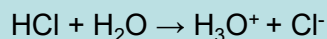


Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

- 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^- .
- Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια και βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Ισχυρά οξέα

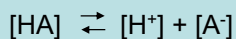
Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά.



1

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Ασθενή οξέα



Η σταθερά ισορροπίας $K_A = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_A τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ, άρα ιοντίζεται περισσότερο στο νερό.

Γενικά, οξέα με τιμές της σταθεράς K_A μεγαλύτερες του 10, θεωρούνται ισχυρά οξέα.

2

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

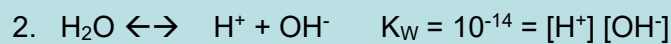
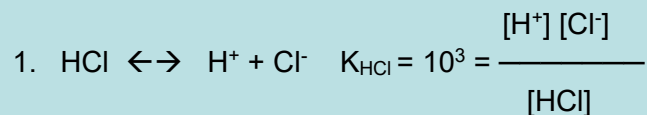
Οξύ	K_A
Υδροχλωρικό οξύ	10^3
Θειϊκό οξύ	10^3
Νιτρικό οξύ	10^1
Φωσφορικό οξύ	$10^{-2.1}$
Οξικό οξύ	$10^{-4.7}$
Προπιονικό οξύ	$10^{-4.9}$
Υδροθείο (H_2S)	$10^{-7.1}$
Αμμώνιο (NH_4)	$10^{-9.2}$
Δυσόξινη φωσφορική ρίζα ($H_2PO_4^{-1}$)	$10^{-7.2}$
Όξινο φωσφορική ρίζα (HPO_4^{-2})	$10^{-12.3}$

3

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Παράδειγμα 10°: Ισχυρό οξύ

10^{-2} M υδροχλωρικού οξέος (HCl) προστίθεται σε αποσταγμένο νερό (H^+ , OH^- , Cl^- , HCl). Να βρεθεί το pH του υδάτινου διαλύματος. Δίνεται $K_{HCl} = 10^3$.



3. Ουδετερότητα διαλύματος (ισοζύγιο φορτίων):
 $[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

4. Ισοζύγιο μάζας Cl^- :
 $C_{Cl} = [HCl] + [Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

4

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Για να λύσουμε το ανωτέρω σύστημα των εξισώσεων κάνουμε την υπόθεση ότι, καθώς το υδροχλωρικό οξύ είναι ένα ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση των χλωριόντων είναι σημαντικά μεγαλύτερη της συγκέντρωσης του υδροξυλίου δηλαδή:

$$[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

Άρα από τη 3^η σχέση προκύπτει ότι $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$

Επίσης λαμβάνοντας υπόψη ότι το HCl είναι ένα ισχυρό οξύ θεωρούμε ότι $[\text{Cl}^-] \gg [\text{HCl}]$

Από την 4^η σχέση προκύπτει $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Άρα $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[10^{-2}]} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

5

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Έλεγχος υποθέσεων

1) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L} \gg [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

2) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{HCl}] \ll [\text{Cl}^-] = 10^{-2}$

$$K_{\text{HCl}} = 10^3 = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \quad \text{άρα} \quad [\text{HCl}] = [10^{-7}] \text{ M}$$

Γενικά παρατηρούμε ότι στη περίπτωση των ισχυρών οξέων το pH **εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του οξέος που προσθέτουμε** και όχι από την σταθερά διάστασης του οξέος.

6

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Έλεγχος υποθέσεων

- 1) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[Cl^-] \gg [OH^-]$

$$[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/L} \gg [OH^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

- 2) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[HCl] \ll [Cl^-] = 10^{-2}$

$$K_{HCl} = 10^3 = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]} \text{ άρα } [HCl] = [10^{-7}] \text{ M}$$

Γενικά παρατηρούμε ότι στη περίπτωση των ισχυρών οξέων το pH εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του οξέος που προσθέτουμε και όχι από την σταθερά διάστασης του οξέος.

7

Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Για να βρούμε την τιμή του pH ενός υδατικού διαλύματος οξέος $[HA]$ και των ιόντων που βρίσκονται στο νερό ($[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA]$, $[A^-]$) χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:

- $[HA] \leftrightarrow [H^+] + [A^-] \quad K_A = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$
- $[H_2O] \leftrightarrow [H^+] + [OH^-] \quad K_W = 10^{-14} = [H^+] \times [OH^-]$
- Ουδετερότητα διαλύματος δηλ. συνολικά φορτία μηδέν:
 $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$
- Ισοζύγιο μάζας: ολική συγκέντρωση ουσίας A με την μορφή του οξέος ή της ρίζας (C_A) ισούται με:
 $C_A = [HA] + [A^-]$

8

Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Παράδειγμα 11^ο Ασθενές οξύ

Υπολογίστε το pH και τα άλλα είδη που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει 10^{-2} οξικού οξέος (CH_3COOH).

1. Ισορροπία οξικού οξέος:



$$K_{\text{HAc}} = 10^{-4.7} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

2. Ισορροπία νερού:

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

3. Ισοζύγιο μάζας οξικού οξέος

$$C_{\text{ΤCH}_3\text{COO}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

4. Ισοζύγιο φορτίων:

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

9

Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Παραδοχές

1^η Παραδοχή: Θεωρούμε ότι καθώς το οξικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Άρα από την 3^η σχέση έχουμε $\text{CH}_3\text{COOH} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$

2^η Παραδοχή: Θεωρούμε ότι αφού προσθέτουμε κάποιο οξύ στο νερό:

$$[\text{H}^+] \text{ και } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

Άρα από την 4^η σχέση $[\text{H}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Αντικαθιστώντας στην 1^η σχέση έχουμε:

$$10^{-4.7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-6.7}} = 4.47 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 3.35$$

$$\text{Άρα και } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-3.35} \text{ mol/L}$$

10

Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Από την 2^η σχέση προκύπτει:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3.35}} = 10^{-10.65}$$

Έλεγχος παραδοχών (οι διαφορές δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 5%)

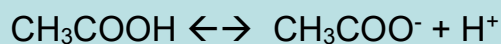
- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-2} - 4.47 \times 10^{-4} = 9.6 \times 10^{-3} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$
άρα αρχική παραδοχή σωστή
- 2) $[\text{H}^+] = 4.47 \times 10^{-4} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{OH}^-] = 10^{-10.65}$
άρα αρχική παραδοχή σωστή (η διαφορά είναι πολύ κάτω από 5%)

Βλέπουμε ότι στη περίπτωση των ασθενών οξέων το τελικό pH εξαρτάται τόσο από την ποσότητα του οξέος όσο και από την σταθερά διάσπασής του.

11

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Σε ασθενή οξέα (ή ασθενείς βάσεις), ανάλογα με τη τιμή του pH και της K_A σε διαλύματα που περιέχουν το οξύ διαλυμένο στο νερό μπορούμε να υπολογίσουμε την κατανομή μεταξύ του οξέος $[\text{HA}]$ και της ρίζας αυτού $[\text{A}^-]$ με βάση την τιμή της σταθεράς K_A και του pH. Για παράδειγμα για το οξικό οξύ:



$$K_{\text{HAc}} = 10^{-4.7} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

12

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

> Για $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} = 4.7$ $K_{\text{HAc}} = 10^{-4.7} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

$[\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = 1$ άρα $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$

> Για $\text{pH} \gg 4,7$ $K_{\text{HAc}} / [\text{H}^+] \gg 1$

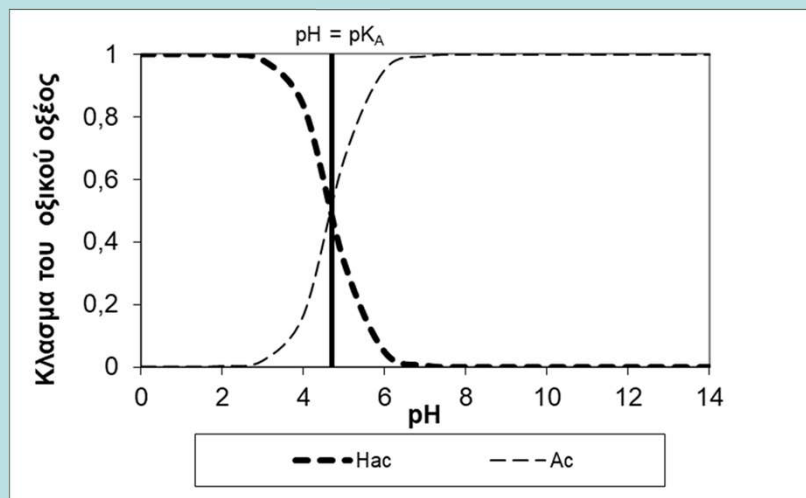
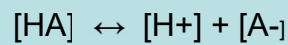
$[\text{Ac}^-] / [\text{HA}] \gg 1$ άρα $[\text{Ac}^-] \gg [\text{HA}]$

> Για $\text{pH} \ll \text{pK}_A \ll 4,7$ $K_{\text{HAc}} / [\text{H}^+] \ll 1$

$[\text{Ac}^-] / [\text{HA}] \ll 1$ άρα $[\text{Ac}^-] \ll [\text{HA}]$

13

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις



14

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Παράδειγμα 12° : Ασθενές οξύ, Ασθενής βάση

Το αμμωνιακό άζωτο είναι ασθενής βάση ή ασθενές οξύ ανάλογα με την ιονισμένη ή μη ιονισμένη μορφή που έχει:

NH_4^+ : ασθενές οξύ

NH_3 : ασθενής βάση

Η αμμωνία NH_3 είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς και το όριο που θέτει η περιβαλλοντική νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα γλυκά νερά είναι περίπου 0.02 mg/l ως N. Βρείτε τα είδη του αμμωνιακού αζώτου στη περίπτωση που η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4\text{-N}$ σε μια λίμνη είναι 0.2 mg/l στις περιπτώσεις που το pH είναι 7.2 και 9.2, αντίστοιχα. Δίνεται σταθερά διάσπασης αμμωνιακού ιόντος $K_A = 10^{-9.2}$

15

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Παράδειγμα 13° : Ασθενές οξύ, Ασθενής βάση

Το αμμωνιακό άζωτο είναι ασθενής βάση ή ασθενές οξύ ανάλογα με την ιονισμένη ή μη ιονισμένη μορφή που έχει:

NH_4^+ : ασθενές οξύ

NH_3 : ασθενής βάση

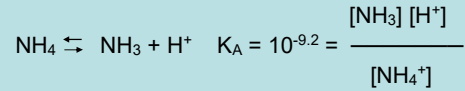
Η αμμωνία NH_3 είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς και το όριο που θέτει η περιβαλλοντική νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα γλυκά νερά είναι περίπου 0.025 mg/l. Βρείτε τα είδη του αμμωνιακού ιόντος στη περίπτωση που η συγκέντρωση του αμμωνίου (NH_4) σε μια λίμνη είναι 0.2 mg/l στις περιπτώσεις που το pH είναι 7.2 και 9.2, αντίστοιχα. Δίνεται σταθερά διάσπασης αμμωνιακού ιόντος $K_A = 10^{-9.2}$

16

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

ΛΥΣΗ

1. Ισορροπία οξέος



2. Ισορροπία νερού

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

3. Ισοζύγιο ολικού αμμωνιακού

$$C_{\text{NH}_4} = 0.2 \text{ mg/l} = 0.2 \text{ mg/l} / 18000 \text{ mg/mol} = 1,11 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$\text{Για pH} = 7.2 \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-7.2}} = 10^{-2}$$

$$\text{Άρα } [\text{NH}_4^+] + 10^{-2} \times [\text{NH}_4^+] = 1,11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 1,1 \times 10^{-7} \text{ moles/l} = 1,1 \times 10^{-7} \text{ moles/l} \times 17000 \text{ mg/mole} = 0.002 \text{ mg/l}$$

άρα είμαστε κάτω από το όριο.

17

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

$$\text{Για pH} = 9.2 \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-9.2}} = 1$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0.055 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

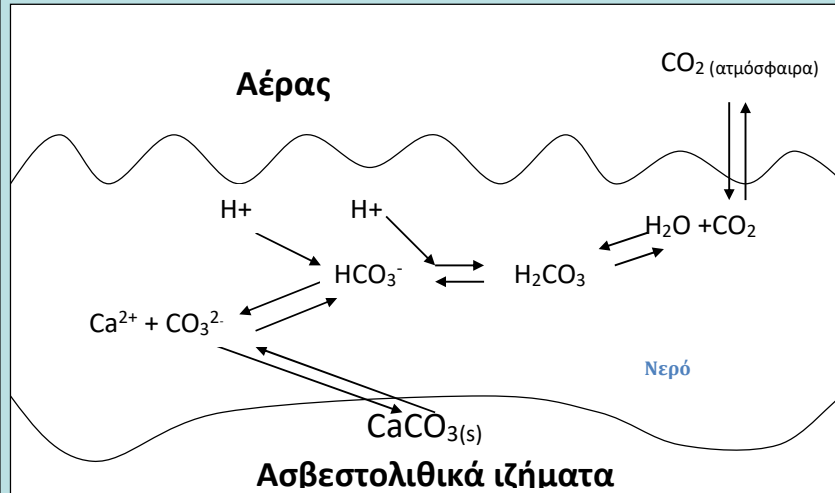
$$\text{Άρα } [\text{NH}_3] = 0.055 \times 10^{-4} \text{ moles/l} \times 17000 \text{ mg/mole} = 0.0935 \text{ mg/l.}$$

Συνεπώς λόγω της διάσπασης του αμμωνιακού αζώτου η παρουσία του μη ιονισμένου τμήματος του αμμωνιακού αζώτου αυξάνει με την αύξηση του pH. Στη δεύτερη περίπτωση που το pH είναι αυξημένο (pH = 9.2) η λίμνη αντιμετωπίζει πρόβλημα τοξικότητας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της αμμωνίας.

18

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



19

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Το ανθρακικό σύστημα στα φυσικά νερά αποτελείται από τα ακόλουθα είδη:

- Διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα CO_2 (ατμόσφαιρα)
- Διοξείδιο του άνθρακα στο νερό CO_2 (νερό)
- Ανθρακικό οξύ H_2CO_3
- Όξινη ανθρακική ρίζα HCO_3^-
- Ανθρακική ρίζα CO_3^{2-}
- Ανθρακικό ασβέστιο με τη μορφή ιζήματος $\text{CaCO}_3(\text{s})$

20

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

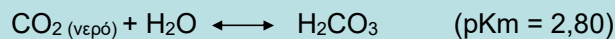
Το ανθρακικό σύστημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα υδατικά οικοσυστήματα γιατί:

- ❑ Καθορίζει κατά μεγάλο ποσοστό το pH των φυσικών υδάτων.
- ❑ Επηρεάζει την συσσώρευση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα λόγω καύσης ορυκτών καυσίμων
- ❑ Παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην πρόσληψη άνθρακα από παραγωγικούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και άλλους αυτοτροφικούς οργανισμούς.

21

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

1. Διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 (νερό), και ανθρακικό οξύ, H_2CO_3



$$K_m = 10^{-2,8} = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2 (\text{νερό})]$$

Συνήθως επειδή είναι δύσκολο να προσδιορίσουμε ξεχωριστά τη συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος και του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό, υπολογίζουμε συνήθως το σύνολο των δύο και το συμβολίζουμε ως H_2CO_3^* .

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2 (\text{νερό})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{CO}_2 (\text{νερό}) [1 + 10^{-2,8}]$$

Επειδή το $10^{-2,8} \ll 1$ θεωρούμε ότι πρακτικά το $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ είναι ίσο με το $[\text{CO}_2 (\text{νερό})]$.

22

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Για να υπολογίσουμε το $[\text{CO}_2(\text{νερό})]$ χρησιμοποιούμε το νόμο του Henry:

$$P(\text{αερ}) \times K'_H = [\text{CO}_2(\text{νερό})]$$

Όπου:

$$K'_H = \text{σταθερά του νόμου του Henry} = 0.034 \text{ M atm}^{-1}$$

$P(\text{αερ})$ = μερική πίεση CO_2 στην ατμόσφαιρα

$[\text{CO}_2(\text{νερό})]$ = συγκέντρωση σε mol/l του CO_2 στο νερό

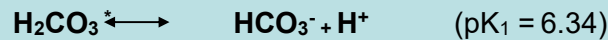
Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί σε περίπου 350 ppm, σήμερα. Κατά συνέπεια η μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα ανέρχεται σε $350 \times 10^{-6} \text{ atm}$. Άρα η συγκέντρωση του CO_2 στο νερό ισούται:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2(\text{νερό})] &= P(\text{αερ}) \times K_H = 350 \times 10^{-6} \times 0,034 = 12 \times 10^{-6} \text{ M} = \\ &= [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \end{aligned}$$

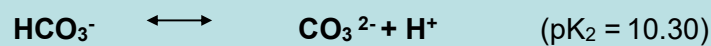
23

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

2. Ώξινη ανθρακική ρίζα HCO_3^- και ανθρακική ρίζα CO_3^{2-}



$$K_1 = 10^{-6.34} = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$



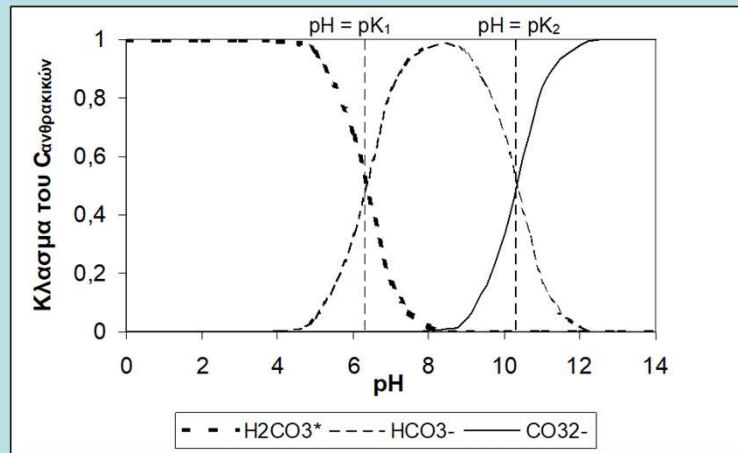
$$K_2 = 10^{-10.3} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

Η συνολική ποσότητα των ανθρακικών ειδών που είναι διαλυμένη στο νερό υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$C_{\text{ανθρακικών}} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

24

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα



Συνεπώς με βάση το ανωτέρω διάγραμμα στα φυσικά νερά που έχουν συνήθως pH μεταξύ 7 – 8,5 κυρίαρχη μορφή των ανθρακικών είναι η όξινη ανθρακική ρίζα.

25

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

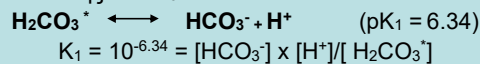
Ποιά είναι το pH του νερού της βροχής;

Λύση

Με βάση την ισορροπία CO_2 στην ατμόσφαιρα και CO_2 στο νερό η συγκέντρωση του $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ είναι σταθερή σε όλα τα ανοικτά συστήματα και περίπου ίση με 10^{-5} M.

Για να βρούμε το pH χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:

1. Εξίσωση διάστασης H_2CO_3^*



2. Θεωρώντας ότι το pH του νερού της βροχής είναι σχετικά χαμηλό γράφουμε το ισοζύγιο των φορτίων θεωρώντας ότι τόσο οι συγκεντρώσεις των $[\text{OH}^-]$ και $[\text{CO}_3^{2-}]$ είναι αμελητέες σε σχέση με τη συγκέντρωση των $[\text{HCO}_3^-]$:

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

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι

$$10^{-6.34} \times [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-6.34} \times [10^{-5}] = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2$$

Άρα $[\text{H}^+] = 10^{-5.67}$, Συνεπώς $\text{pH} = 5.67$

26

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

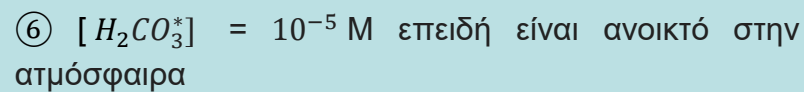
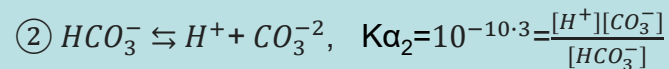
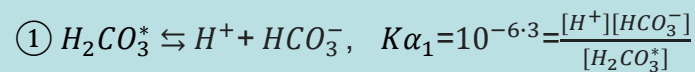
Σε αποσταγμένο νερό ανοικτό στην ατμόσφαιρα προσθέτουμε 10^{-5} M NaHCO_3 το pH έχει μετά από ισορροπία;

Λύση

- Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: Na^+ , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- . Άρα έχουμε έξι αγνώστους και για να βρούμε τις αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων όλων των ιόντων θα χρειασθούμε έξι εξισώσεις
- Από τις χημικές αντιδράσεις και τις αντίστοιχες σταθερές διάσπασης προκύπτουν:

27

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα



28

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Θεωρούμε ότι το ανοικτό σύστημα σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα (ασθενές οξύ) της ατμόσφαιρας θα έχει pH ουδέτερο ή ελαφρά όξινο. Προχωράμε στις ακόλουθες παραδοχές:

Παραδοχές: $[HCO_3^-] \gg [OH^-], [CO_3^{2-}]$

Άρα από ④ ουδετερότητα φορτίων έχουμε:

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] \Rightarrow 10^{-5} + [H^+] = [HCO_3^-]$$

29

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Από ② έχουμε:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6,3}$$

$$\frac{[H^+](10^{-5} + [H^+])}{10^{-5}} = 10^{-6,3}$$

$$\Rightarrow [H^+]^2 + 10^{-5} [H^+] - 10^{-11,3} = 0 \Rightarrow [H^+] = 4.8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Άρα pH = 6.3

30

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Έλεγχος παραδοχών

$$[HCO_3^-] = 10^{-5} + 10^{-6.3} \quad \text{Άρα } HCO_3^- = 10^{-4.98} \text{ M}$$

$$[HCO_3^-] = 10^{-4.98} \text{ M} \gg [OH^-] = 10^{-7.7} \text{ M} \gg [CO_3^{2-}] = 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_{a2} = 10^{-10.3} = \frac{[10^{-6.3}][CO_3^{2-}]}{[10^{-4.98}]} \quad \text{Άρα } [CO_3^{2-}] = 10^{-9} \text{ M}$$

Άρα όλες οι παραδοχές είναι αποδεκτές

Παραδοχές: $[HCO_3^-] \gg [OH^-], [CO_3^{2-}]$

31

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

Σε κλειστό σύστημα χωρίς επαφή με την ατμόσφαιρα προσθέτουμε $10^{-5} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$. Ποιο το pH και οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών στο διάλυμα;

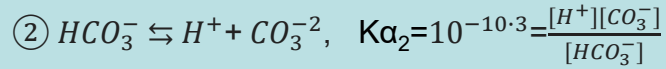
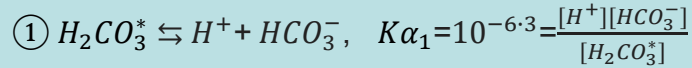
ΛΥΣΗ

Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: $[Na^+], [H_2CO_3^*], [HCO_3^-], [CO_3^{2-}], [H^+], [OH^-]$

Ίδιες εξισώσεις με προηγούμενα παραδείγματα με μόνη εξαίρεση ότι $[H_2CO_3^*]$ δεν είναι σταθερό γιατί το σύστημα είναι κλειστό:

32

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα



$$\textcircled{3} \quad [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\textcircled{4} \quad [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

$$\textcircled{5} \quad C_T, Na = [Na^+] = 2 * 10^{-5} M$$

$$\textcircled{6} \quad C_T, CO_3 = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-5} M$$

επειδή είναι κλειστό στην ατμόσφαιρα δεν ισχύει $[H_2CO_3^*] = 10^{-5} M$

33

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παραδοχές

Λόγω της προσθήκης Na_2CO_3 θεωρώ ότι θα κυριαρχούν αλκαλικές συνθήκες:

$$1^{\eta} \text{ Παραδοχή } [Na^+] = 2 * 10^{-5} \gg [H^+]$$

$$2^{\eta} \text{ Παραδοχή Λόγω αλκαλικών συνθηκών } H_2CO_3^* \approx \emptyset$$

$$(4), (5) \quad \Rightarrow 2 * 10^{-5} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (A)$$

$$(6) \quad \Rightarrow C_T, CO_3 = 10^{-5} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (B)$$

34

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

$$\text{Από (Α) – (Β)} \Rightarrow 10^{-5} = [\text{CO}_3^{-2}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{άρα } [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-5} - [\text{OH}^-]$$

$$\text{και από (Β)} [\text{HCO}_3^-] = 10^{-5} - 10^{-5} + [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Άρα από (2)} \quad (K_{a2} = 10^{-10,3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]})$$

$$10^{-10,3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [10^{-5} - \frac{10^{-1}}{[\text{H}^+]}]}{\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}}$$

35

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

$$10^{-5} \cdot [\text{H}^+]^2 - 10^{-14}[\text{H}^+] - 10^{-24,3} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH}=9, \text{ pOH}=5$$

Έλεγχος Παραδοχών

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-6,3} = \frac{[10^{-9}] [10^{-5}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad \text{άρα } [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-7,7} \lll [\text{HCO}_3^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-10,3} = \frac{[10^{-9}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}]}{10^{-5}} \Rightarrow [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-6,3}$$

Άρα παραδοχές είναι αποδεκτές

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-5}, [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-6,3} \gg [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-7,7}$$

36

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Συμπεράσματα

- 1) Στα ανοικτά συστήματα $[H_2CO_3^*] = 10^{-5} M$
- 2) Στα κλειστά συστήματα $C_{TCO_3} = \text{σταθερό}$
- 3) Στα κλειστά συστήματα λόγω της μικρής ποσότητας $H_2CO_3^*$ η αύξηση του pH είναι πιο έντονη με την προσθήκη βάσης.

37

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

Ποτάμι παροχής $10000 m^3/\eta\mu$, έχει $pH=8,3$ και $C_{TCO_3} = 3 \times 10^{-3} M$. Πόσα απόβλητα που περιέχουν θειικό οξύ συγκέντρωσης $1 \times 10^{-2} M H_2SO_4$, μπορεί να δεχθεί σε $\frac{m^3}{\eta\mu}$ ώστε να μην πέσει το pH κάτω από 6,7;

Στο $pH=8,3$ όλα τα ανθρακικά είδη είναι με την μορφή του $[HCO_3^-]$

Άρα $[HCO_3^-] = 3 \times 10^{-3} M$. Μετά την εισροή του οξέος $pH=6,7$. Έχουμε:

$$\alpha) C_T, CO_3 = 3 \times 10^{-3} = H_2CO_3^* + HCO_3^- + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$\beta) 10^{-6,3} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (2)$$

από τις σχέσεις (1) και (2) με την παραδοχή ότι $[CO_3^{2-}] = \text{αμελητέο}$ έχουμε:

$$10^{-6,3} = \frac{10^{-6,7} [HCO_3^-]}{[3 \cdot 10^{-3} - HCO_3^-]}$$

Άρα $[HCO_3^-] = 2,14 \times 10^{-3} M$. Άρα επιτρεπόμενη κατανάλωση:

$$[HCO_3^-] = [HCO_3^-]_{\alpha\rho\chi} - [HCO_3^-]_{\tau\epsilon\lambda} = 3 \times 10^{-3} M - 2,14 \times 10^{-3} M = 0,86 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

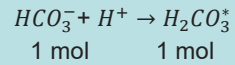
38

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Άρα συνολική μάζα $[HCO_3^-]$ που θα καταναλωθεί

$$M_{HCO_3^-} = 0,86 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times 10000 \frac{m^3}{\eta\mu} \times 1000 \frac{L}{m^3} = 8600 \frac{mol}{\eta\mu\chi\rho\alpha}$$

Η κατανάλωση γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση



Άρα απαιτούμενο $[H^+] = 8600 \text{ mol } [H^+]$

1 mol H_2SO_4 όταν διασπαστεί δίνει \rightarrow 2 mol $[H^+]$

Άρα:

$$4300 \frac{mol}{\eta\mu} H_2SO_4 \quad \delta\acute{\iota}\nu\omicron\upsilon\upsilon\upsilon \quad 8600 \frac{mol}{\eta\mu} [H^+]$$

$$MH_2SO_4 = 4300 \frac{mol}{\eta\mu} = Q_{\text{αποβλήτου}} \times 1 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}$$

$$\text{Άρα } Q_{\text{αποβλήτου}} = 430,000 \frac{L}{\eta\mu} = 430 \frac{m^3}{\eta\mu}$$