίου σε σχέση με το οξύ HAc

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 διάσπαση

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:



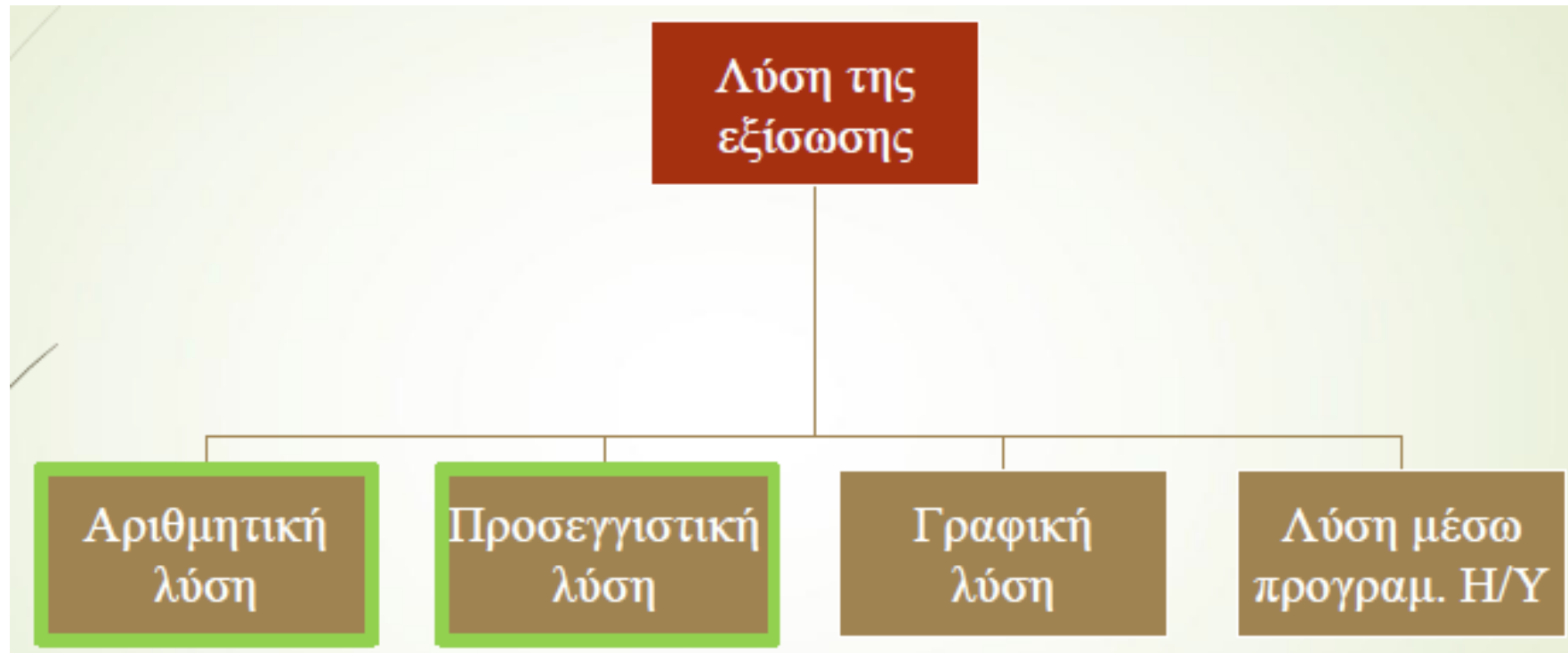
- Όταν ένας ή περισσότεροι όροι ενός **αθροίσματος** ή μια **διαφοράς** είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με τους υπόλοιπους όρους τότε μπορούν να παραληφθούν χωρίς σημαντικό σφάλμα.
- **Ποτέ** δεν παραλείπονται όροι σε γινόμενα ή πηλίκα
- Όποτε και αν κάνουμε προσεγγίσεις, στο τέλος ελέγχουμε πάντα την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

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;

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:

Βαθμός διάστασης ή
ιονισμού

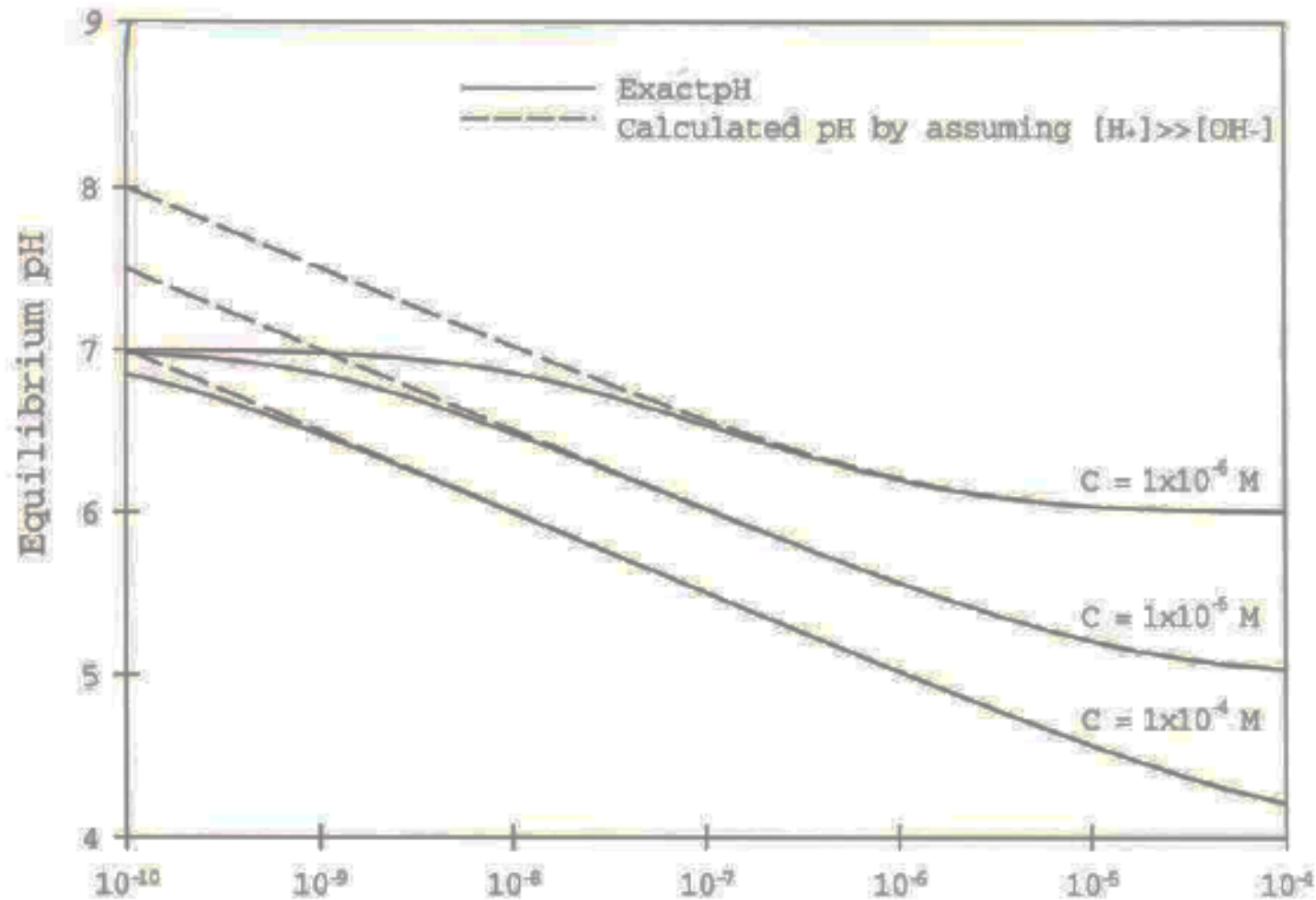
$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_T} \leq 0,1 \quad \text{ή ισοδύναμα} \quad \frac{K_a}{C_T} \leq 0,01$$

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.

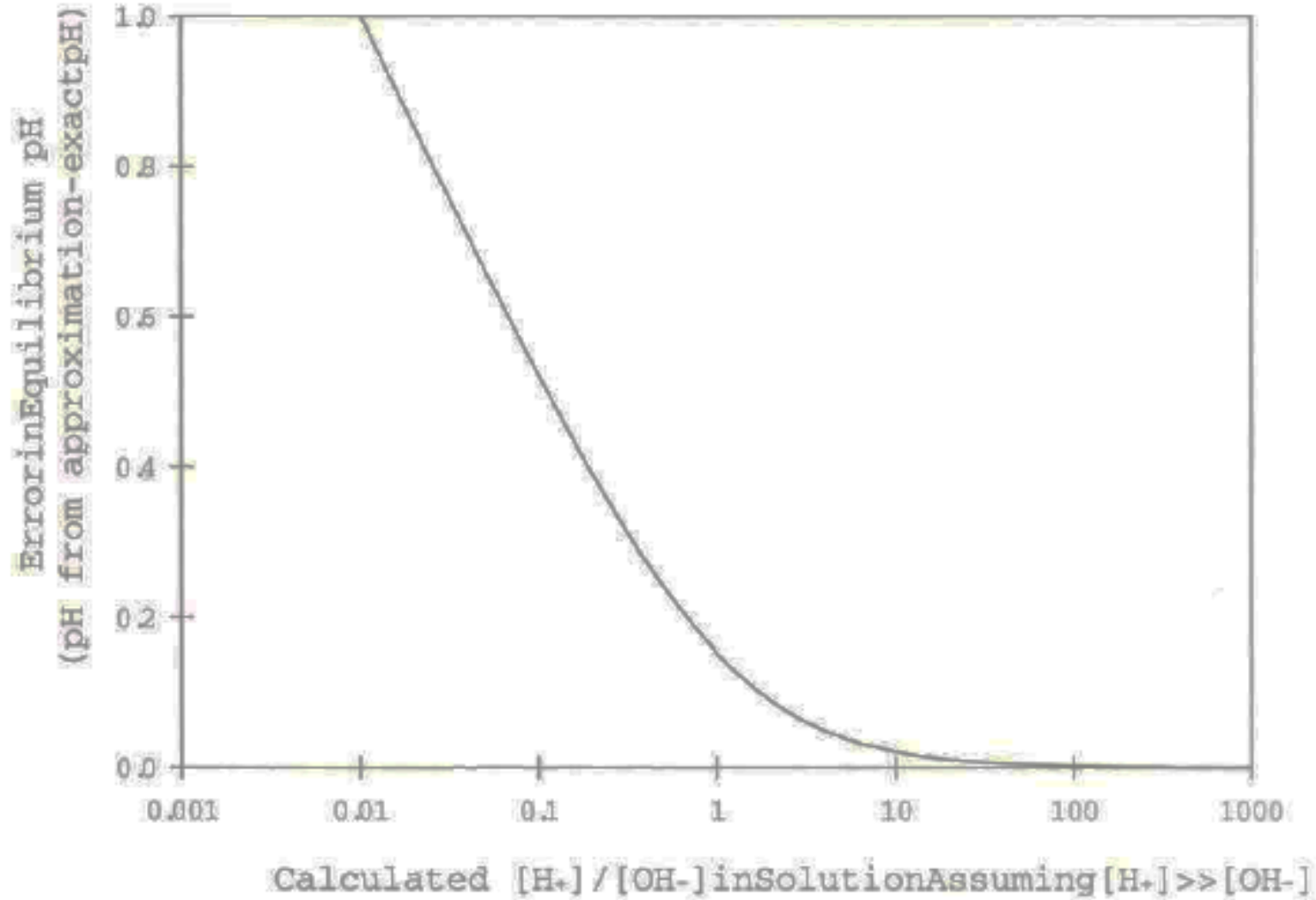
ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕ ΟΞΕΑ/ΒΑΣΕΙΣ

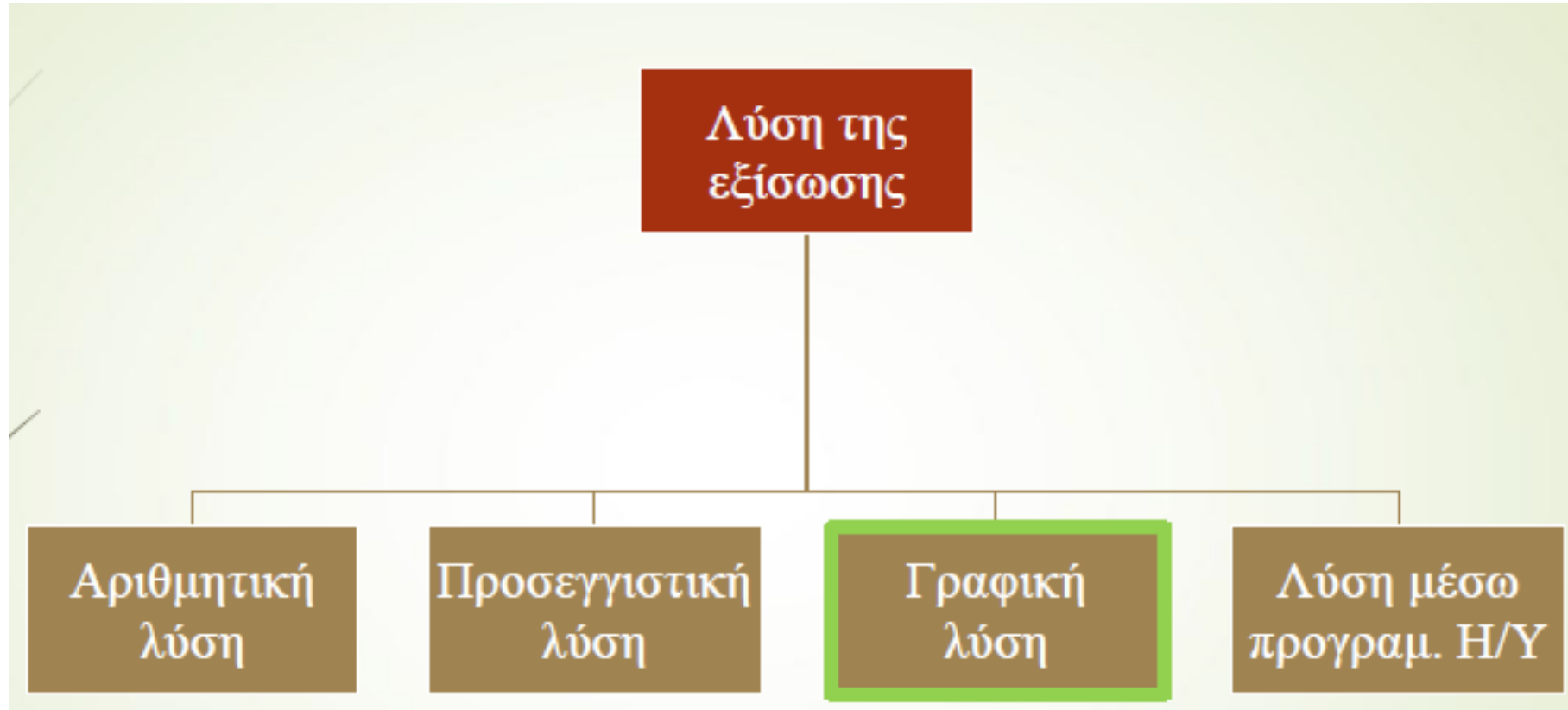
pH πραγματικό & προσεγγιστικό



ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕ ΟΞΕΑ/ΒΑΣΕΙΣ

Πότε μπορώ να εφαρμόσω την προσέγγιση??





- Η χρήση γραφικών μεθόδων υπολογισμού ισορροπίας σε συστήματα οξέων, βάσεων και αλάτων είναι απλούστερη από την υπολογιστική μέθοδο που είδαμε. Όμως, η ανάπτυξη της γραφικής μεθόδου στηρίζεται στην υπολογιστική και η καλή γνώση της υπολογιστικής είναι απαραίτητη για τη σωστή χρήση της γραφικής
- Αναπαριστούν γραφικά τις συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών.
- Δημιουργία διαγράμματος σε διπλή λογαριθμική κλίμακα
- Δείχνουν πως μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών συναρτήσει του pH του διαλύματος.
- Βοηθούν στο να εντοπιστούν ποια χημικά είδη συνεισφέρουν σημαντικά και ποια μπορούν να παραληφθούν από τις διάφορες εξισώσεις.

Τα διαγράμματα pC pH είναι λογαριθμικά διαγράμματα στα οποία:

- στον άξονα x τοποθετούνται οι τιμές του $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
- στον άξονα y τοποθετούνται οι τιμές του $\text{pC} = -\log \text{C}$.

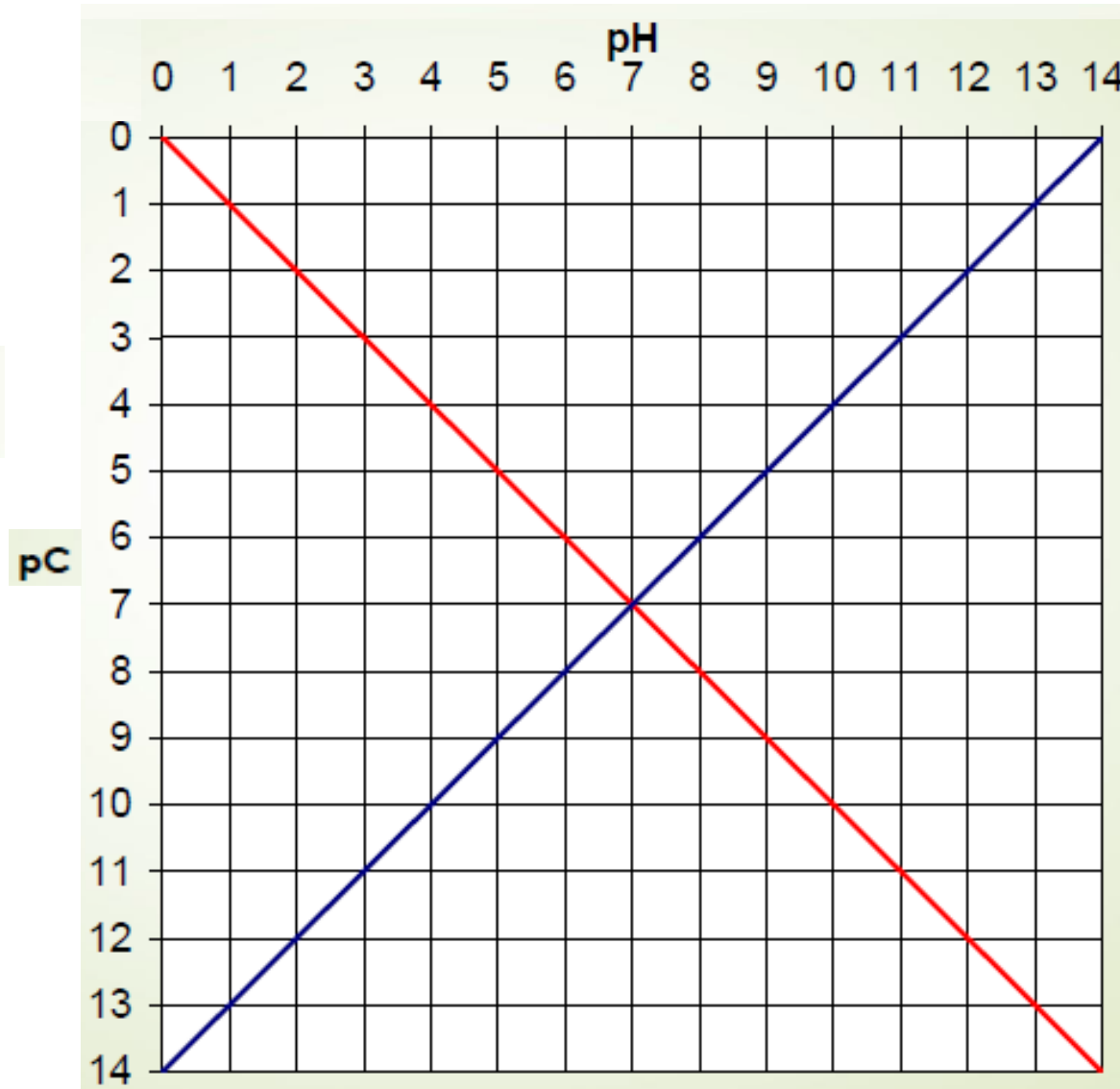
όπου C η συγκέντρωση των επιμέρους χημικών ειδών

Στην περίπτωση του καθαρού νερού θέλουμε να αναπαραστήσουμε γραφικά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των H^+ και των OH^- συναρτήσει του pH.

- H^+ : ισχύει εξ' ορισμού ότι **pC = pH**
- Άρα στο διάγραμμα pC-pH η $[H^+]$ περιγράφεται από μία ευθεία η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση +1
- OH^- : $pOH + pH = 14$, άρα **pC = pOH = 14 – pH**
- Άρα στο διάγραμμα pC-pH η $[OH^-]$ περιγράφεται από μία ευθεία η οποία διέρχεται από το σημείο (0,14) και έχει κλίση -1
- Στις περιπτώσεις των οξέων, βάσεων και αλάτων, στο διάγραμμα pC-pH δίνονται επιπλέον οι καμπύλες μεταβολής των συγκεντρώσεων όλων των χημικών ειδών συναρτήσει του pH.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: καθαρό νερό

- $pC = pH$
- $pC = pOH = 14 - pH$



— $[H^+]$
— $[OH^-]$

Για να δημιουργήσουμε το διάγραμμα $pC-pH$, θα θεωρήσουμε την ισορροπία ενός ασθενούς οξέος σε απεσταγμένο νερό, πχ 10^{-3} M HCN σε 25°C και κλειστό σύστημα

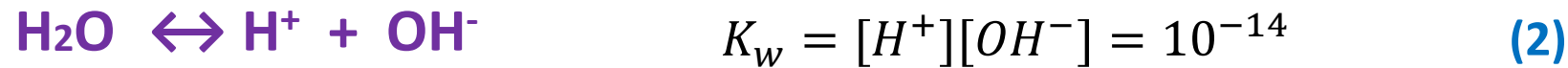
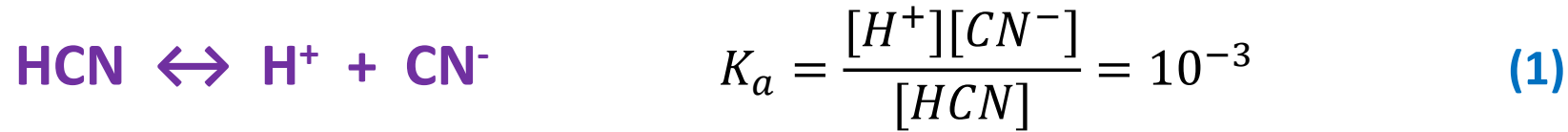
Το κλειστό σύστημα παρεμποδίζει την ισορροπία μεταξύ διαλυμένου HCN και αυτού στην αέρια φάση, που επί του παρόντος δεν μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε.

Θα θεωρήσουμε επίσης ότι $\gamma_i = 1$.

Με βάση τη μεθοδολογία της υπολογιστικής μεθόδου, θεωρούμε τις εξής εξισώσεις:

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενή οξέα

1. Χημική ισορροπία



2. Ισοζύγιο μάζας

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

3. Συνθήκη πρωτονίου

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

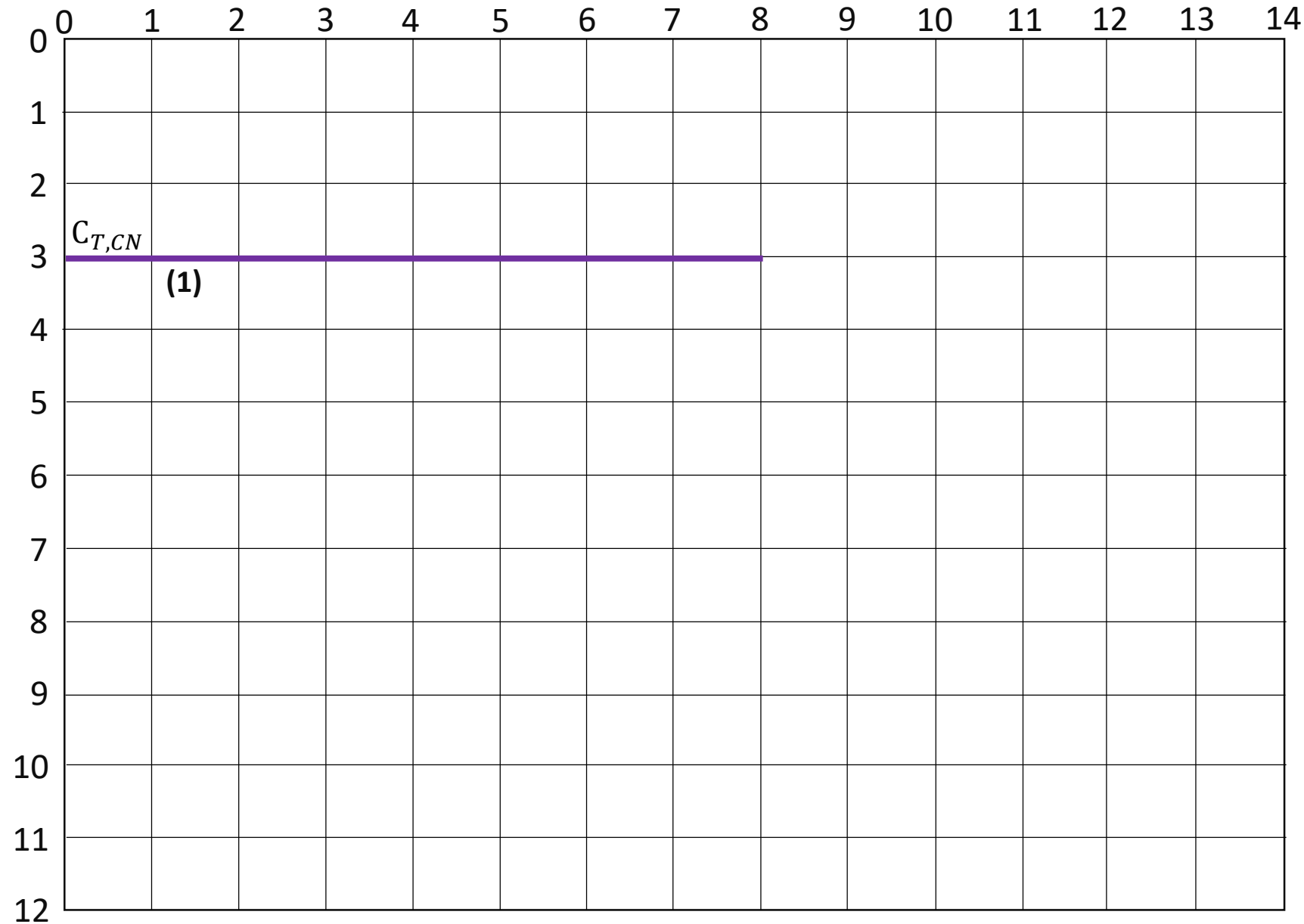
Καταρχάς τοποθετούμε στο διάγραμμα την εξίσωση (3), που σε λογαριθμική μορφή γίνεται

2. Ισοζύγιο μάζας

$$C_{T,CN} = [HCN] + [CN^-] = 10^{-3} M \Rightarrow -\log C_{T,CN} = pC_{T,CN} = 3 \quad (5)$$

Επειδή η εξίσωση (5) δεν είναι συνάρτηση του pH, τοποθετείται στο διάγραμμα pC-pH σαν μια οριζόντια γραμμή στο σημείο pC=3 (**γραμμή 1**)

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Η δεύτερη εξίσωση που τοποθετείται είναι η ισορροπία διασπάσεως του νερού (2) που σε λογαριθμική μορφή γίνεται:

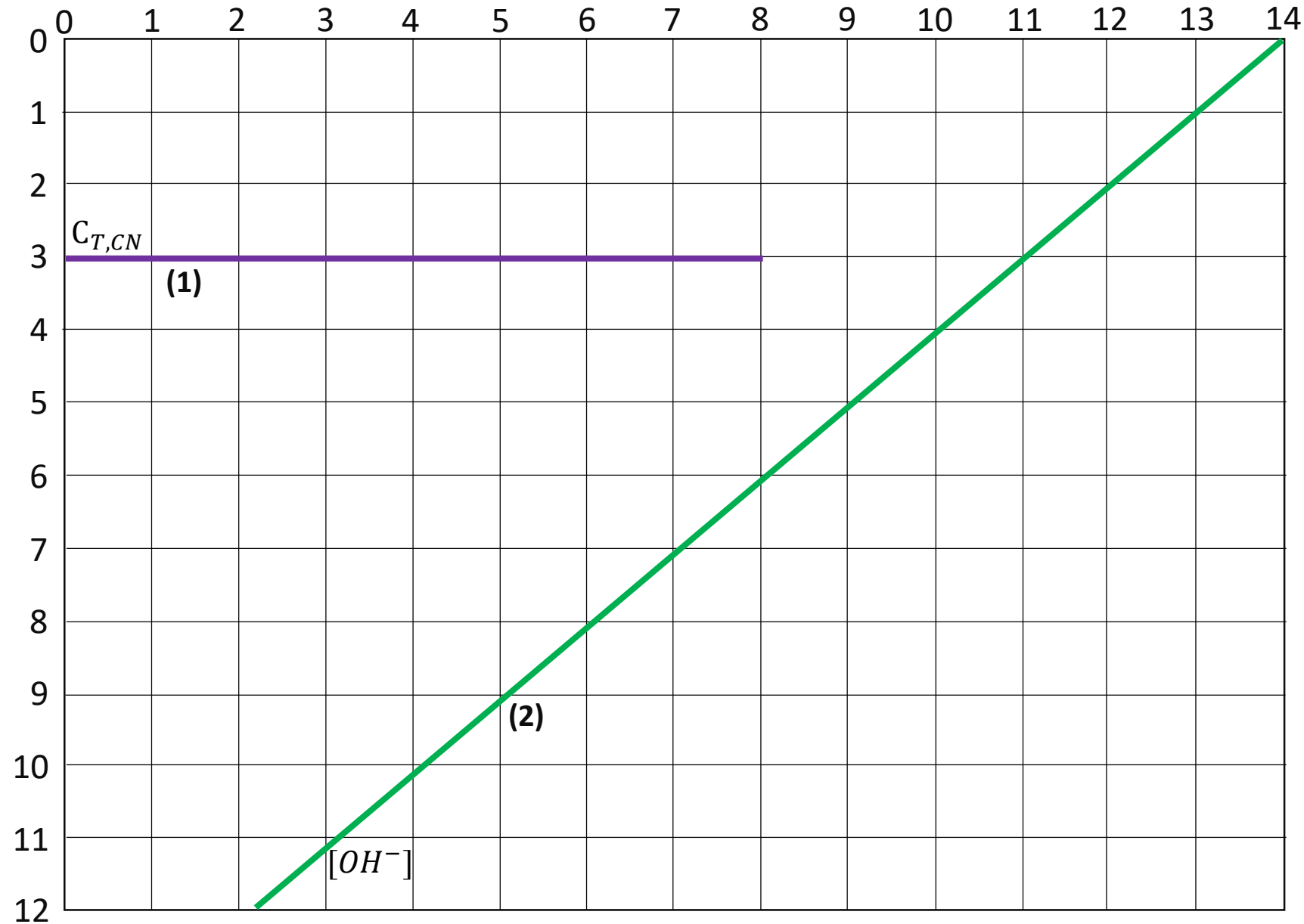
$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-] \rightarrow pOH = 14 - pH \quad (6)$$

Η κλίση αυτής της ευθείας είναι: $\frac{d(pOH)}{d(pH)} = -1$

Όταν $pH = 0$, τότε $pOH = 14$.

Έχοντας την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχήν, τοποθετούμε την εξίσωση (6) σαν **γραμμή 2**

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



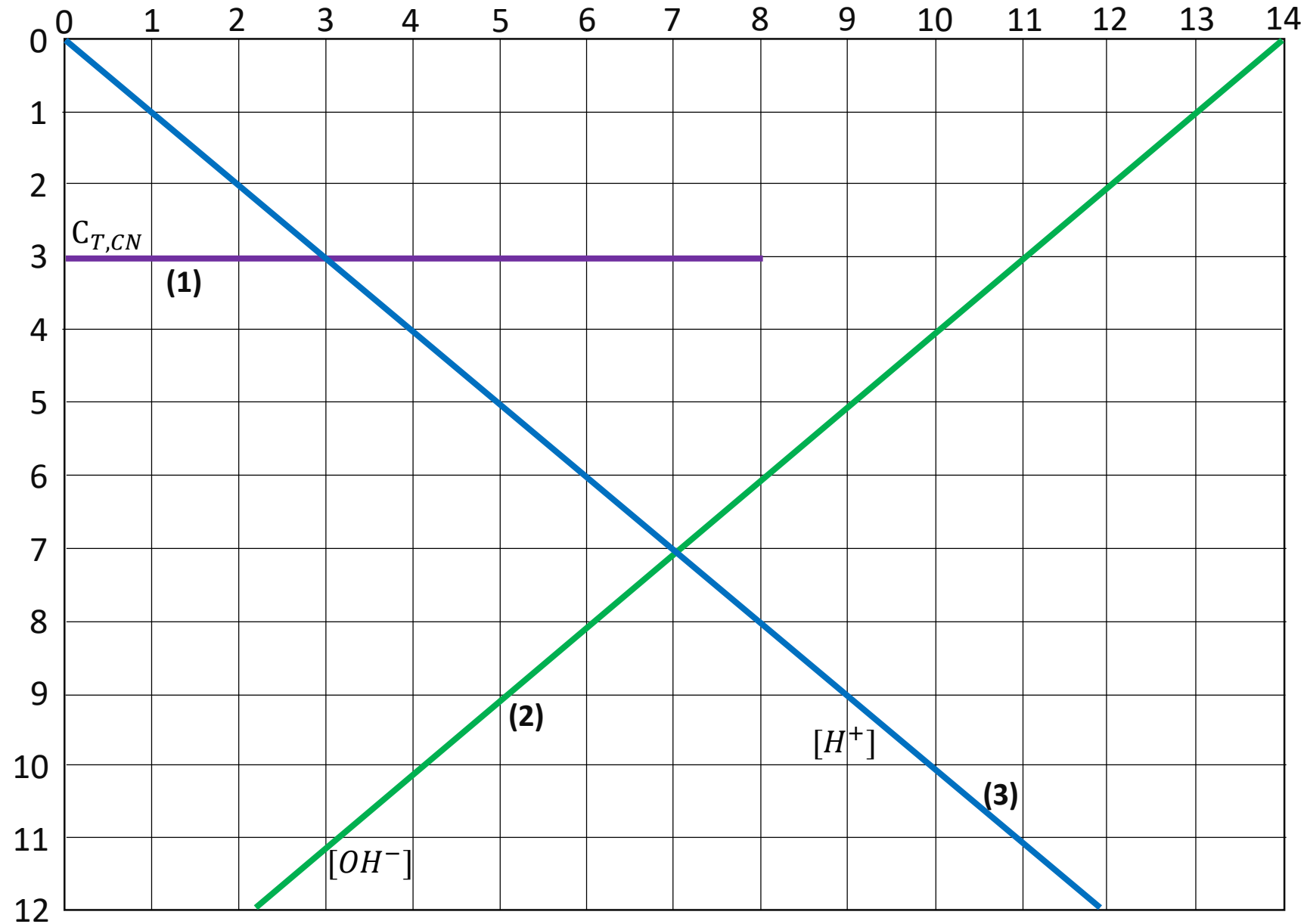
Εξ ορισμού $-\log[H^+] = \text{pH}$ (7)

Η κλίση αυτής της ευθείας είναι: $\frac{d(-\log[H^+])}{d(\text{pH})} = 1$

Όταν $\text{pH} = 0$, $-\log[H^+] = 0$

Με βάση την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή, τοποθετούμε την εξίσωση (7) στο διάγραμμα σαν **γραμμή 3**

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Επειδή οι γραμμές 2 και 3 που αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις $[H^+]$ και $[OH^-]$ είναι κοινές στη γραφική λύση όλων των προβλημάτων οξέων – βάσεων – αλάτων, προετοιμάζουμε το διάγραμμα pC-pH με τις γραμμές 2 και 3 από την αρχή. Έτσι το πρώτο βήμα αμέσως μετά θα ήταν να τοποθετήσουμε τη γραμμή 1, δηλ το ισοζύγιο μάζας

Το επόμενο βήμα θα ήταν να τοποθετήσουμε τις γραμμές των $[HCN]$ και $[CN^-]$, αφού προηγουμένως εκφράσουμε την κάθε μία σαν μια συνάρτηση του pH

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{C_{T,CN} - [CN^-]} \Rightarrow [CN^-] = \frac{K_a C_{T,CN}}{[H^+] + K_a} \quad (8)$$

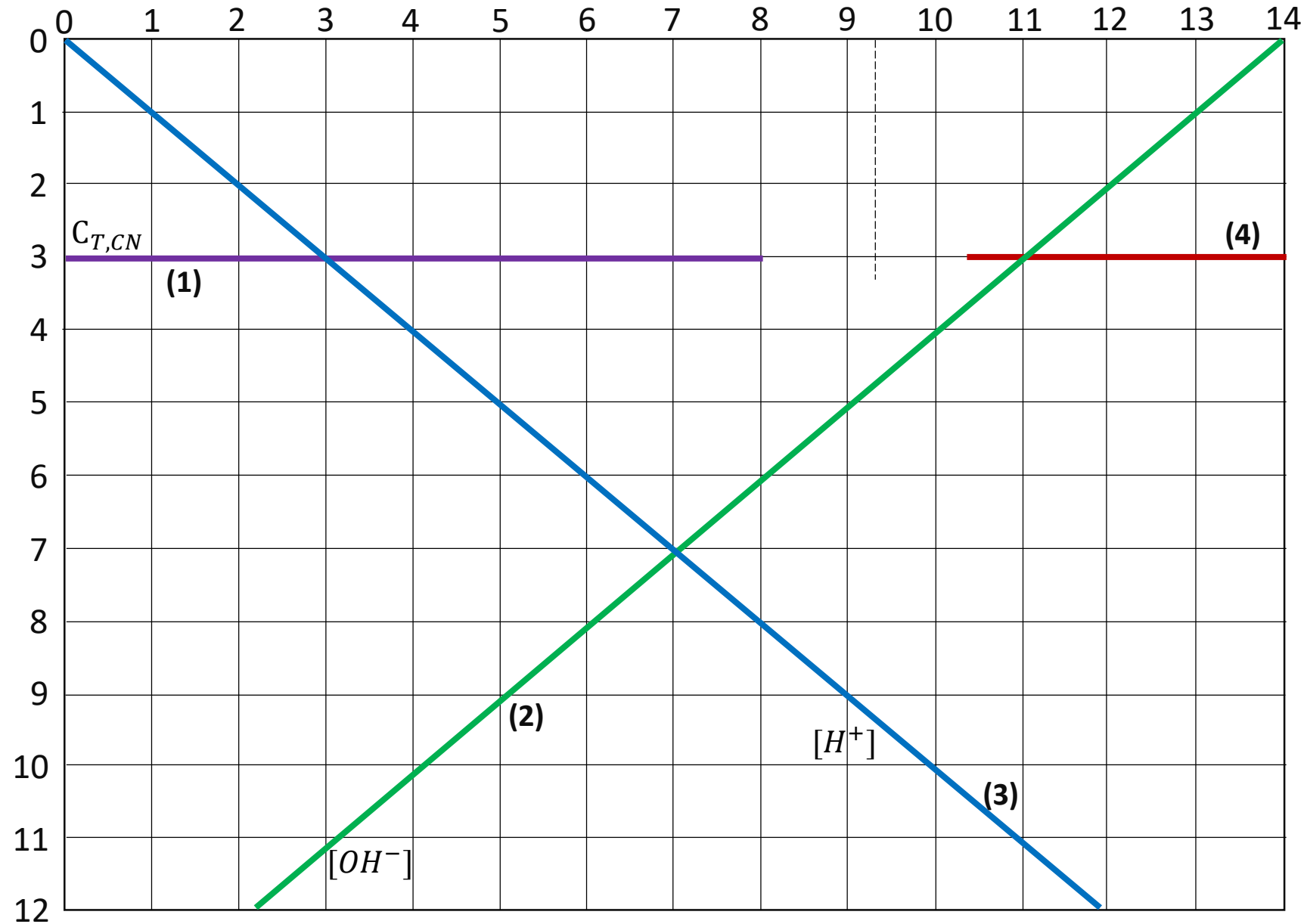
Για την περίπτωση που $K_a \gg [H^+]$ ή $pH > pK_a$ ή $pH > 9,3$ η (8) γίνεται

$$[CN^-] = C_{T,CN} = 10^{-3} \quad \text{ή} \quad p[CN^-] = 3 \quad (9)$$

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

Αυτή παρίσταται με μια οριζόντια ευθεία γραμμή στο σημείο $pC = 3$, για την περιοχή $pH > 9,3$ (**γραμμή 4**).

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Για την περίπτωση που $K_a \ll [H^+]$ ή $pH < pK_a$ η (8) γίνεται

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

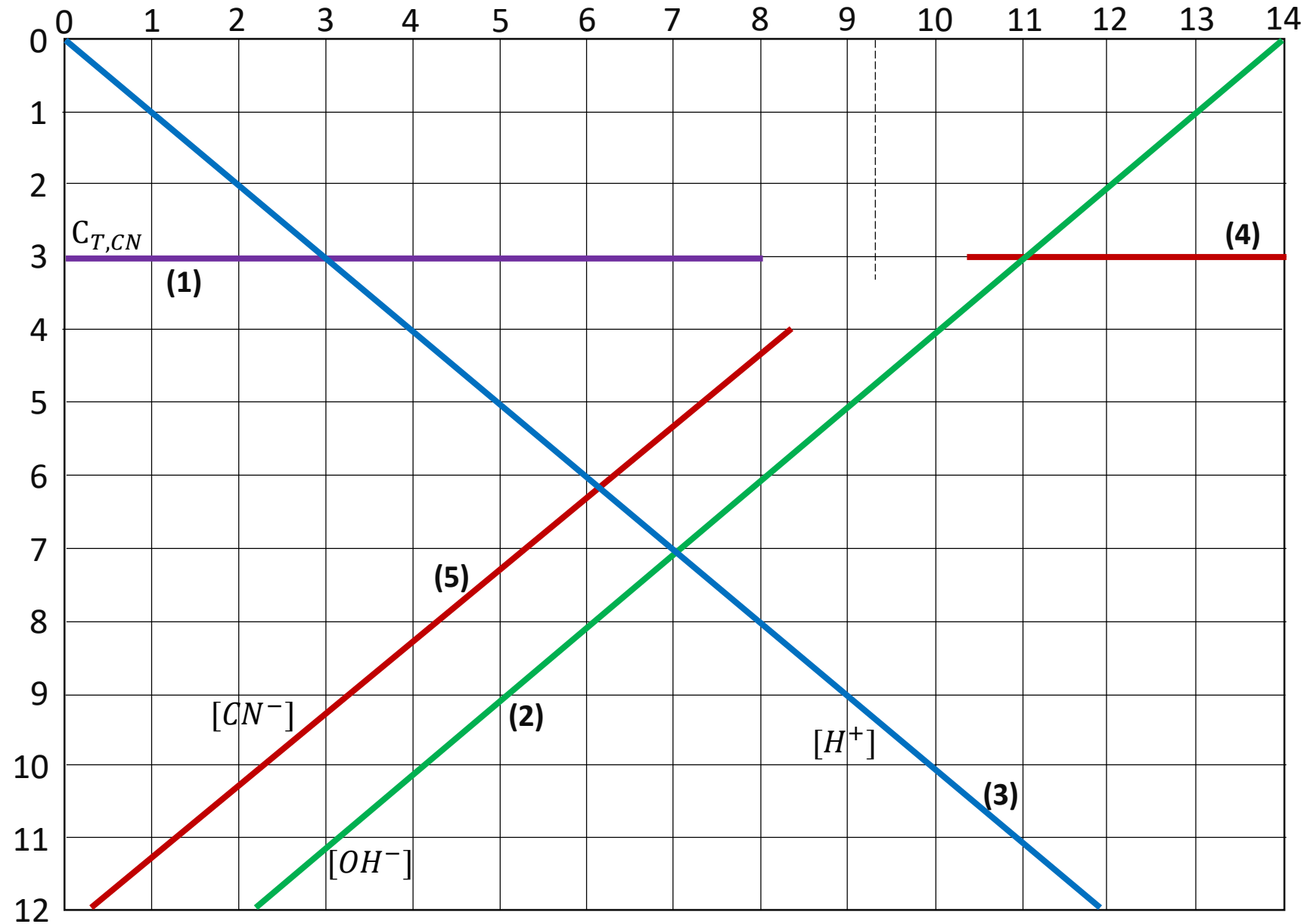
$$p[CN^-] = pC_{T,CN} + pK_a - pH \quad (10)$$

Η κλίση αυτής της ευθείας είναι: $\frac{d(-p[CN^-])}{d(pH)} = -1$ όταν πχ $pH = 3$, τότε

$$p[CN^-] = 9,3 \quad (11)$$

Με βάση την κλίση και την εξίσωση (11), η εξίσωση (10) τοποθετείται στο διάγραμμα pC-pH σαν **γραμμή 5** (περιοχή $pH < 9,3$)

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Η εξίσωση (1) εκφράζεται σαν συνάρτηση του [HCN]

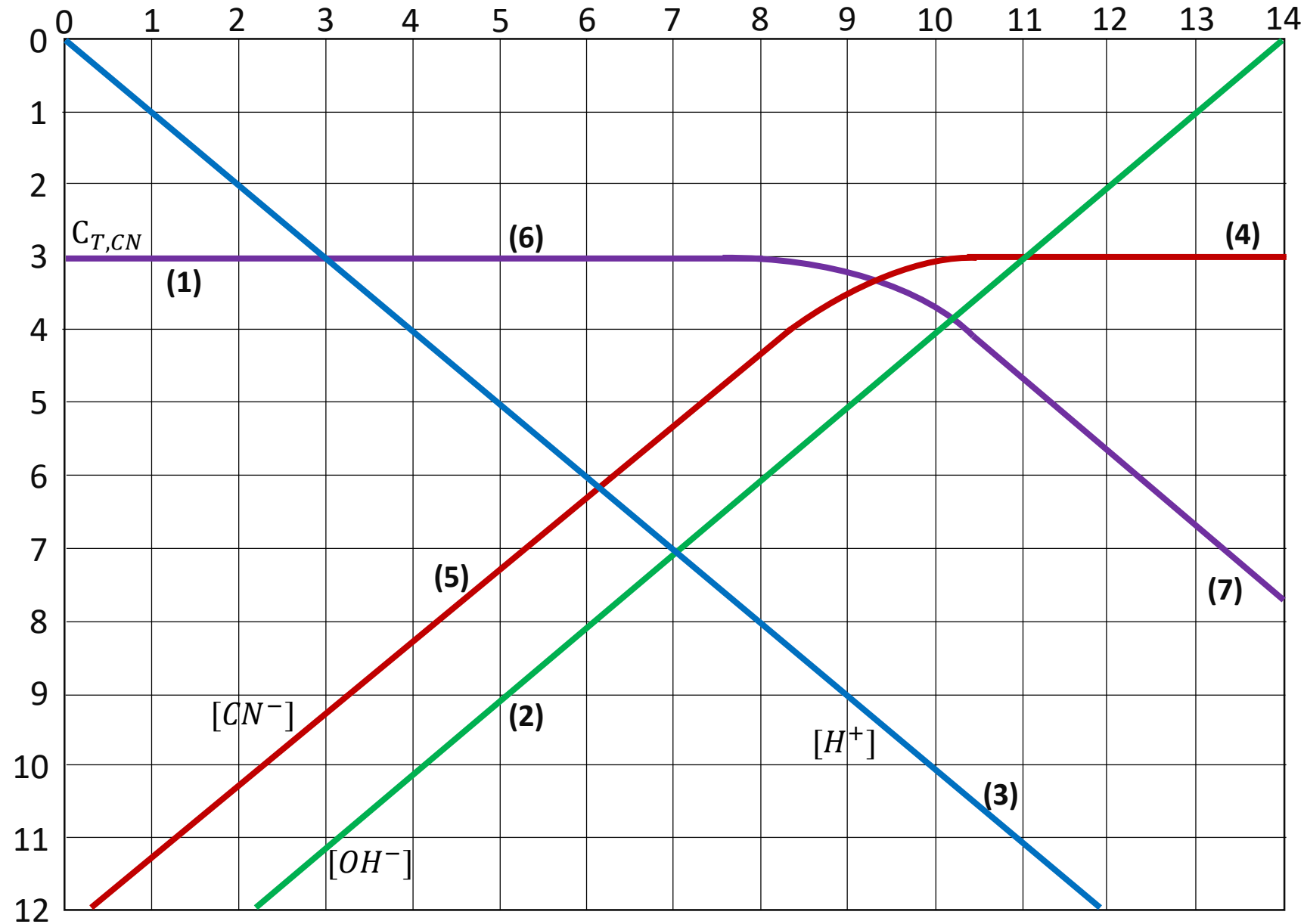
$$K_a = \frac{[H^+](C_{T,CN} - [HCN])}{[HCN]} \Rightarrow [HCN] = \frac{C_{T,CN}[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (12)$$

Για την περίπτωση που $K_a \ll [H^+]$ ή $pH < pK_a$ η (12) γίνεται

$$[HCN] = C_{T,CN} \Rightarrow p[HCN] = pC_{T,CN} = 3 \quad (13)$$

Αυτή παρίσταται με μια ευθεία οριζόντια γραμμή στο σημείο $pC=3$ για την περιοχή $pH < pK_a$ (**γραμμή 6**)

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενή οξέα

Για την περίπτωση που $K_a \gg [H^+]$ ή $pH > pK_a$ η (12) γίνεται

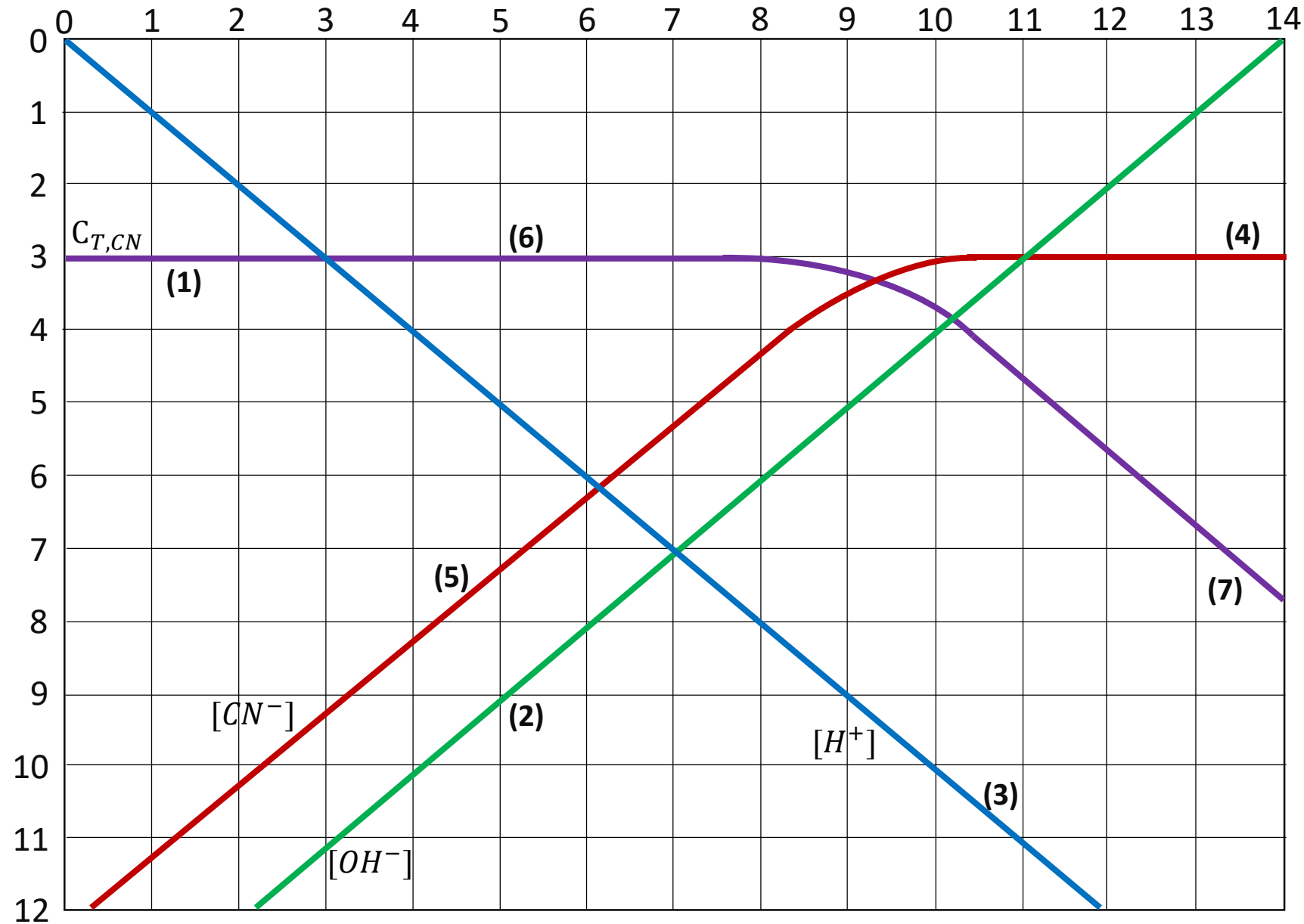
$$[HCN] = \frac{C_{T,CN}[H^+]}{K_a} \rightarrow p[HCN] = pH + pC_{T,CN} - pK_a \quad (14)$$

Η κλίση αυτής της ευθείας είναι: $\frac{d(p[HCN])}{d(pH)} = 1$

$$\text{και όταν } pH = 10,3 \quad p[HCN] = pC_{T,CN} = 4 \quad (15)$$

Με βάση την κλίση και την εξίσωση (15), η εξίσωση (14) τοποθετείται στο διάγραμμα pC-pH σαν **γραμμή 7** (περιοχή $pH > 9,3$)

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Λόγω των υποθέσεων που κάναμε, θα πρέπει να τοποθετήσουμε τις γραμμές των $[HCN]$ και $[CN^-]$ στην άμεση γειτονία του σημείου $pH = pK_a = 9,3$

Από τη εξίσωση (8), όταν $pH = pK_a$ ή $[H^+] = K_a$ έχουμε

$$[CN^-] = \frac{C_{T,CN}}{2} \rightarrow p[CN^-] = pC_{T,CN} + 0,3 \quad (16)$$

Ομοίως από την εξίσωση (12)

$$[HCN] = \frac{C_{T,CN}}{2} \rightarrow p[HCN] = pC_{T,CN} + 0,3 \quad (17)$$

Από τις (16) και (17) συνεπάγεται $[HCN] = [CN^-]$ όταν $pH = pK_a$.

Συνεπώς έχουμε ένα σημείο τομής των γραμμών $[HCN]$ και $[CN^-]$ με τεταγμένη $0,3 \log$ μονάδες κατακόρυφα κάτω από το επίπεδο $pC_{T,CN}$ και τετμημένη $pH = pK_a = 9,3$.

$$[\text{CN}^-] = \frac{C_{\text{T,CN}}}{2} \rightarrow p[\text{CN}^-] = pC_{\text{T,CN}} + 0,3 \quad (16)$$

$$[\text{HCN}] = \frac{C_{\text{T,CN}}}{2} \rightarrow p[\text{HCN}] = pC_{\text{T,CN}} + 0,3 \quad (17)$$

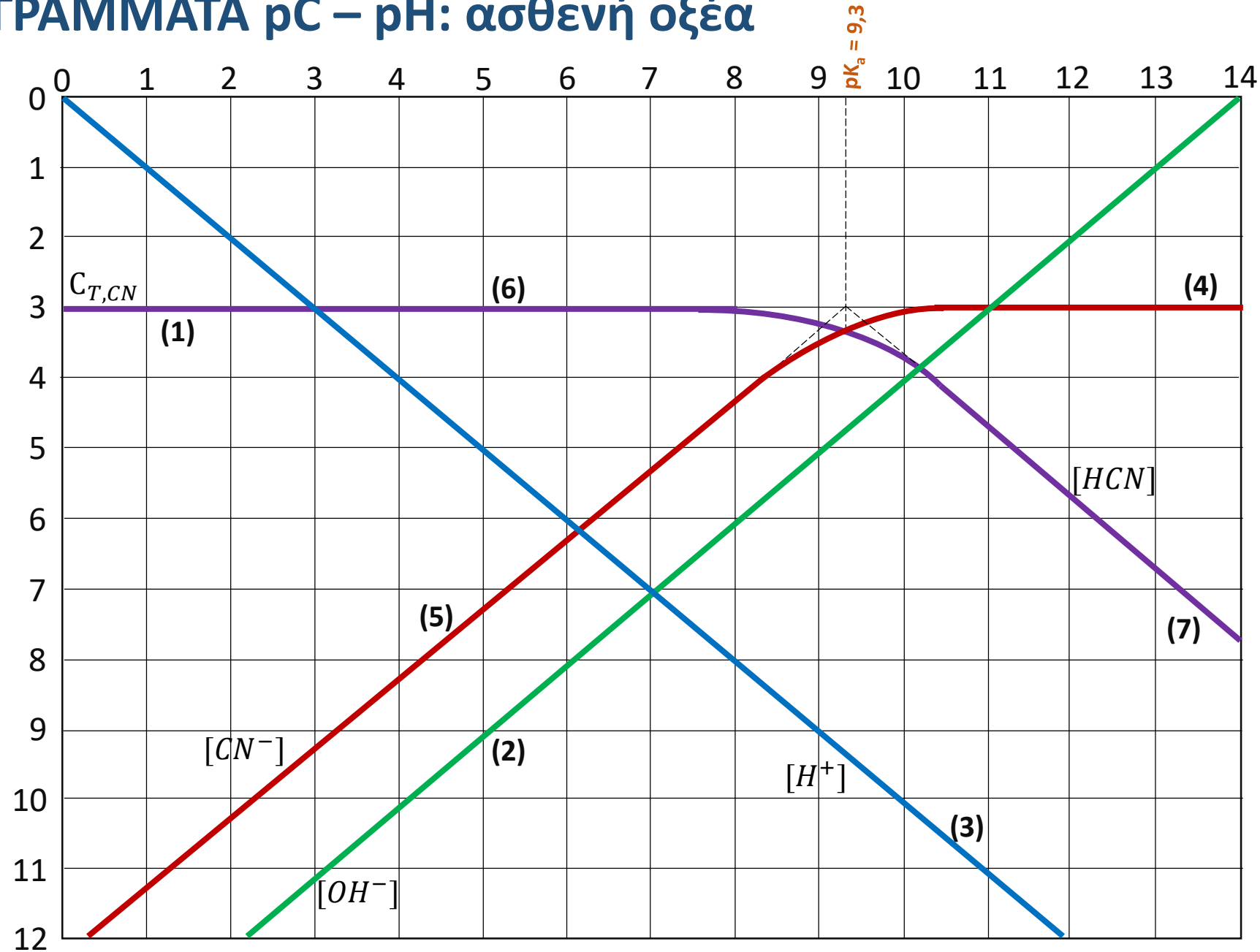
Από τις (16) και (17) συνεπάγεται $[\text{HCN}] = [\text{CN}^-]$ όταν $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Συνεπώς έχουμε ένα σημείο τομής των γραμμών $[\text{HCN}]$ και $[\text{CN}^-]$ με τεταγμένη $0,3 \log$ μονάδες κατακόρυφα κάτω από το επίπεδο $pC_{\text{T,CN}}$ και τετμημένη $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,3$.

Έτσι, οι γραμμές των $[\text{HCN}]$ και $[\text{CN}^-]$ χαράσσονται σαν λείες καμπύλες με όρια $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$
Αν απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια, είναι δυνατόν να υπολογιστούν επιπλέον σημεία για διάφορες τιμές pH από τις εξισώσεις (8) και (12).

Το διάγραμμα pC-pH είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διαφόρων συστατικών του συστήματος, αφού προηγουμένως βρεθεί η τιμή του pH που ικανοποιεί τη συνθήκη πρωτονίου

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Διάγραμμα $pC-pH$ για
το σύστημα $HCN - CN^-$
 $C_{T,CN} = 10^{-3} M$
 $pK_a = 9,3$ και
θερμοκρασία $25^\circ C$

Παράδειγμα

Να υπολογιστεί το pH, pOH, [HCN] και [CN⁻] διαλύματος HCN 10⁻³ M σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 25°C. Να υποτεθεί ότι το σύστημα είναι κλειστό και γ_i = 1.

Χρησιμοποιώντας το προηγούμενο διάγραμμα pC-pH, προσδιορίζουμε το σημείο που ικανοποιεί τη συνθήκη πρωτονίου

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

Το σημείο **A** ικανοποιεί την ανωτέρω συνθήκη διότι [CN⁻] >> [OH⁻] και [H⁺] = [CN⁻]

Το σημείο αυτό έχει τετμημένη pH=6,2

Στην τιμή αυτή και με βάση το διάγραμμα pC-pH έχουμε:

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

$$[H^+] = 10^{-6,2} \text{ M}$$

$$[CN^-] = 10^{-6,2} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 10^{-7,8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,2$$

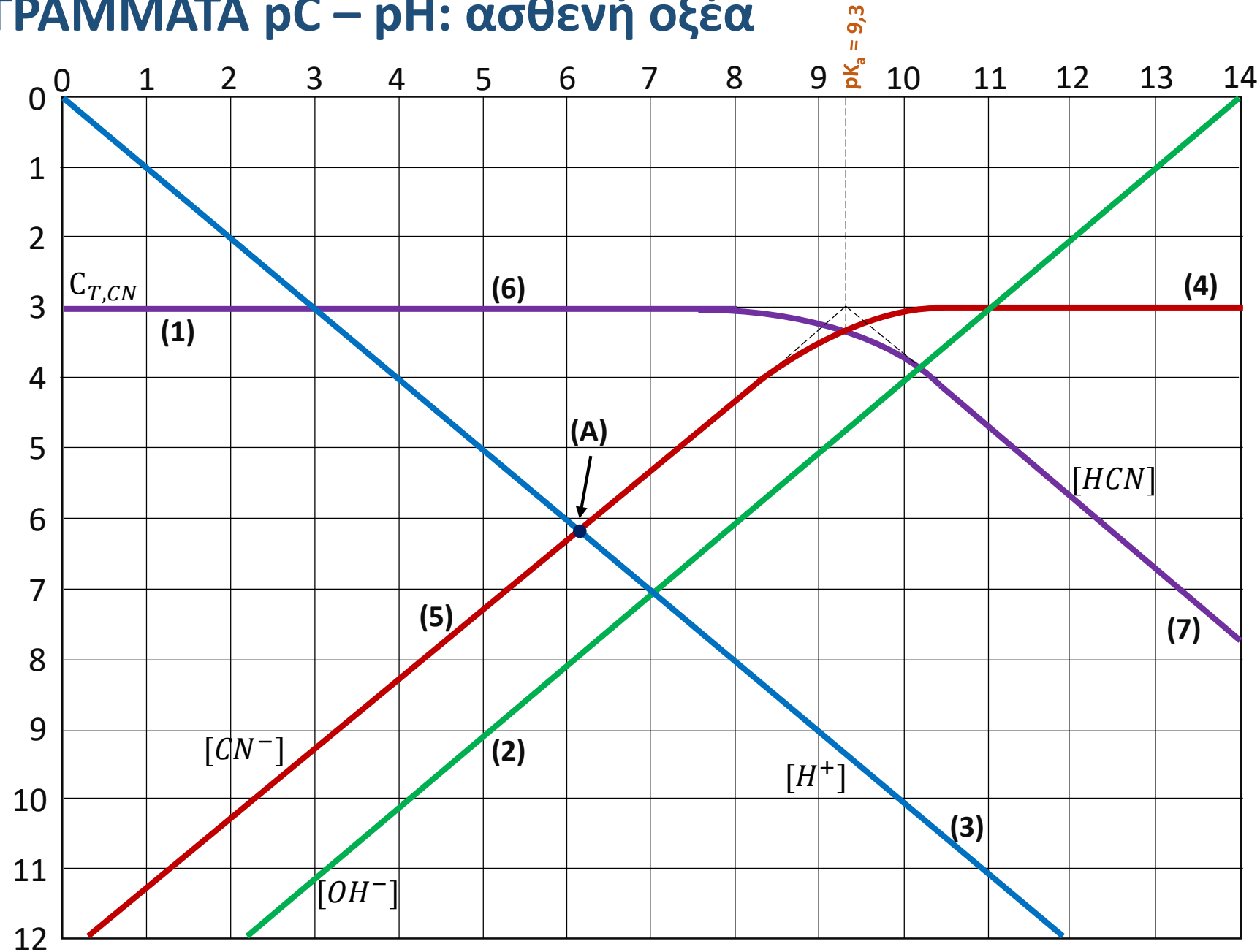
$$\text{pOH} = 7,8$$

Η συνθήκη πρωτονίου ικανοποιείται διότι

$$10^{-6,2} = 10^{-6,2} + 10^{-7,8}$$

$$\% \text{ σφάλμα} = (10^{-7,8} / 10^{-6,2}) \times 100 = 2,5\% < 5\% \text{ αποδεκτό}$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Διάγραμμα $pC - pH$ για
το σύστημα $HCN - CN^-$
 $C_{T,CN} = 10^{-3} M$
 $pK_a = 9,3$ και
θερμοκρασία $25^\circ C$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα

Παράδειγμα

Να προσδιοριστούν οι τιμές των pH , pOH , $[HCN]$, $[CN^-]$ και $[Na^+]$ σε ένα διάλυμα $NaCN$ 10^{-3} M θερμοκρασίας $25^\circ C$. Να υποτεθεί ότι το σύστημα είναι κλειστό και $\gamma_i = 1$.

Η συνθήκη πρωτονίου για $NaCN$ στο νερό είναι $[HCN] + [H^+] = [OH^-]$

Η συνθήκη αυτή ικανοποιείται στο σημείο B του σχήματος.

Στο σημείο αυτό $[HCN] \gg [H^+]$ και $[HCN] = [OH^-]$

Το σημείο B αντιστοιχεί σε $pH=10,1$ άρα

$$[H^+] = 10^{-10,1} \text{ M}, [OH^-] = 10^{-3,9} \text{ M}, [HCN] = 10^{-3,9} \text{ M} \text{ και } [CN^-] = 10^{-3,05} \text{ M}$$

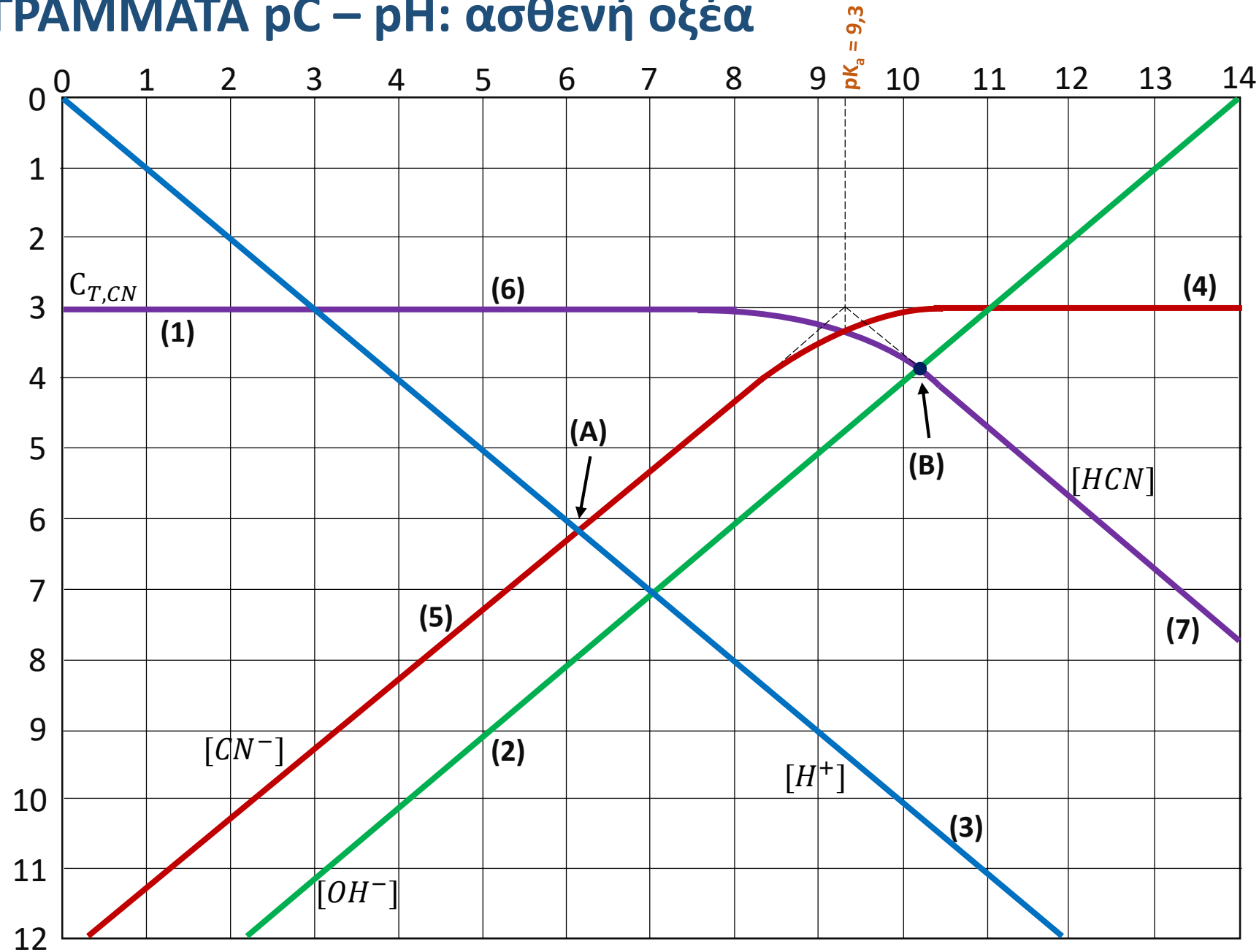
Για πλήρη διάσταση του $NaCN$ θα έχουμε $[Na^+] = 10^{-3} \text{ M}$.

Η συνθήκη πρωτονίου ικανοποιείται διότι

$$10^{-3,9} + 10^{-10,1} = 10^{-3,9}$$

Το % σφάλμα είναι μόλις ένα μικρό κλάσμα του 1%, δηλ αποδεκτό

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενή οξέα



Διάγραμμα $pC-pH$ για
το σύστημα $HCN - CN^-$
 $C_{T,CN} = 10^{-3} M$
 $pK_a = 9,3$ και
θερμοκρασία $25^\circ C$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενή οξέα

Να κατασκευαστεί το διάγραμμα pC-pH υδατικού διαλύματος CH_3COOH συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 25°C και να υπολογίσετε το pH και τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας
Δίνεται για το οξικό οξύ $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Από την επίλυση, όπως αναλύθηκε προηγουμένως, έχει προκύψει:

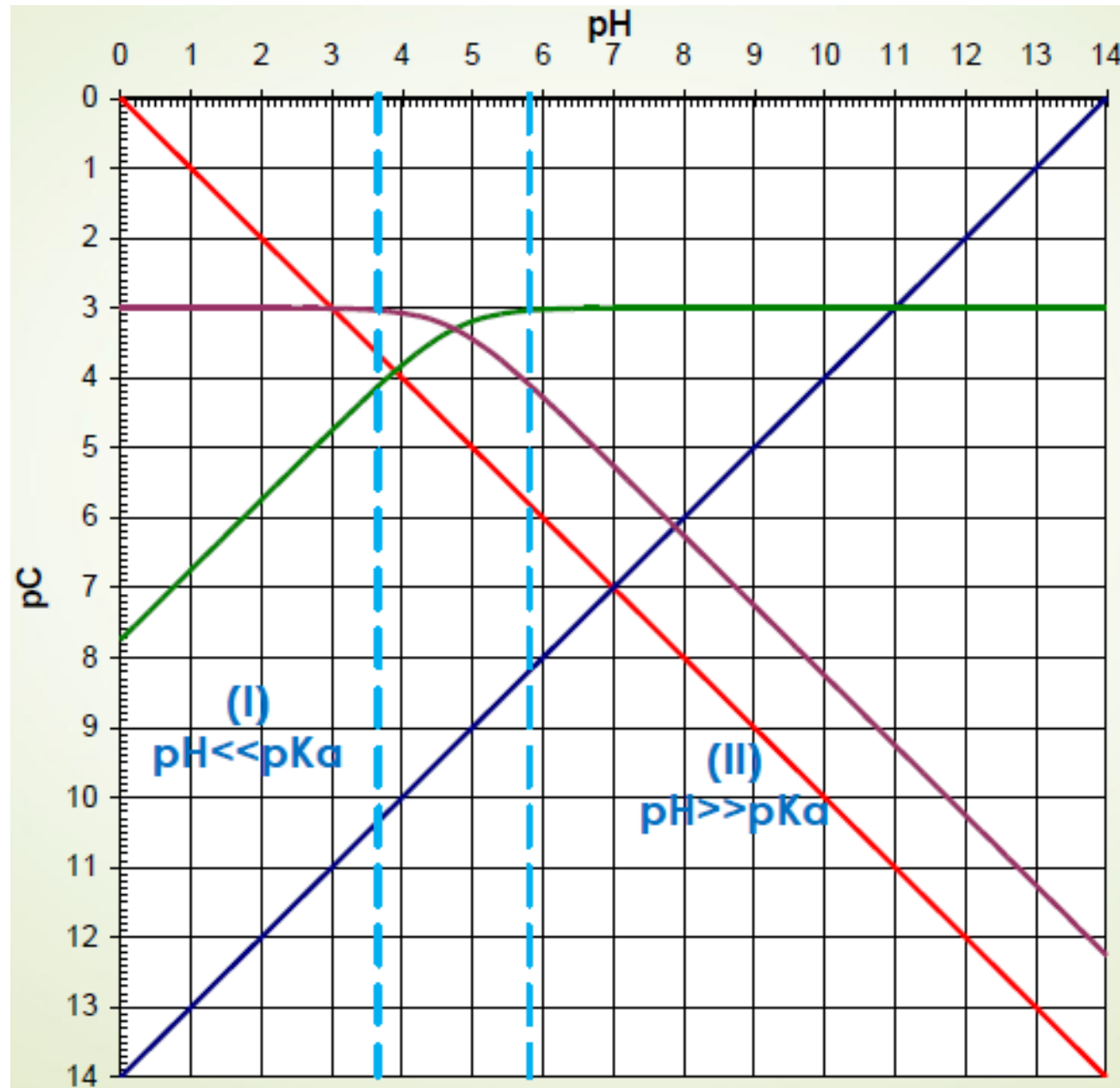
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (1)$$

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

Επίσης γνωρίζουμε ήδη:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad (3)$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενή οξέα



- $[H^+]$
- $[HO^-]$
- $[CH_3COO^-]$
- $[CH_3COOH]$

Ασθενή οξέα HA

$$\log[Ac^-] \approx \log C_T - pK_a + pH$$

Αν $[H^+] \gg K_A$ (Περιοχή I: $pH \ll pK_a$)

τότε η (1) δίνει $[HAc] \approx C_T \Rightarrow \log[HAc] \approx \log C_T$ ή $pC_{HA} = pC_T$ (3)

Ομοίως, η (2) γίνεται: $pC_A = pC_T + pK_a - pH$ (4)

Η (3) είναι μία οριζόντια ευθεία με κλίση 0, ενώ η (4) είναι ευθεία γραμμή με κλίση -1

Ασθενή οξέα HA

$$\log[Ac^-] \approx \log C_T - pK_a + pH$$

Αν $[H^+] \ll K_A$ (Περιοχή II: $pH \gg pK_a$)

τότε η (1) δίνει $\log[HAc] \approx \log C_T + pK_a - pH$ **$pC_A = pC_T - pK_a + pH$ (5)**

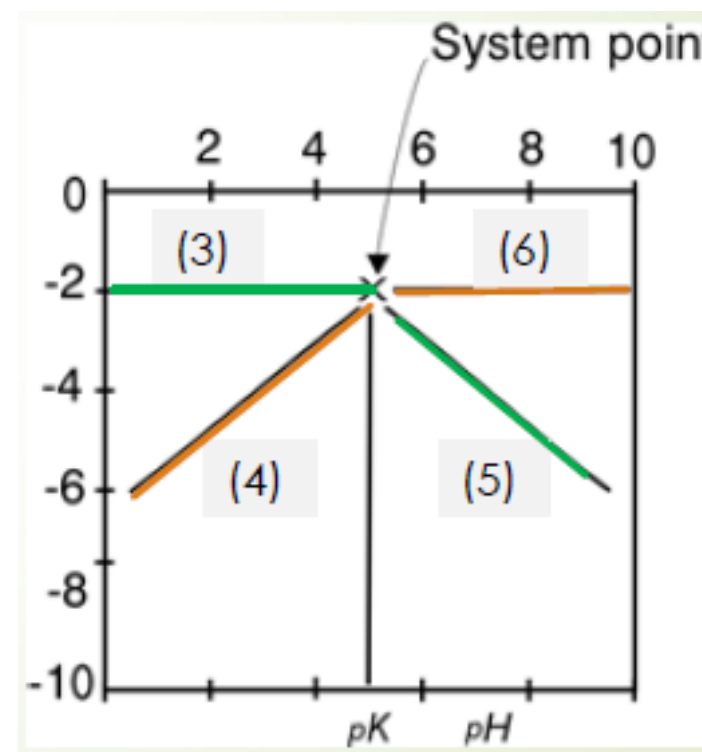
Ομοίως, η (2) γίνεται: $\log[Ac^-] \approx \log C_T$ **(6)**

Η (6) είναι μία οριζόντια ευθεία, ενώ η (5) είναι ευθεία γραμμή με κλίση +1

Ασθενή οξέα HA

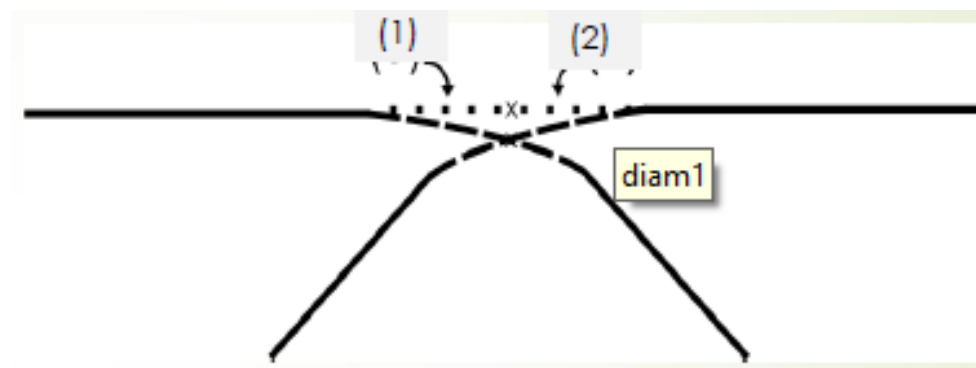
Οι ευθείες γραμμές (7), (8), (9) και (10) διέρχονται από ένα σημείο που λέγεται **σημείο του συστήματος (System point)** και το οποίο βρίσκεται στην τομή της οριζόντιας ευθείας C_T και στη κατακόρυφη ευθεία $pH = pK_A$.

- Οι δύο ευθείες γραμμές (4) και (6) αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση του ιόντος $[A^-]$
- Οι (3) & (5) αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση του οξέος $[HA]$



Ασθενή οξέα HA

Ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενός καμπύλου τμήματος, που αντιπροσωπεύει αντίστοιχα την εξίσωση (2) και εξίσωση (1)



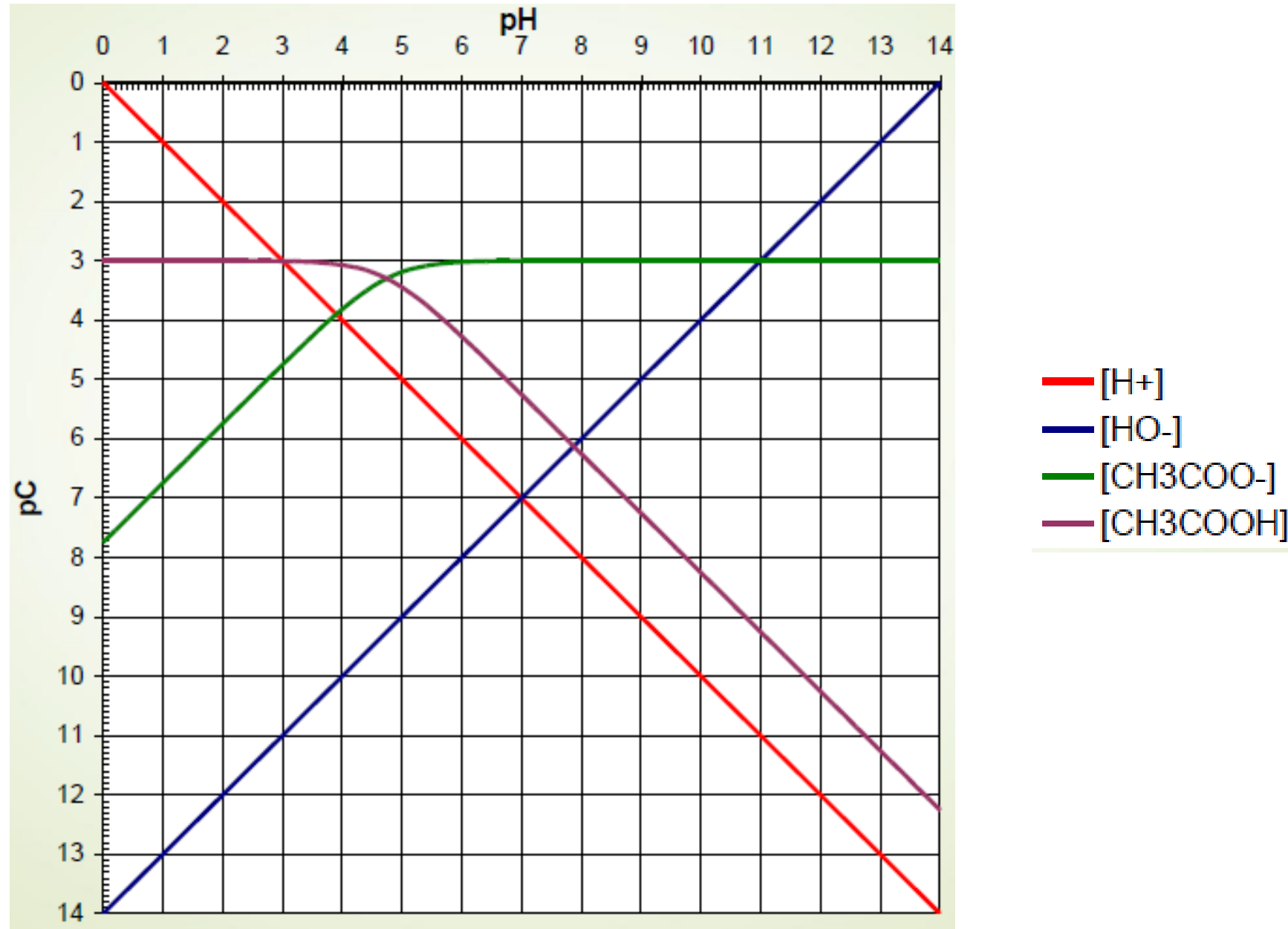
Στο σημείο που τέμνονται τα 2 καμπύλα τμήματα ($[H^+] \approx K_A$ - Περιοχή III: $pH=pK_a$), θα ισχύει

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[HA]}$$

$$[HA] + [HA^-] = C_T$$

$$[HA] = [HA^-] = \frac{1}{2} C_T$$

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ pC – pH



- Για την κατασκευή του διαγράμματος $pC-pH$ χρησιμοποιήθηκαν οι προηγούμενες τρεις εξισώσεις.
- Για τη λύση του συστήματος γραφικά πρέπει να ικανοποιούνται όλες οι εξισώσεις.
- Άρα πρέπει να ικανοποιείται και η εξίσωση της **ηλεκτρικής ουδετερότητας**



Το σημείο της Χ.Ι. είναι εκείνη η τιμή pH στην οποία ικανοποιείται η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας

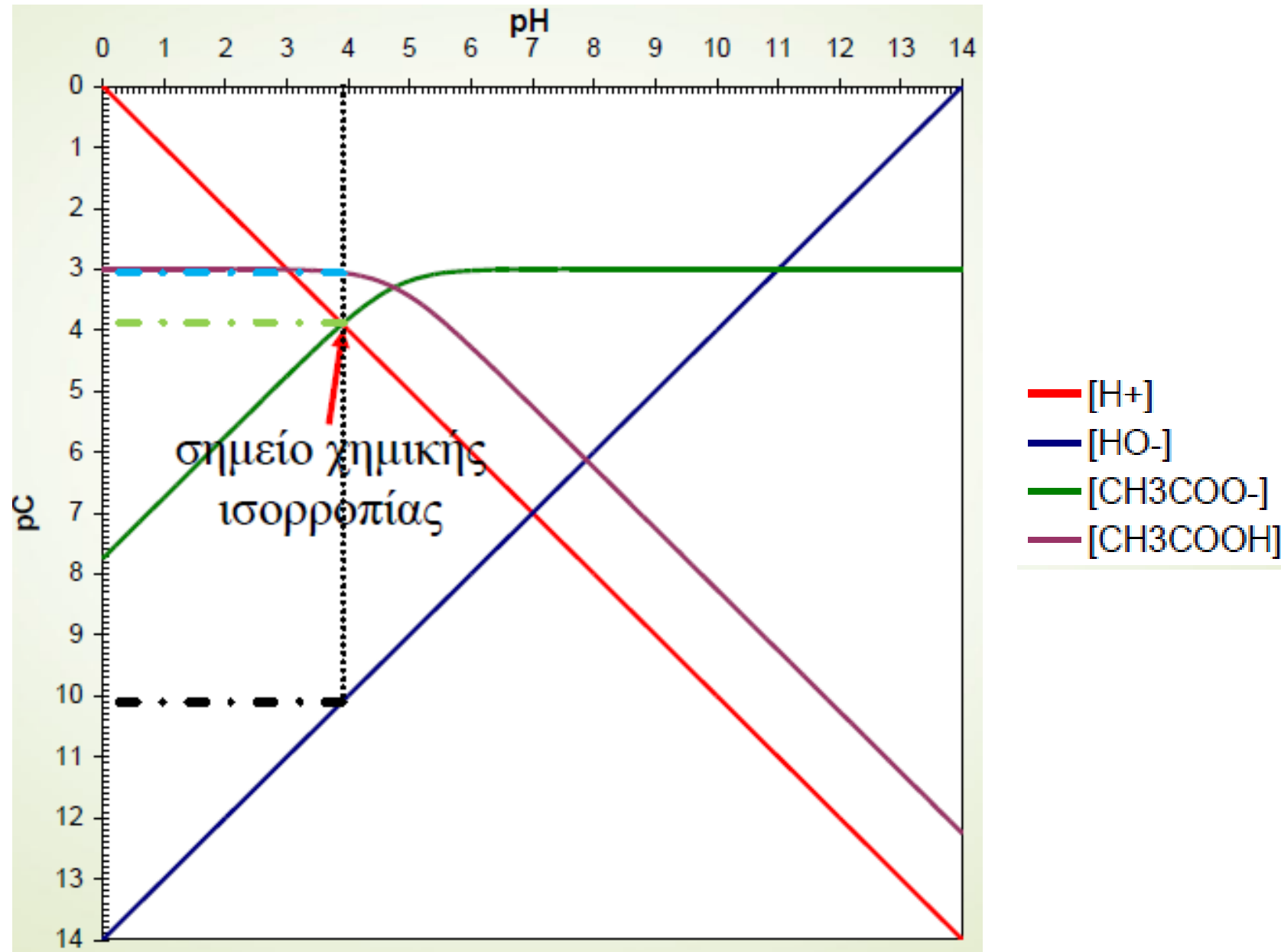
Προχωράμε σε υποθέσεις ότι ένας ή περισσότεροι όροι στην παραπάνω εξίσωση είναι αμελητέοι και στο τέλος τις ελέγχουμε.

- Αφού το διάλυμα είναι όξινο, υποθέτουμε ότι $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{HO}^-]$ και η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας γράφεται προσεγγιστικά:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Η λύση του συστήματος γραφικά βρίσκεται σε εκείνη την τιμή pH για την οποία οι συγκεντρώσεις των H^+ και των CH_3COO^- είναι ταυτίζονται.

Γραφική Επίλυση



Λύση του συστήματος γραφικά

$$\text{pH} = 3,90$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-3,05} = 8,91 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-10,1} = 7,94 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

Έλεγχος:

Ισχύει η υπόθεση ότι $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{HO}^-]$?

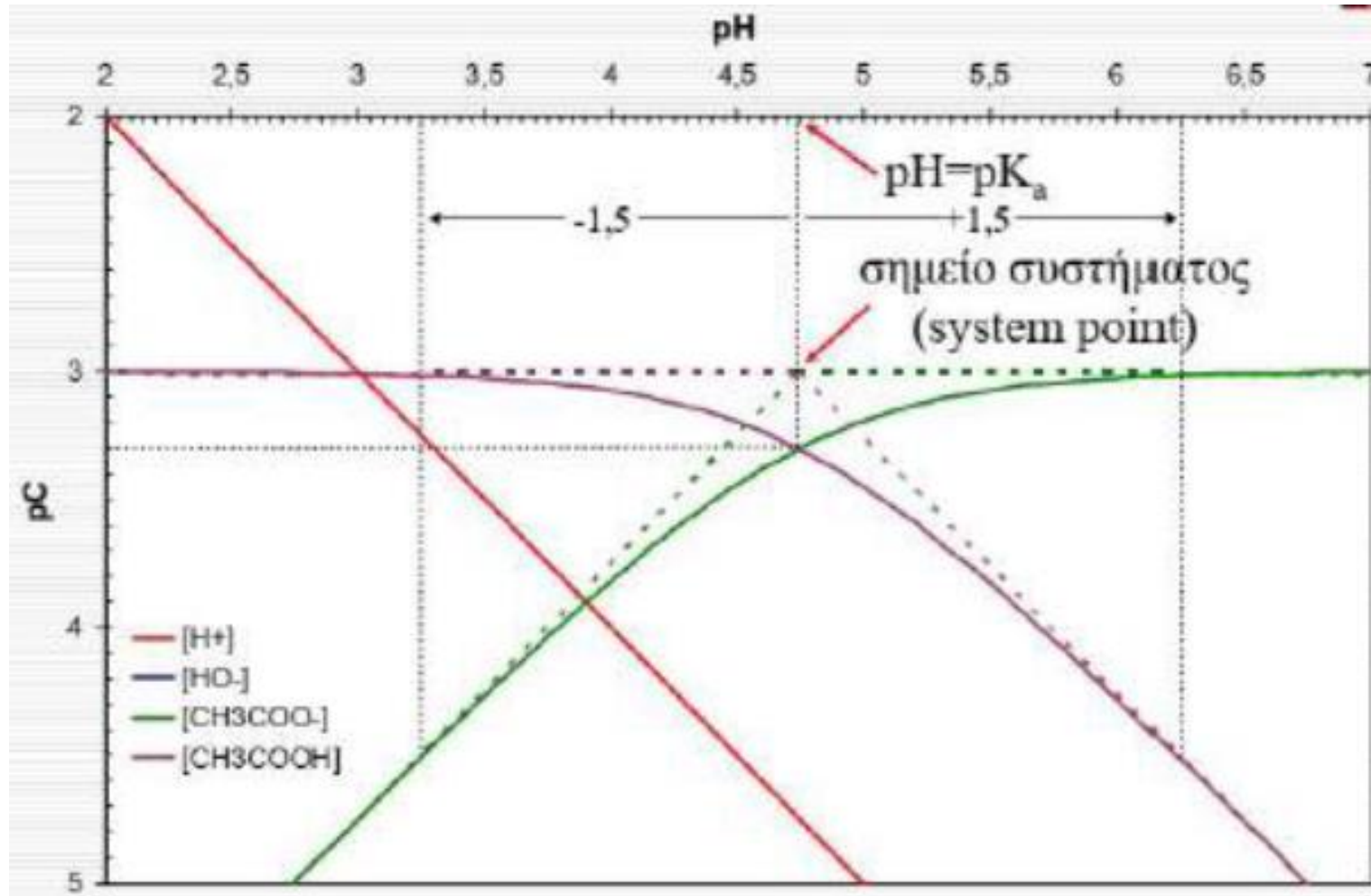
Σωστό!

Παράμετρος	Αριθμητική λύση	Προσεγγιστική λύση	Γραφική λύση
[H ⁺]	$1,255 \times 10^{-4}$	$1,255 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$
pH	3,90	3,90	3,90
[HO ⁻]	$7,97 \times 10^{-11}$	$7,97 \times 10^{-11}$	$7,94 \times 10^{-11}$
[CH ₃ COOH]	$8,746 \times 10^{-4}$	$8,745 \times 10^{-4}$	$8,91 \times 10^{-4}$
[CH ₃ COO ⁻]	$1,254 \times 10^{-4}$	$1,255 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$

Σύντομη Μεθοδολογία Κατασκευής Λογαριθμικών Διαγραμμάτων Συγκεντρώσεων

- A. Φέρνουμε την οριζόντια γραμμή που αντιστοιχεί στον $\log C_T$
- B. Φέρνουμε την **κατακόρυφη ευθεία στο σημείο $pH=pK_a$** . Το σημείο τομής της οριζόντιας και της κατακόρυφης γραμμής είναι το σημείο του συστήματος. ($pH=pK_a$, $pC=pC_T$)
- C. Φέρνουμε από το σημείο αυτό **δύο διαγώνιες ευθείες με κλίση 45°** προς τις δύο πλευρές του σημείου του συστήματος (κλίση +1 και -1).
- D. Τοποθετούμε στην κατακόρυφη γραμμή ένα σημείο **κατά 0,3** λογαριθμικές μονάδες χαμηλότερα από το σημείο του συστήματος.
- E. Ενώνουμε τα οριζόντια τμήματα με τα διαγώνια τμήματα με καμπύλα τμήματα που διέρχονται από το σημείο (B).
- F. Οι γραμμές για τα $[H^+]$ και $[OH^-]$ σύρονται με γωνία 45° και τέμνονται στο σημείο $pH=7$ και $\log C=-7$.

Σύντομη Μεθοδολογία Κατασκευής Λογαριθμικών Διαγραμμάτων Συγκεντρώσεων



Ας τονιστεί εδώ ότι για τη σχεδίαση του καμπύλου τμήματος των γραμμών που παριστάνουν τις άγνωστες συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων χημικών ειδών σαν συναρτήσεις του pH, θεωρούμε μια περιοχή από μια μονάδα του pH εκατέρωθεν του σημείου συστήματος, δηλ μια μονάδα pH εκατέρωθεν της τιμής του pK_a

Πως χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα?

- Οι καμπύλες έχουν την **ίδια μορφή** για όλα τα **μονοπρωτικά οξέα**, τις **μονοϋδροξυλικές βάσεις** και τα **άλατά** τους.
- Δε μετακινούνται για κανένα λόγο οι ευθείες $[H^+]$ & $[OH^-]$
- Για οποιοδήποτε pH, τραβάμε μια κατακόρυφη γραμμή και διαβάζουμε απ' ευθείας τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε κάθε καμπύλη.
- Ενδέχεται να γίνει παράλληλη μετατόπιση των καμπύλων που εκφράζουν τα προστιθέμενα χημικά είδη κατά τέτοιο τρόπο που **το σημείο συστήματος να συμπίπτει με την τιμή του pKa**, και η κάθετη μετατόπιση που εκφράζει τη **συνολική συγκέντρωση των προστιθέμενων χημικών ειδών**

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενείς βάσεις

Να κατασκευαστεί το διάγραμμα pC-pH υδατικού διαλύματος $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ συγκέντρωσης $3,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ στους 25°C και να υπολογίσετε το pH και τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας
Δίνεται για την αμμωνία ότι $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

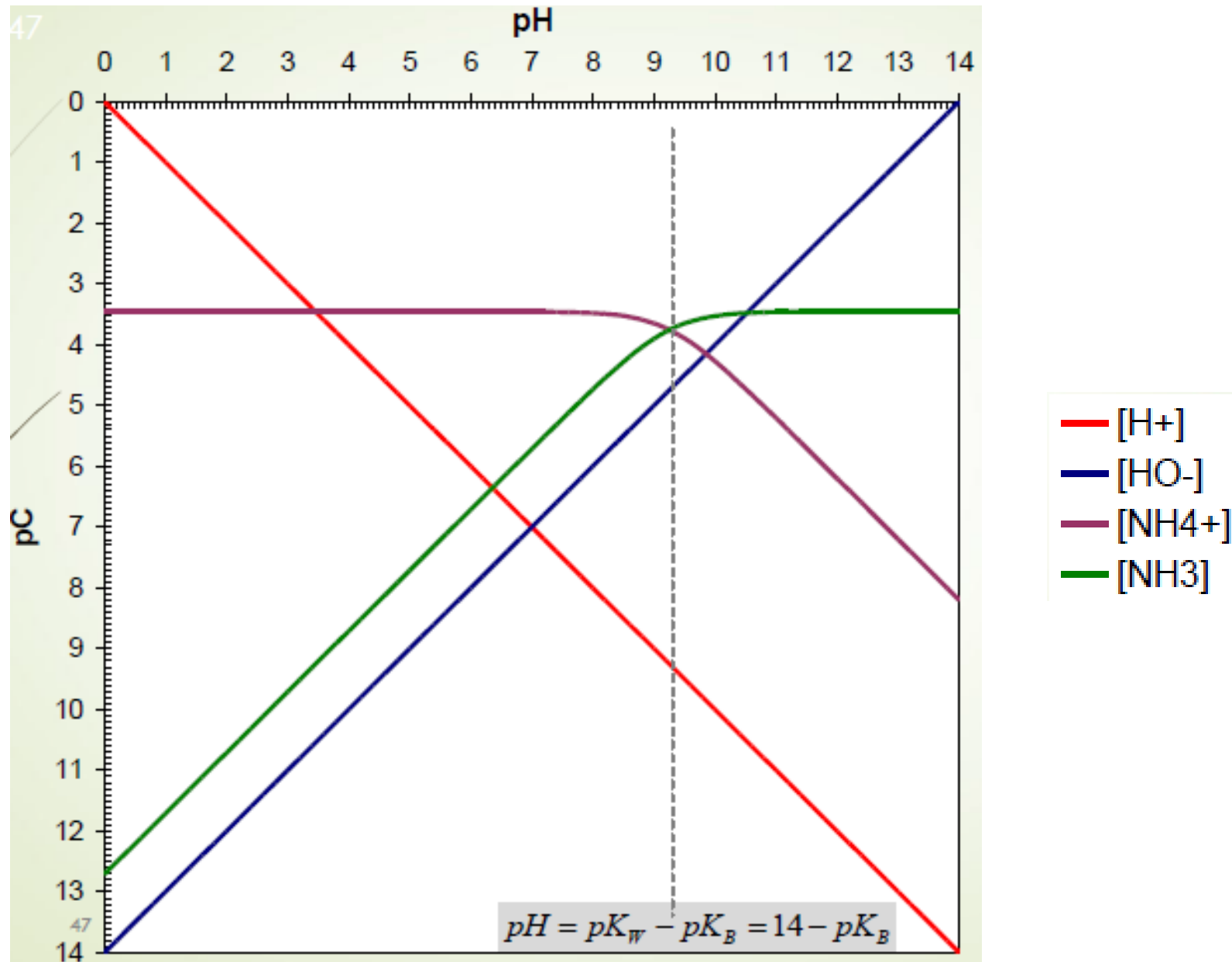
Από την επίλυση, έχει προκύψει:

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$$

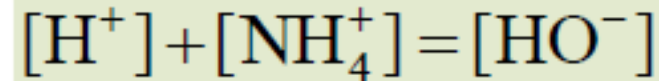
$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενείς βάσεις



Που είναι το σημείο ισορροπίας?

Το σημείο της χημικής ισορροπίας είναι εκείνη η τιμή pH στην οποία ικανοποιείται η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας



- Το διάλυμα είναι αλκαλικό, άρα $[H^+] < 10^{-7}M$.
- Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[H^+]$ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση των $[NH_4^+]$, δηλαδή $[NH_4^+] \gg [H^+]$.

Λύση του συστήματος γραφικά

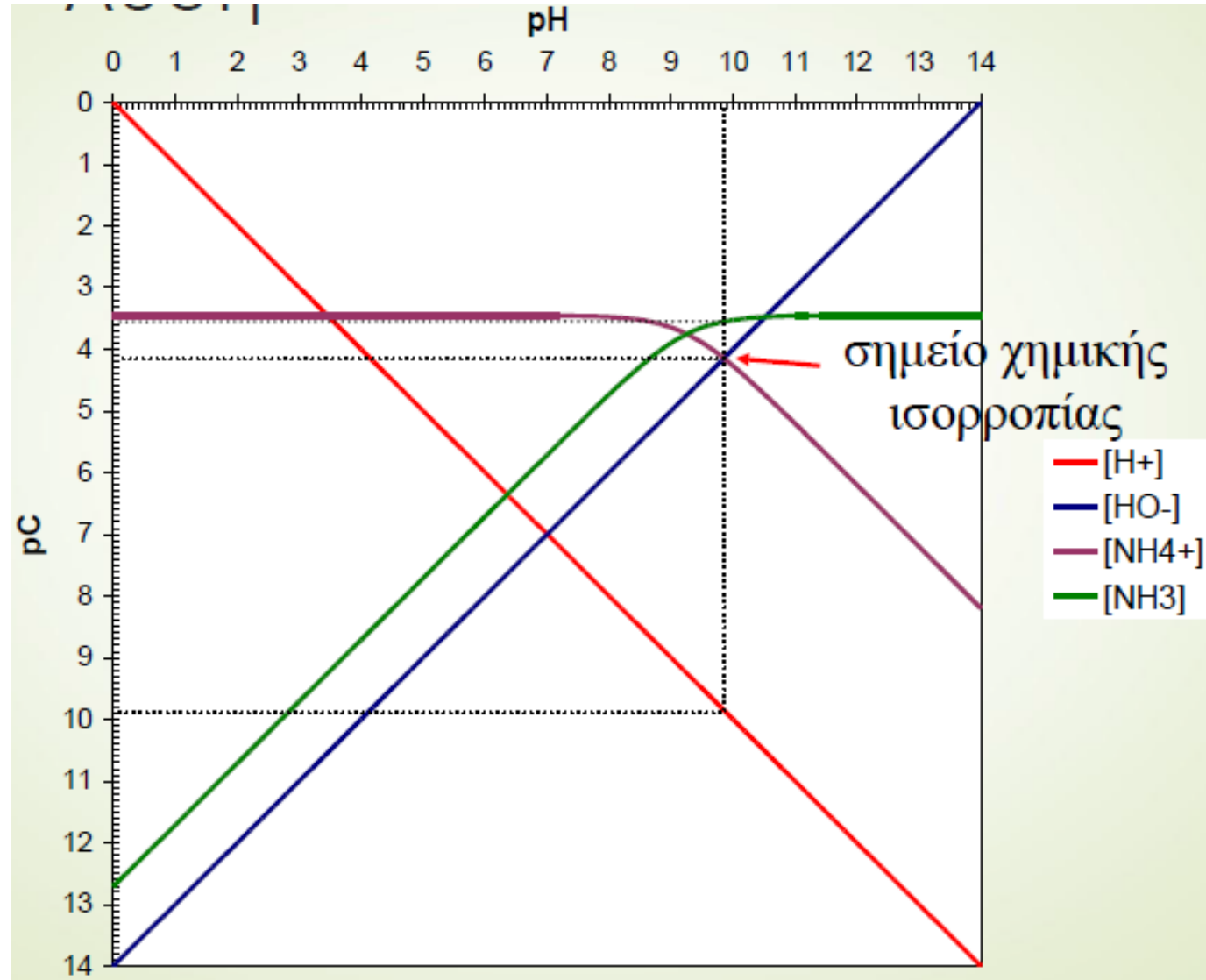
Άρα η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας γράφεται προσεγγιστικά:

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{HO}^-]$$

- Η λύση του συστήματος γραφικά βρίσκεται σε εκείνη την τιμή pH για την οποία οι συγκεντρώσεις των κατιόντων αμμωνίου, NH_4^+ , και των ανιόντων υδροξυλίου, HO^- , είναι ίσες.
- Αυτό συμβαίνει εκεί όπου τέμνονται οι γραμμές οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των παραπάνω ιόντων.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: ασθενείς βάσεις

Λύση του συστήματος γραφικά



$$pH = 9,85$$

$$[H^+] = 10^{-9,85} = 1,41 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{-4,15} = 7,08 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[NH_3] = 10^{-3,55} = 2,82 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας: } [NH_4^+] + [NH_3] = 3,53 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Διαπιστώνουμε ότι πράγματι
ισχύει $[NH_4^+] \gg [H^+]$, άρα η
προσέγγιση που έγινε ήταν
σωστή.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: ασθενείς βάσεις

προσεγγιστική και γραφική λύση

Παράμετρος	Προσεγγιστική λύση	Γραφική λύση
$[H^+]$	$1,41 \times 10^{-10} \text{ M}$	$1,41 \times 10^{-10} \text{ M}$
pH	9,85	9,85
$[HO^-]$	$7,09 \times 10^{-5} \text{ M}$	$7,08 \times 10^{-5} \text{ M}$
$[NH_4^+]$	$7,09 \times 10^{-5} \text{ M}$	$7,08 \times 10^{-5} \text{ M}$
$[NH_3]$	$2,79 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2,82 \times 10^{-4} \text{ M}$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: άλατα

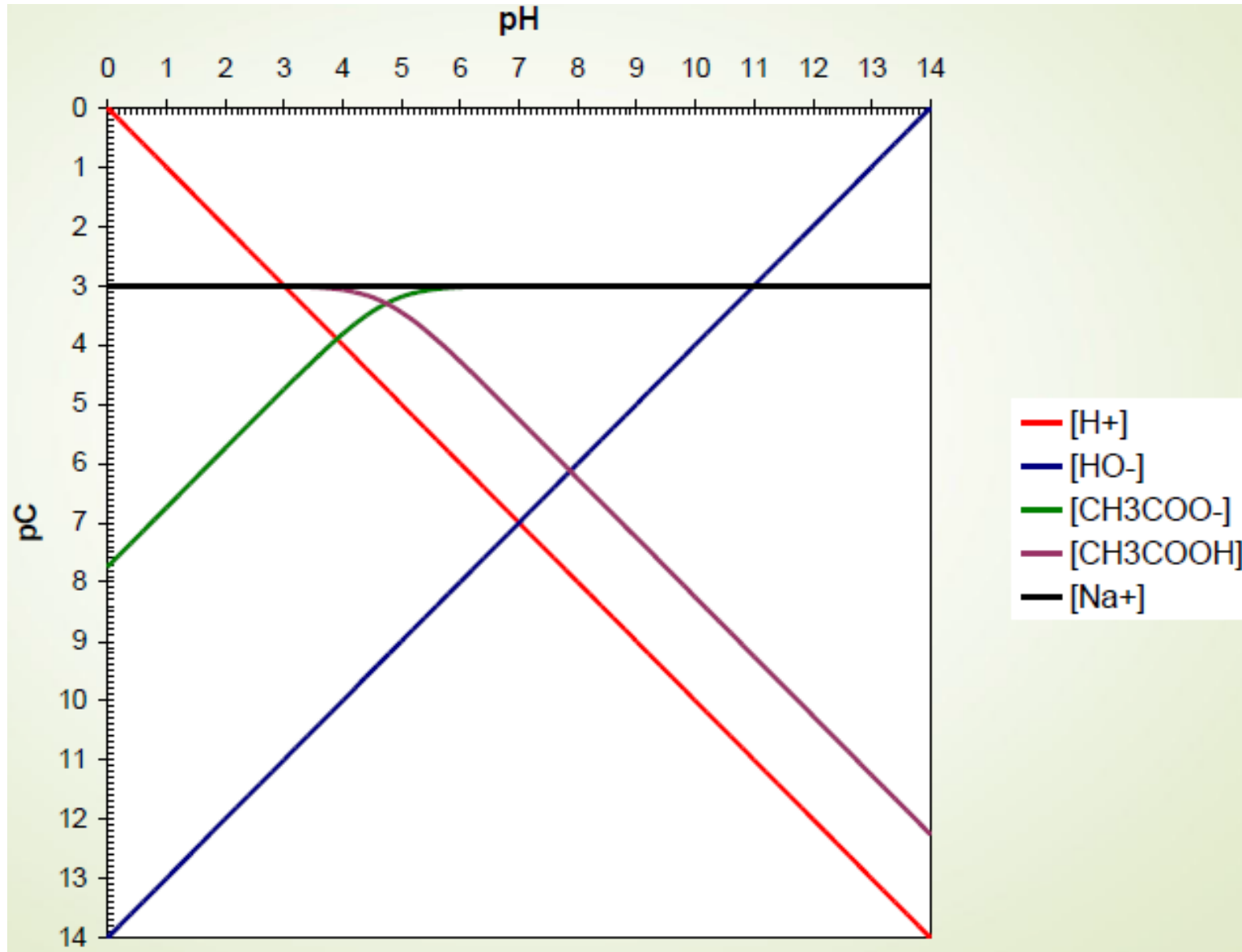
Να κατασκευαστεί το διάγραμμα pC-pH υδατικού διαλύματος οξικού νατρίου, CH_3COONa , συγκέντρωσης $C_T = 10^{-3} \text{ M}$ στους 25°C και να υπολογίσετε το pH και τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας
Δίνεται για το οξικό οξύ $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

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

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HO}^-]$$

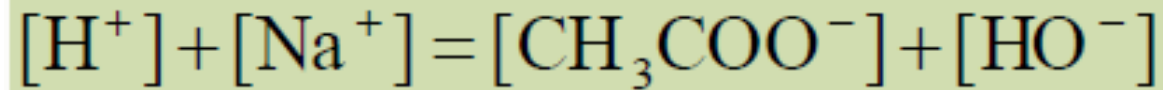
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: άλατα



Λύση του συστήματος γραφικά

Αρκεί να βρούμε που ικανοποιείται η Εξίσωση της Ηλεκτρικής Ουδετερότητας:



Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[H^+]$ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση των $[Na^+]$, δηλαδή $[Na^+] \gg [H^+]$.

Άρα



Που είναι το σημείο ισορροπίας?

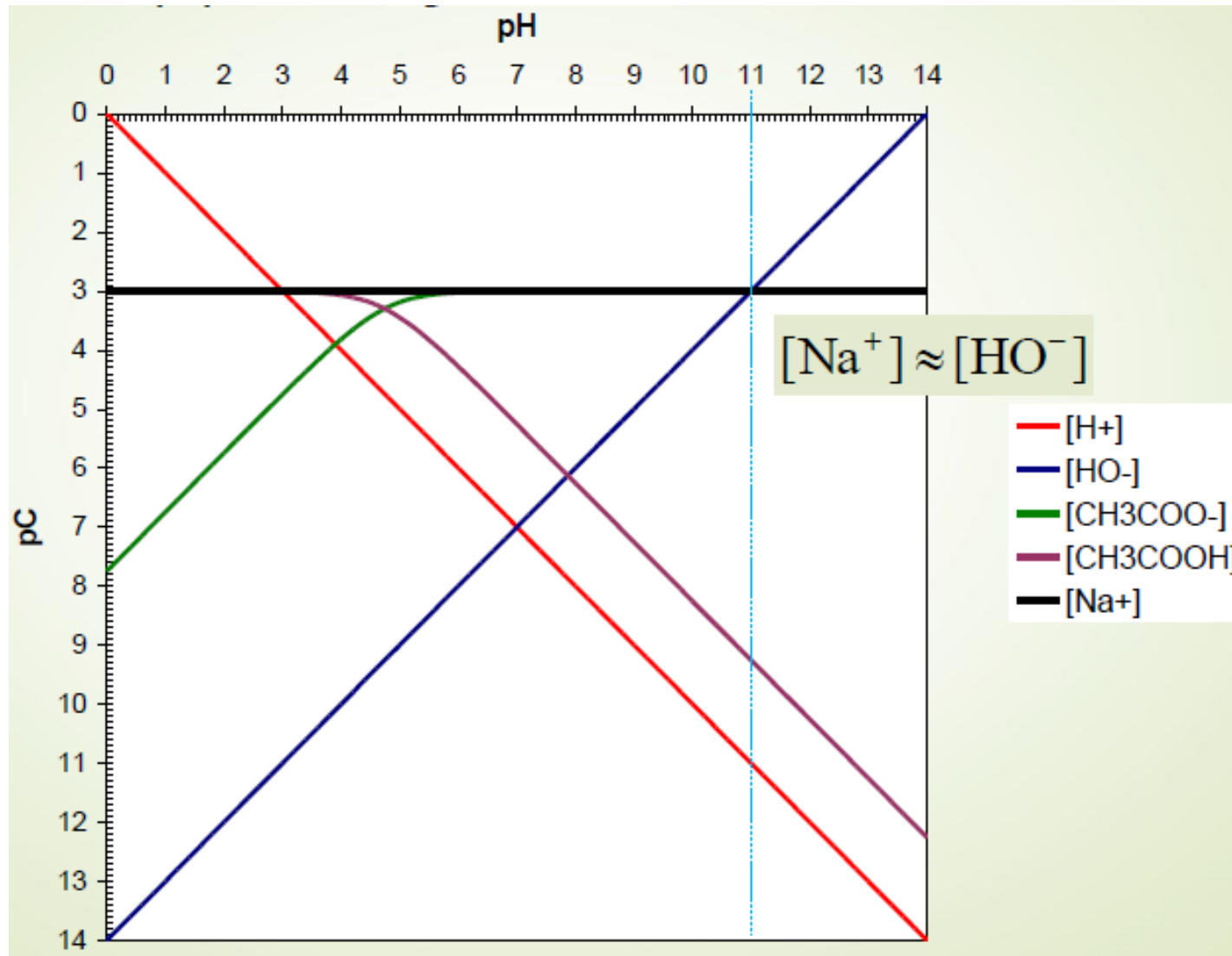
Αν υποθέσουμε ότι $[\text{OH}^-] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ τότε η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας γράφεται προσεγγιστικά:

$$[\text{Na}^+] \approx [\text{HO}^-]$$

- Αυτό ισχύει σε $\text{pH} \approx 11$.
- Όμως σε $\text{pH} \approx 11$, η $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ δεν μπορεί να αγνοηθεί συγκρινόμενη με την $[\text{OH}^-]$.
- Άρα η υπόθεση ότι $[\text{OH}^-] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ είναι λανθασμένη.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: άλατα

Που είναι το σημείο ισορροπίας?



Που είναι το σημείο ισορροπίας?

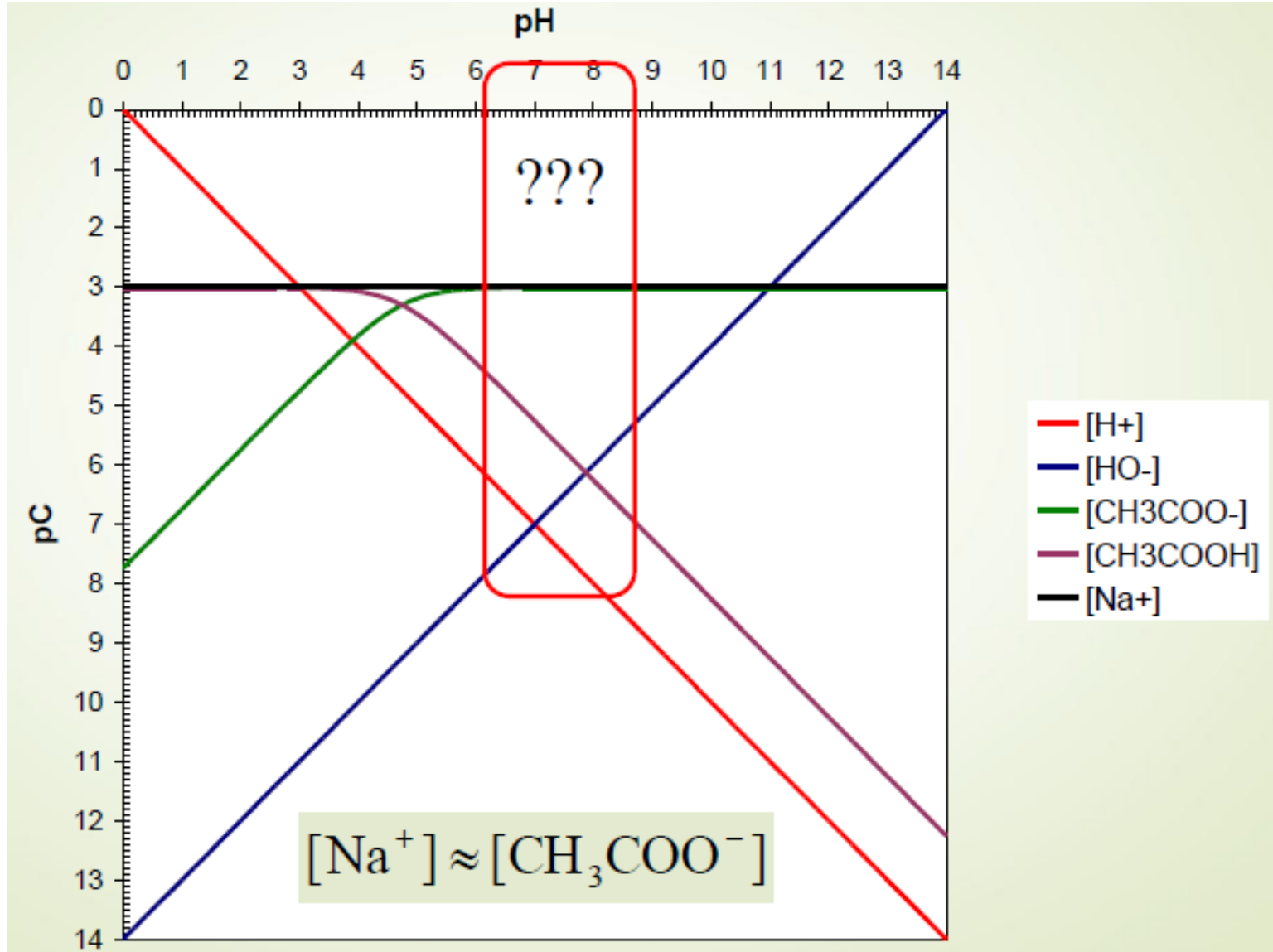
Κάνουμε την αντίθετη υπόθεση, ότι δηλαδή $[\text{OH}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ οπότε η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας γράφεται προσεγγιστικά:



- Όμως αυτό ισχύει σε $6,5 < \text{pH} < 9$.
- Άρα, πως εντοπίζω το σημείο της χημικής ισορροπίας???

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: άλατα

- Άρα, πως εντοπίζω το σημείο της χημικής ισορροπίας???

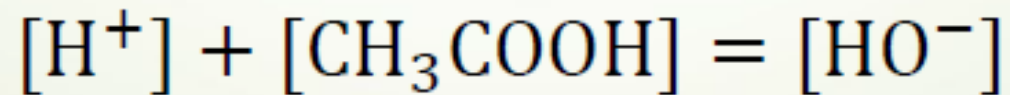


Συμπέρασμα

- Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας **δεν** μπορεί να μας βοηθήσει να βρούμε το σημείο της χημικής ισορροπίας.
- Αυτό συμβαίνει όταν έχουμε ένα ιόν με σχετικά μεγάλη και σταθερή συγκέντρωση σε κάθε τιμή pH , π.χ. ιόν άλατος το οποίο δεν υδρολύεται (π.χ. Na^+)
- Χρειαζόμαστε μια *άλλη* εξίσωση για να βρούμε το σημείο της χημικής ισορροπίας.

Συνθήκη πρωτονίου

- Εξίσωση ισοζυγίου μάζας: $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_T$
- Λόγω της πλήρους διάστασης του άλατος $[Na^+] = C_T$
- Εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας $[H^+] + [Na^+] = [HO^-] + [CH_3COO^-]$



εξίσωση συνθήκης πρωτονίου

Λύση με τη βοήθεια της συνθήκης πρωτονίου

- Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[H^+]$ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση του $[CH_3COOH]$, δηλαδή $[H^+] \ll [CH_3COO^-]$.

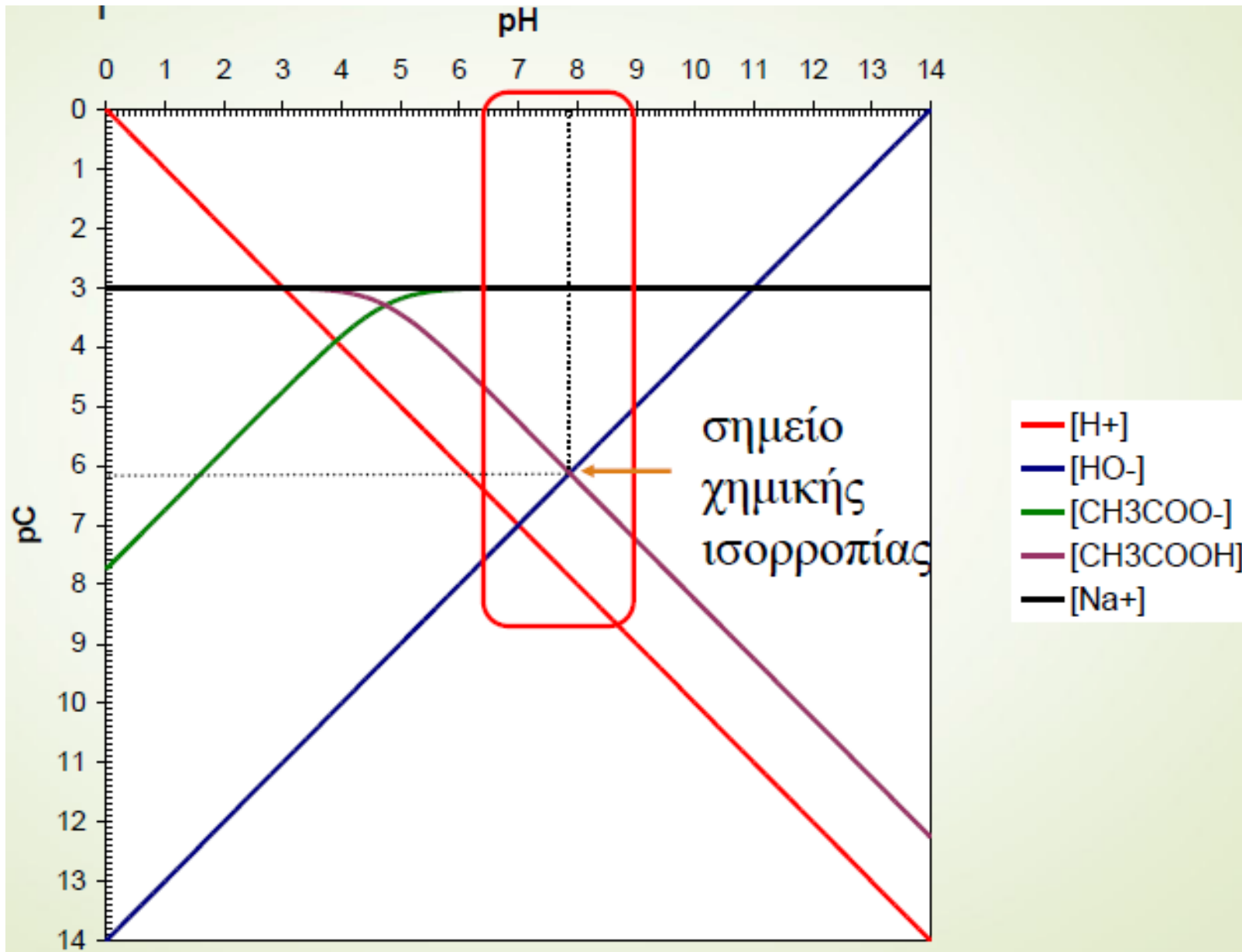
- Άρα η συνθήκη πρωτονίου

$$[H^+] + [CH_3COOH] = [HO^-]$$

- ... γράφεται προσεγγιστικά:

$$[CH_3COOH] \approx [HO^-]$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: άλατα



Λύση

$$\text{pH} = 7,85$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7,85} = 1,41 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HO}^-] = 10^{-6,2} = 6,31 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 10^{-3} \text{ M}$$

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

Ισοζύγιο μάζας: $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-3} \text{ M}$.

Διαπιστώνουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{H}^+] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$ άρα η προσέγγιση που έγινε ήταν σωστή.

προσεγγιστική και γραφική λύση

Παράμετρος	Προσεγγιστική λύση	Γραφική λύση
$[H^+]$	$1,34 \times 10^{-8} \text{ M}$	$1,41 \times 10^{-8} \text{ M}$
pH	7,87	7,85
$[HO^-]$	$7,45 \times 10^{-7} \text{ M}$	$6,31 \times 10^{-7} \text{ M}$
$[CH_3COOH]$	$7,45 \times 10^{-7} \text{ M}$	$6,31 \times 10^{-7} \text{ M}$
$[CH_3COO^-]$	$9,99 \times 10^{-4} \text{ M}$	10^{-3} M

Η συνθήκη πρωτονίου προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των εξισώσεων ισοζυγίου μάζας και ηλεκτρικής ουδετερότητας.

Άρα από τις 3 εξισώσεις: ισοζύγιο μάζας/ηλεκτρική ουδετερότητα/συνθήκη πρωτονίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μόνο τις 2 για την επίλυση προβλημάτων γραφικά.

Συνήθως χρησιμοποιούμε τη **συνθήκη πρωτονίου** αντί της εξίσωσης ηλεκτρικής ουδετερότητας σε περιπτώσεις όπου έχουμε σταθερή και σχετικά μεγάλη συγκέντρωση ενός ιόντος σε όλες τις τιμές pH (π.χ. ιόντα αλάτων).

Συνθήκη πρωτονίου ή μήπως εξίσωση ισοζυγίου μάζας των πρωτονίων?

Βήμα 1

Ορίζουμε αρχικά το **επίπεδο αναφοράς πρωτονίων** - ΕΑΠ (zero level of protons).

τα χημικά είδη που υπάρχουν αρχικά στο
διάλυμα: H_2O , Na^+ , CH_3COO^-

Βήμα 2

Στη συνέχεια βρίσκουμε τα είδη που έχουν κερδίσει πρωτόνια και τα είδη που έχουν χάσει πρωτόνια ως προς τα χημικά είδη που υπήρχαν αρχικά στο διάλυμα:

Χημικά είδη που έχουν κερδίσει πρωτόνια: H^+ , CH_3COOH

Χημικά είδη που έχουν χάσει πρωτόνια: OH^-

Συνθήκη πρωτονίου ή μήπως εξίσωση ισοζυγίου μάζας των πρωτονίων?

Το άθροισμα των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών που έχουν κερδίσει πρωτόνια ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών που έχουν χάσει πρωτόνια ως προς τα αρχικά χημικά είδη.



συνθήκη πρωτονίου

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ pC – pH: άλατα

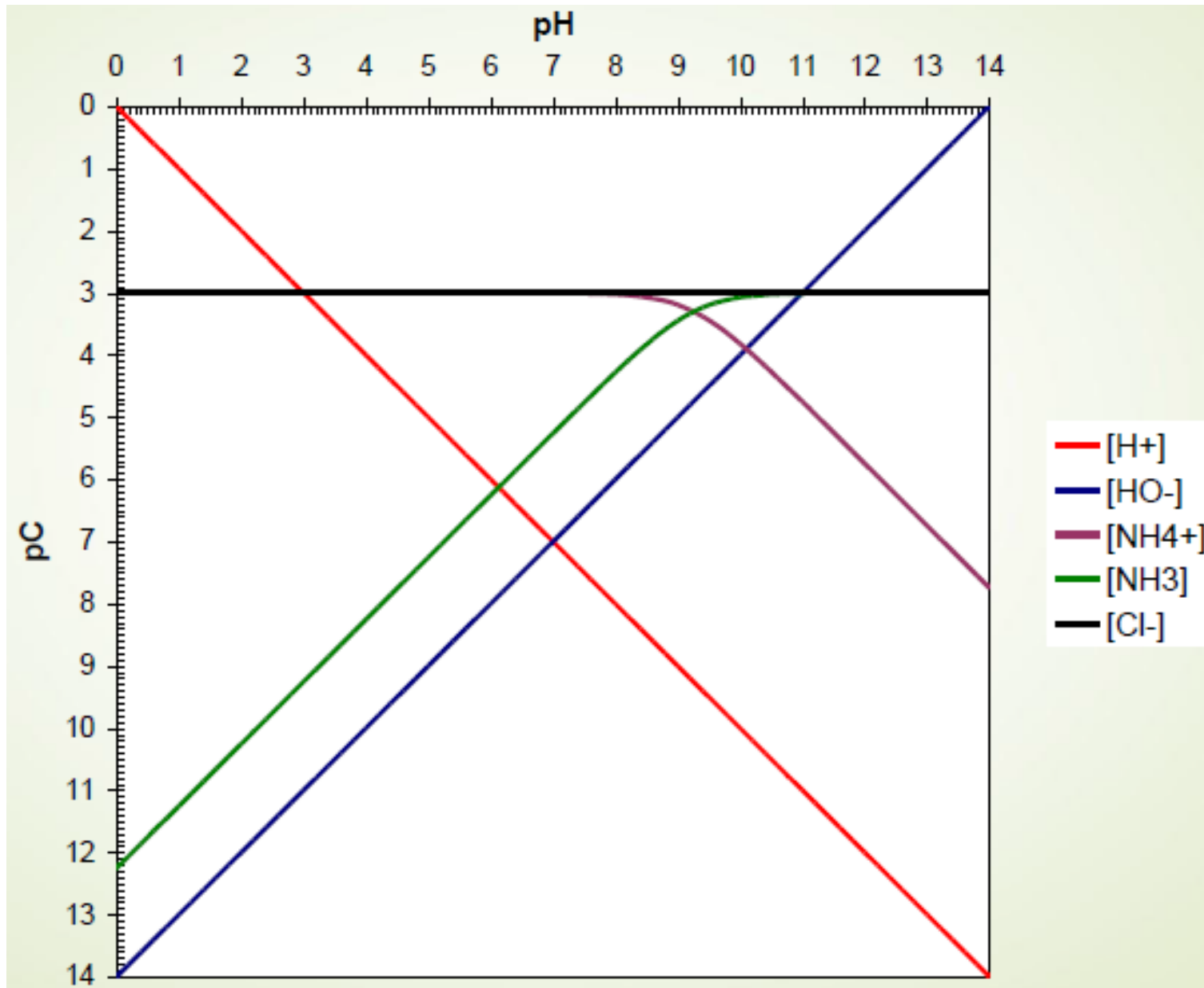
Να κατασκευαστεί το διάγραμμα pC-pH υδατικού διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου, NH_4Cl , συγκέντρωσης $C_T = 10^{-3} \text{ M}$ στους 25°C και να υπολογίσετε το pH και τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας. Δίνεται για την αμμωνία $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_T \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

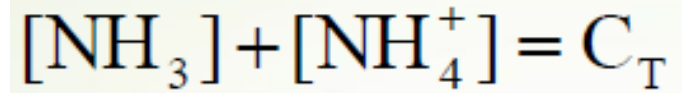
$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_T \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

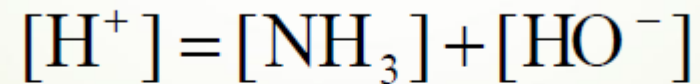
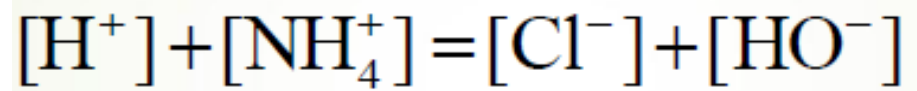
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $pC - pH$: άλατα



Εξίσωση ισοζυγίου μάζας:



Εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας



εξίσωση συνθήκης πρωτονίου

Λύση με τη βοήθεια της συνθήκης πρωτονίου

- Το διάλυμα είναι όξινο, άρα $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$.
- Υποθέτουμε ότι η συγκέντρωση των $[\text{OH}^-]$ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση της $[\text{NH}_3]$, δηλαδή $[\text{NH}_3] \gg [\text{OH}^-]$.

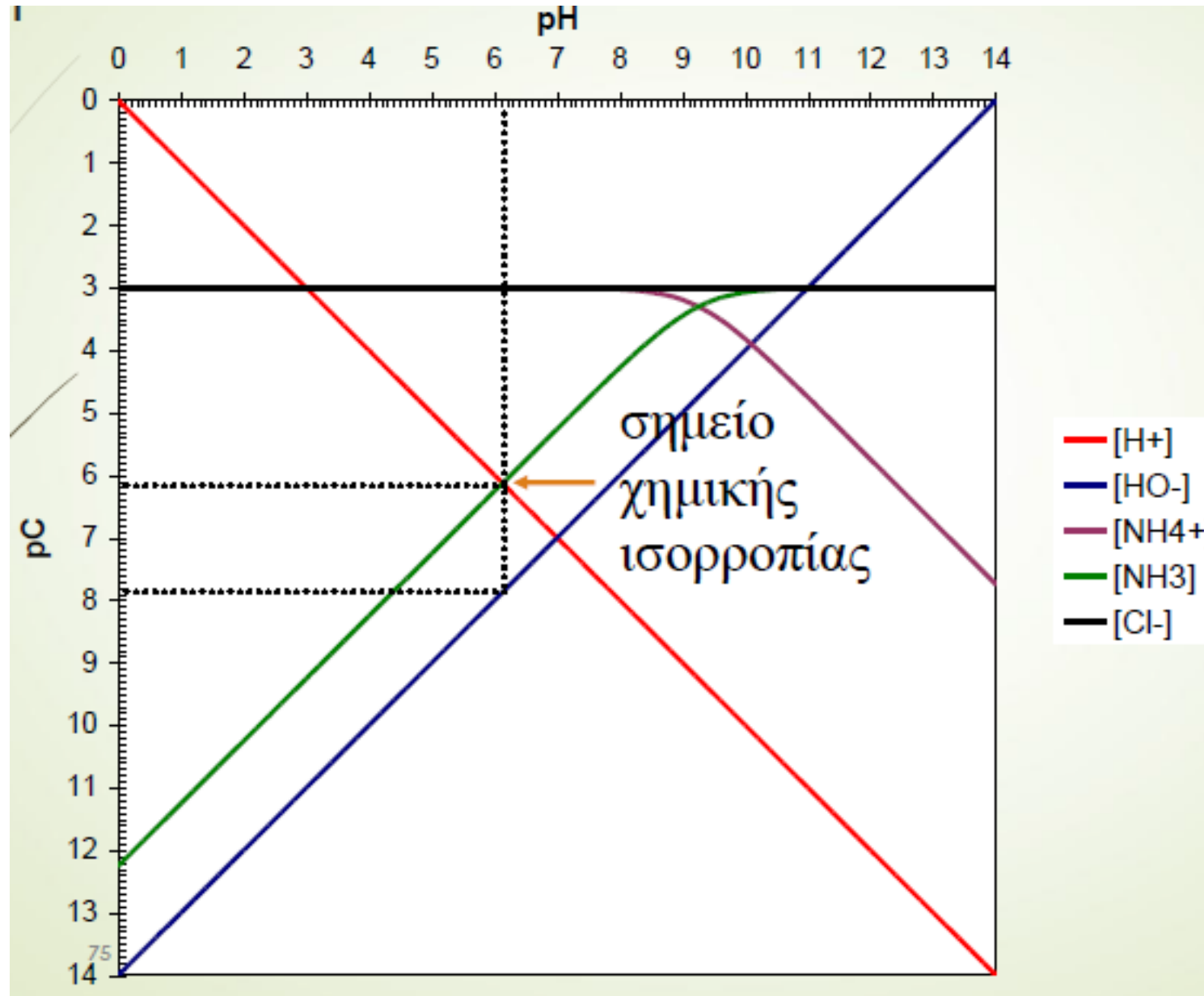
- Άρα η συνθήκη πρωτονίου:

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{HO}^-]$$

- ... γράφεται προσεγγιστικά:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{NH}_3]$$

Λύση με τη βοήθεια της συνθήκης πρωτονίου



$$\text{pH} = 6,15$$

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] = 10^{-6,15} = 7,08 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7,85} = 1,41 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} \text{ M}$$

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

Ισοζύγιο μάζας: $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} \text{ M}$.

Διαπιστώνουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{NH}_3] > [\text{OH}^-]$ άρα η προσέγγιση που έγινε ήταν **σωστή**.

Παράμετρος	Προσεγγιστική λύση	Γραφική λύση
$[\text{H}^+]$	$7,45 \times 10^{-7} \text{ M}$	$7,08 \times 10^{-7} \text{ M}$
pH	6,13	6,15
$[\text{HO}^-]$	$1,34 \times 10^{-8} \text{ M}$	$1,41 \times 10^{-8} \text{ M}$
$[\text{NH}_3]$	$7,45 \times 10^{-7} \text{ M}$	$7,08 \times 10^{-7} \text{ M}$
$[\text{NH}_4^+]$	$9,99 \times 10^{-4} \text{ M}$	10^{-3} M

Ασθενή διπρωτικά οξέα, H_2A

Να κατασκευαστεί το διάγραμμα pC - pH υδατικού διαλύματος ανθρακικού οξέος, H_2CO_3 , συγκέντρωσης $C_T = 10^{-3}$ M στους $25^\circ C$ σε κλειστό σύστημα, και να υπολογίσετε το pH και τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας. Δίνεται για ανθρακικό οξύ $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$

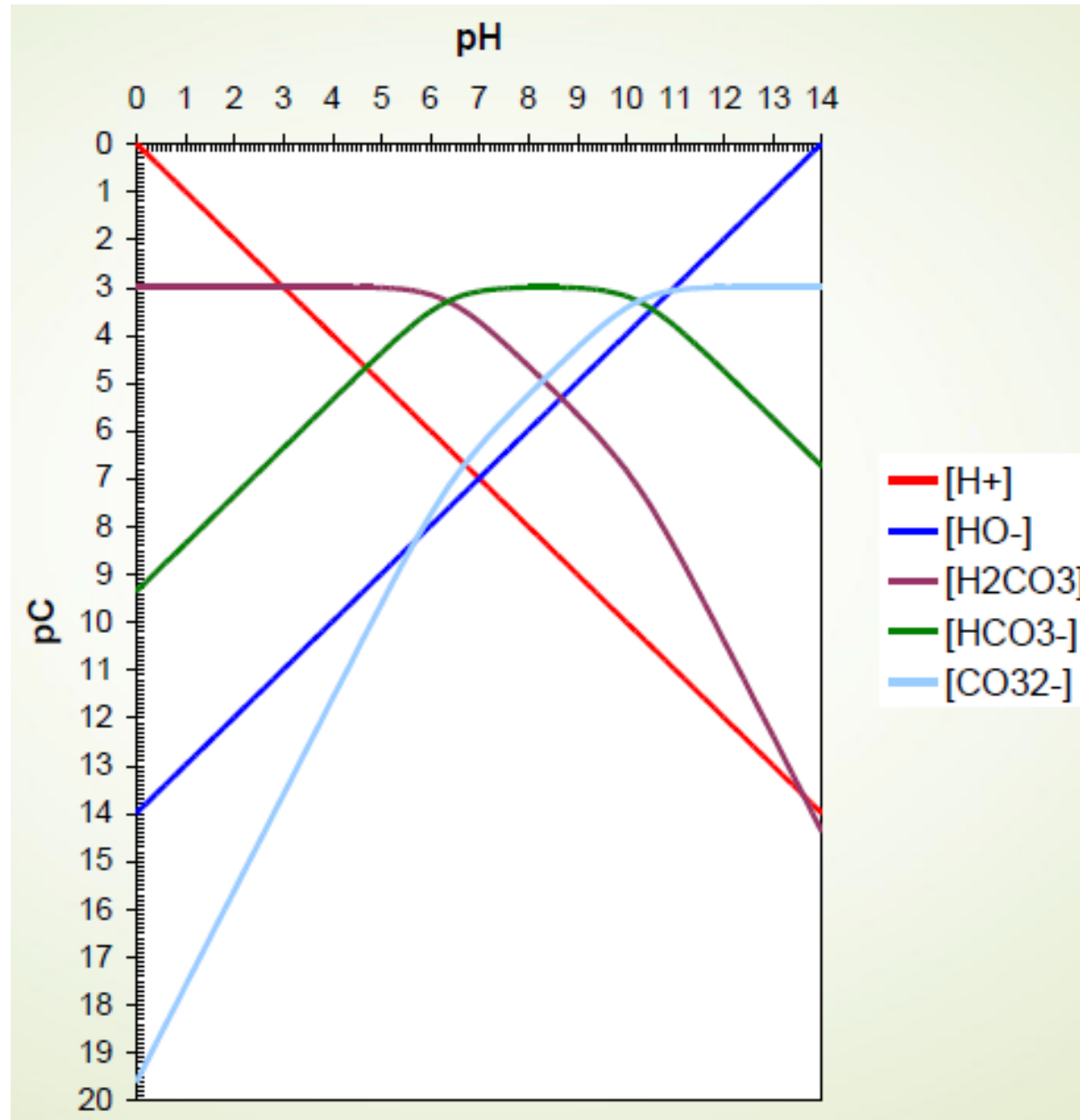
$$[HO^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{C_T \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T \cdot K_{a1} \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Ασθενή διπρωτικά οξέα, H_2A



Ανθρακικό οξύ H_2CO_3 : Γραφική λύση

- Το διάλυμα είναι όξινο, άρα $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$
- Επιπλέον, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ μιας και $K_{\alpha 1} \gg K_{\alpha 2}$.

- Άρα η εξίσωση της ηλεκτρικής ουδετερότητας:

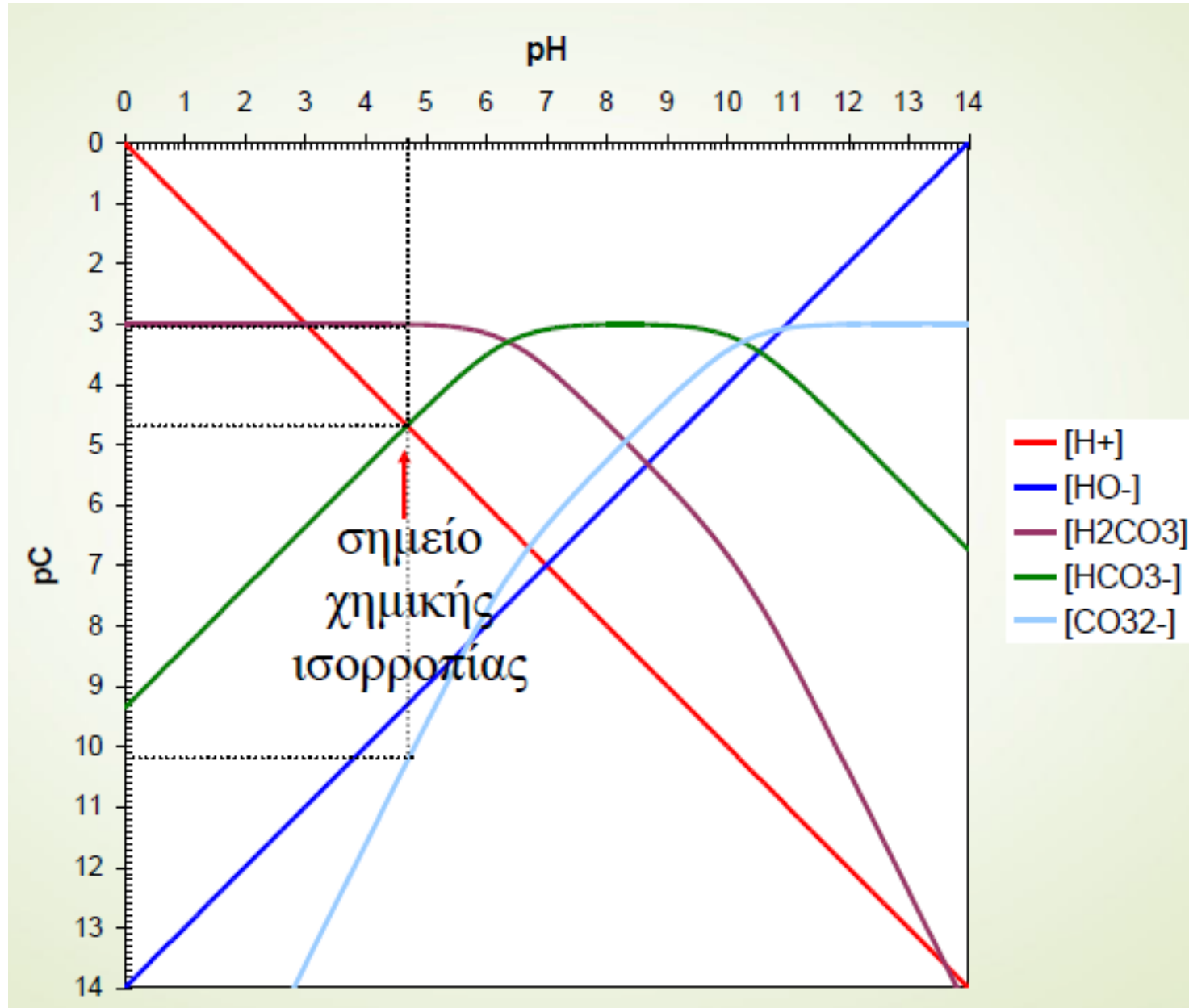
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-]$$

- ... γράφεται προσεγγιστικά:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

- Άρα η λύση του συστήματος γραφικά είναι το σημείο τομής των καμπύλων των H^+ και HCO_3^-

Ανθρακικό οξύ H_2CO_3 : Γραφική λύση



Ανθρακικό οξύ H_2CO_3 : Γραφική λύση

$$\text{pH} = 4,7$$

$$[\text{HO}^-] = 5,00 \times 10^{-10} \text{ M.}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-4,7} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-3,02} = 9,55 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10,2} = 6,31 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

Ισοζύγιο μάζας: $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 9,75 \times 10^{-4} \approx 10^{-3} = C_T$

Ικανοποιούνται οι παραδοχές που έχουμε κάνει.

Ανθρακικό οξύ H_2CO_3

	Αριθμητική λύση	Προσεγγιστική λύση	Γραφική λύση
$[\text{H}^+]$	$2,05 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$
pH	4,69	4,68	4,70
$[\text{HO}^-]$	$4,88 \times 10^{-10}$	$4,82 \times 10^{-10}$	$5,00 \times 10^{-10}$
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	$9,79 \times 10^{-4}$	$9,80 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^{-4}$
$[\text{HCO}_3^-]$	$2,05 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$
$[\text{CO}_3^{2-}]$	$5,61 \times 10^{-11}$	$5,49 \times 10^{-11}$	$6,31 \times 10^{-11}$