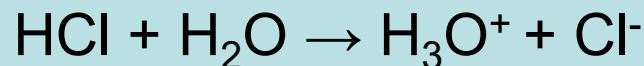


Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

- 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.



Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Ασθενή οξέα



Η σταθερά ισορροπίας $K_A =$

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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.

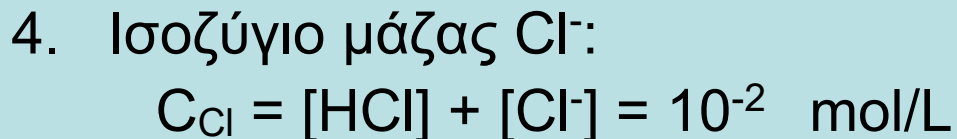
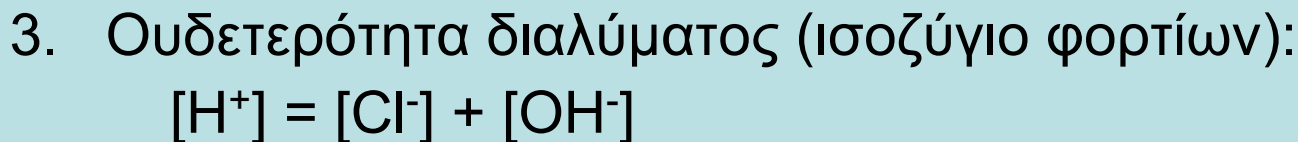
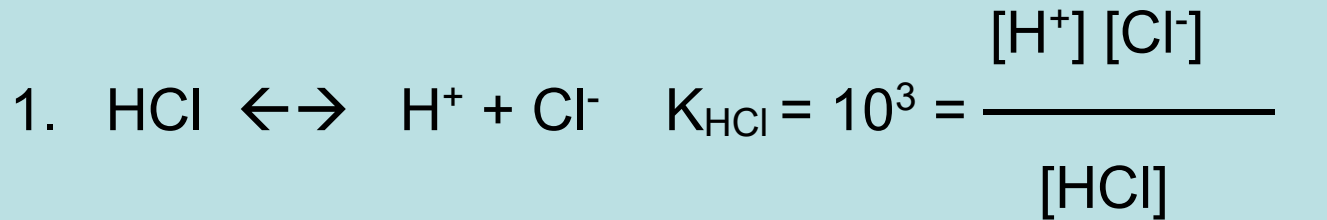
Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

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	$10^{-4.9}$
Υδρόθειο (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})	$10^{-12.3}$

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

Παράδειγμα 10^ο: Ισχυρό οξύ

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



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

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

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 $[HCl] \ll [Cl^-] = 10^{-2}$

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

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.

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 $[HCl] \ll [Cl^-] = 10^{-2}$

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

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.

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:
 $C_A = [HA] + [A^-]$

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:

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

3. Ισοζύγιο μάζας οξικού οξέος

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

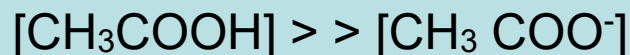
4. Ισοζύγιο φορτίων:

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

Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Παραδοχές

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



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:



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

Αντικαθιστώντας στην 1^η σχέση έχουμε:

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

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

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

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.

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 $[HA]$ και της ρίζας αυτού $[A^-]$ με βάση την τιμή της σταθεράς K_A και του pH. Για παράδειγμα για το οξικό οξύ:



$$K_{HAc} = 10^{-4.7} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

➤ Για $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} = 4.7$ $K_{\text{HAc}} = 10^{-4.7} =$

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

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

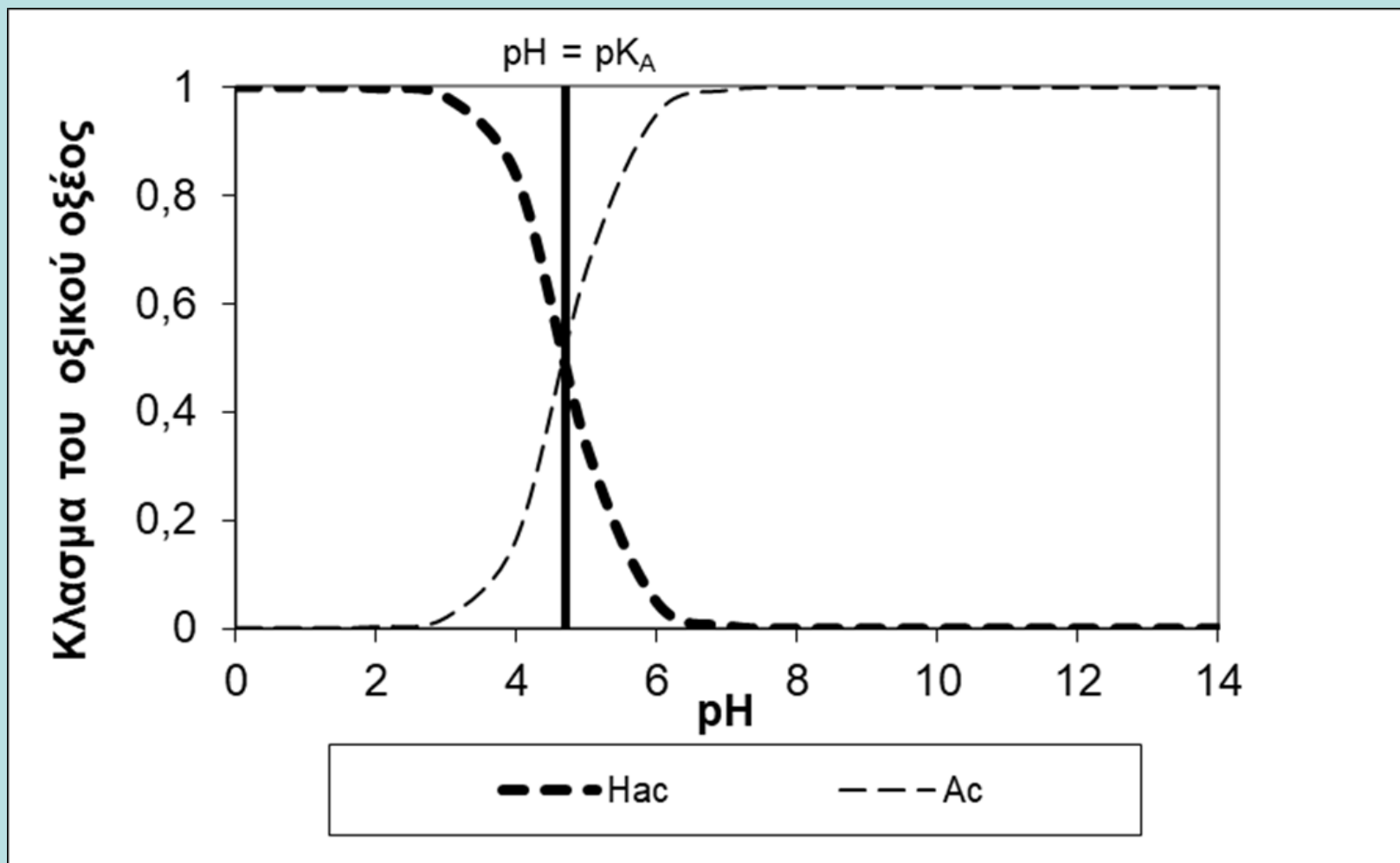
➤ Για $\text{pH} \gg 4,7$ $K_{\text{HAc}} / [\text{H}^+] \gg 1$

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

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

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

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις



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 $K_A = 10^{-9.2}$

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

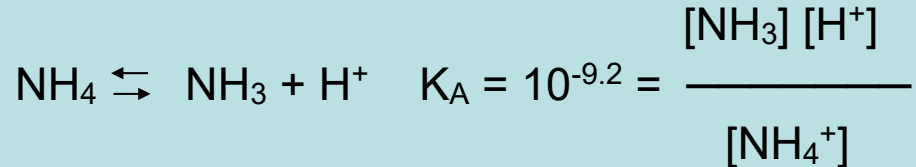
NH_3 : ασθενής βάση

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 $K_A = 10^{-9.2}$

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

ΛΥΣΗ

1. Ισορροπία οξέος



2. Ισορροπία νερού

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

3. Ισοζύγιο ολικού αμμωνιακού

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

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

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

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

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

άρα είμαστε κάτω από το όριο.

Υδατική Χημεία – Οξέα & Βάσεις

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

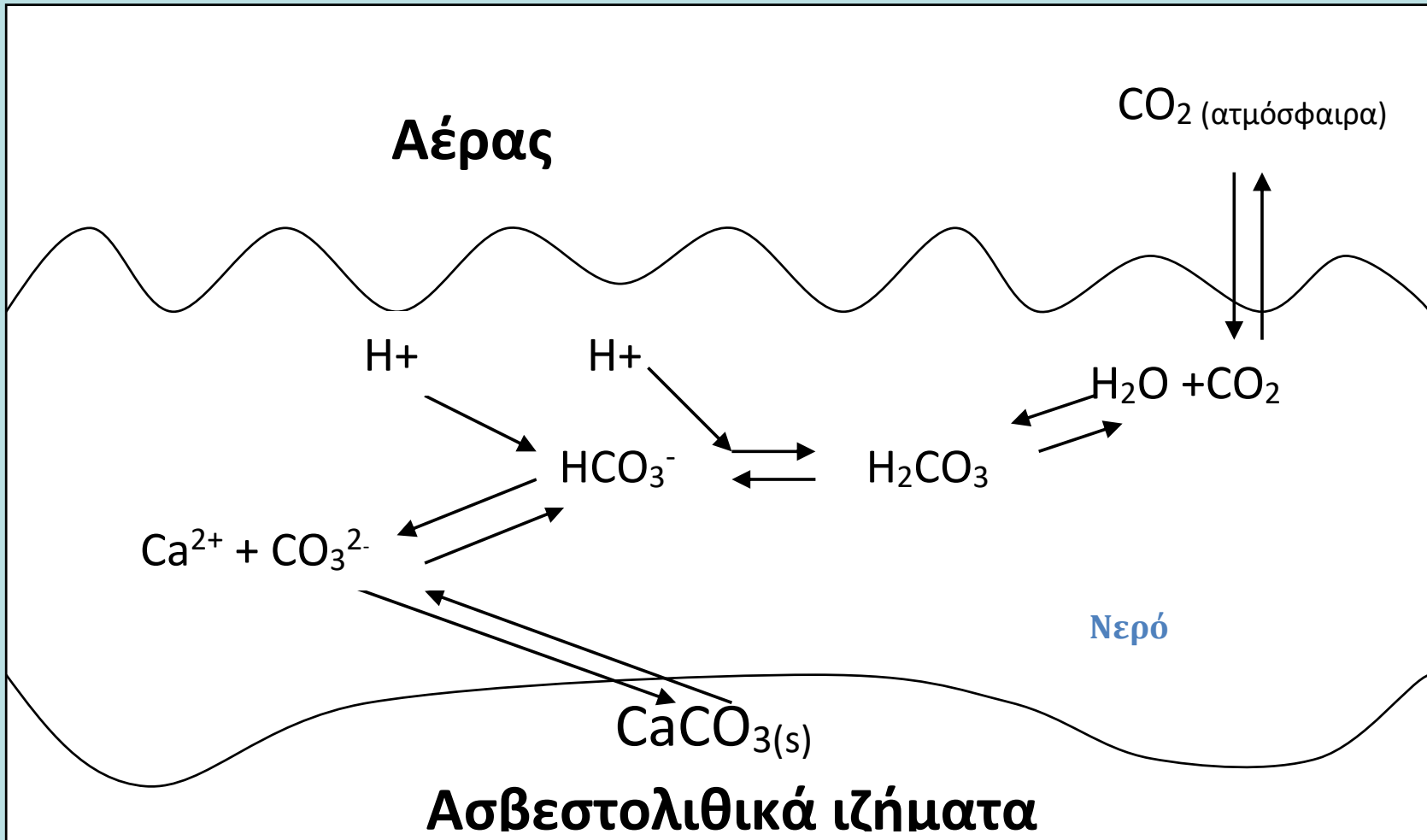
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0.055 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

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

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.

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



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 $\text{CaCO}_{3(s)}$

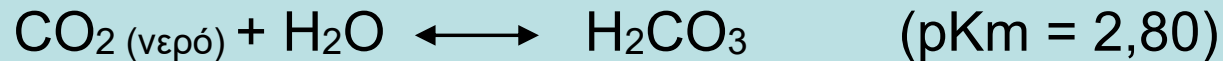
Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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.

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 $[\text{CO}_2 (\text{νερό})]$.

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 = σταθερά του νόμου του Henry = 0.034 M atm^{-1}

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

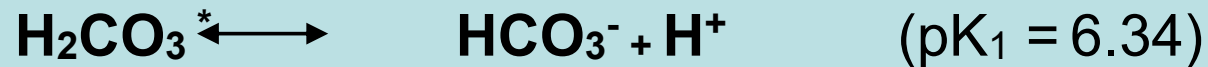
$[\text{CO}_2(\text{νερό})]$ = συγκέντρωση σε mol/l του CO_2 στο νερό

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:

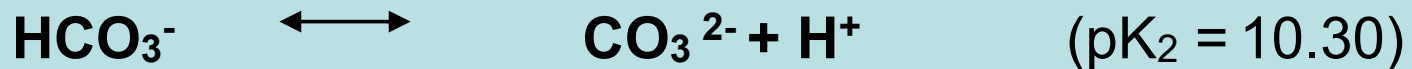
$$\begin{aligned} [\text{CO}_2(\text{νερό})] &= P(\text{αερ}) \times K_H = 350 \times 10^{-6} \times 0,034 = 12 \times 10^{-6} \text{ M} = \\ &= [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \end{aligned}$$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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



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

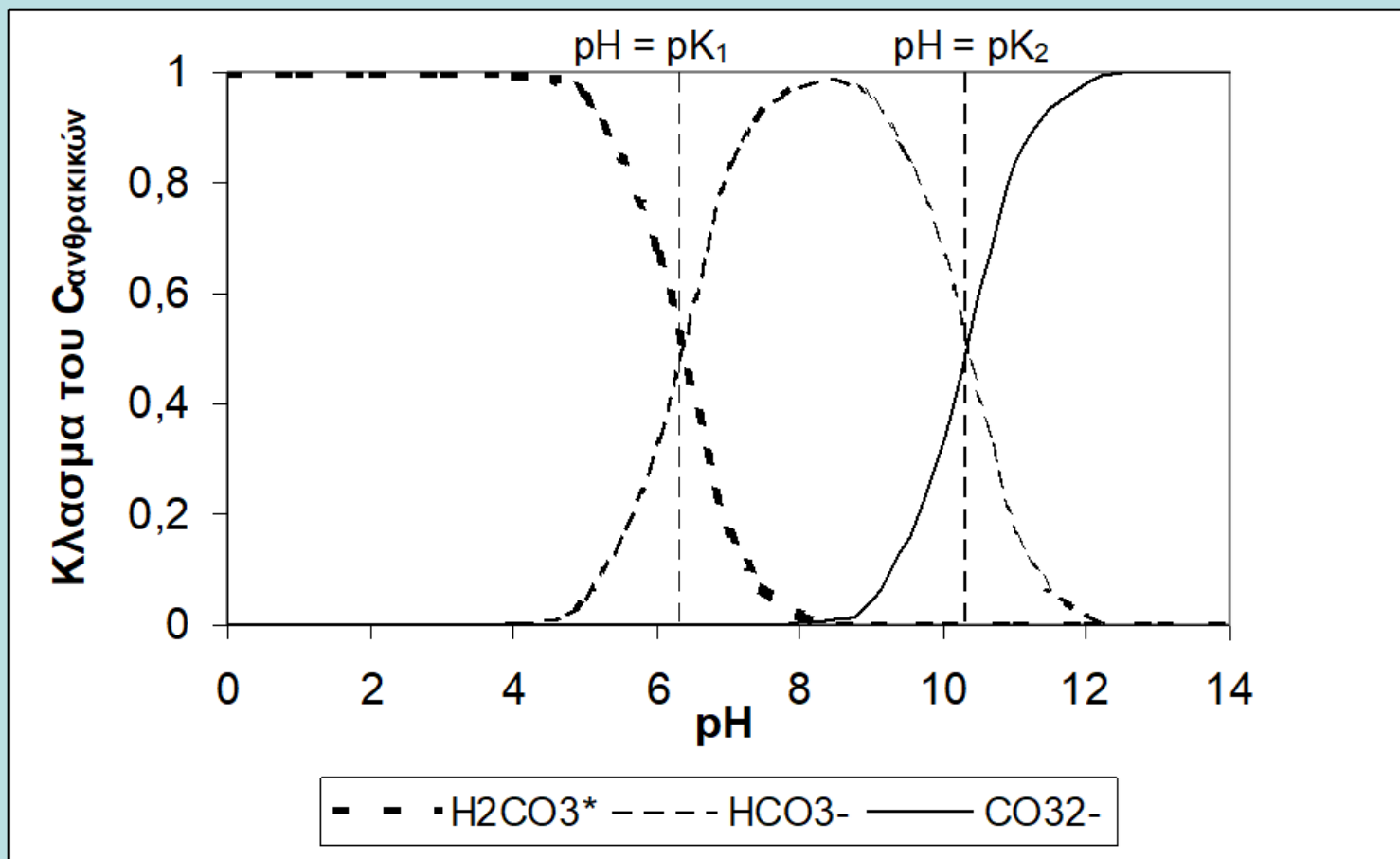


$$K_2 = 10^{-10.3} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

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

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

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.

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

Ποιό είναι το pH του νερού της βροχής;

Λύση

Η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα ισούται με περίπου 350 ppm. Κατά συνέπεια η μερική πίεση του CO₂ στην ατμόσφαιρα ανέρχεται σε 350 x 10⁻⁶ atm. Άρα η συγκέντρωση του CO₂ στο νερό ισούται:

$$[\text{CO}_{2(\text{νερό})}] = P(\text{αερ}) \times K'_{\text{H}} = 350 \times 10^{-6} \text{ atm} \times 0,034 \text{ M/atm} = 12 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Άρα και η συγκέντρωση του [H₂CO₃^{*}] είναι ίση με 12 x 10⁻⁶ M

Συνήθως σε όλα τα ανοικτά στην ατμόσφαιρα συστήματα θεωρούμε ότι η συγκέντρωση του [H₂CO₃^{*}] είναι σταθερή και περίπου ίση με 10⁻⁵ M.

Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, CO₃⁻², H⁺, OH⁻. Άρα έχουμε 4 αγνώστους και θα χρειασθούμε τέσσερις εξισώσεις:

$$\textcircled{1} \text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-, \quad K_{\alpha_1} = 10^{-6.3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}$$

$$\textcircled{2} \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}, \quad K_{\alpha_2} = 10^{-10.3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

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

$$\textcircled{4} [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{-2}]$$

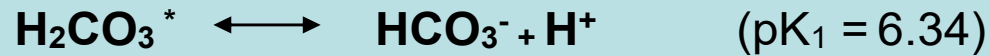
Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

Ποιό είναι το pH του νερού της βροχής;

Για να βρούμε το pH χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:

1. Εξίσωση διάστασης H_2CO_3^*



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

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 $\text{pH} = 5.67$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Έλεγχος παραδοχών

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

$[HCO_3^-] = [H^+] = 10^{-5,67} \text{ M} \gg [OH^-], [CO_3^{2-}]$ άρα OK

$K_{a2} = 10^{-10,3} = \frac{[10^{-5,67}][CO_3^{2-}]}{[10^{-5,67}]}$ άρα $[CO_3^{2-}] = 10^{-10,3} \text{ M}$

Άρα όλες οι παραδοχές είναι αποδεκτές

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

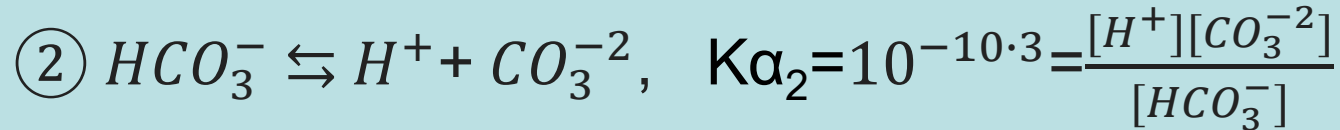
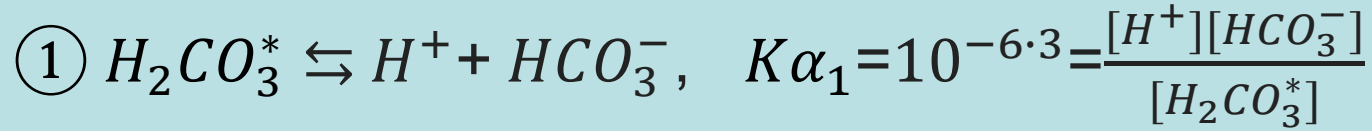
Σε αποσταγμένο νερό ανοικτό στην ατμόσφαιρα προσθέτουμε 10^{-5} M NaHCO_3 τι pH έχει μετά από ισορροπία;

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:

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα



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

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

$$\textcircled{5} \quad C_{T, Na} = [Na^+] = 10^{-5} M$$

$$\textcircled{6} \quad [H_2CO_3^*] = 10^{-5} M \quad \text{επειδή είναι ανοικτό στην ατμόσφαιρα}$$

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:

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

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

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

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

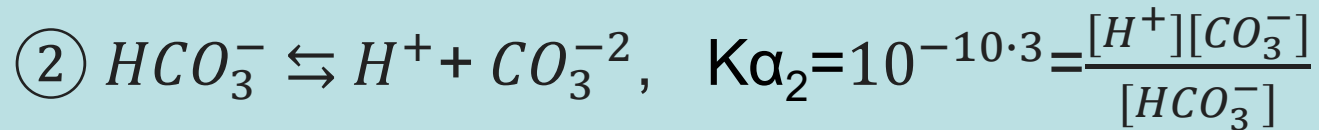
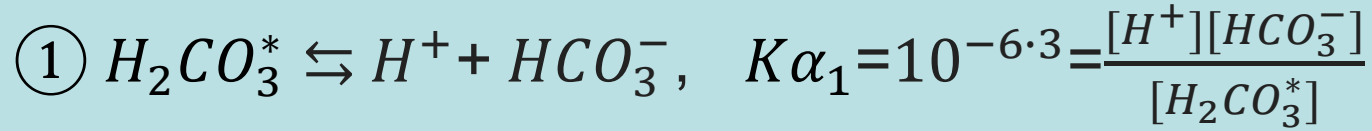
Σε κλειστό σύστημα χωρίς επαφή με την ατμόσφαιρα προσθέτουμε 10^{-5} M Na_2CO_3 . Ποιο το pH και οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών στο διάλυμα;

ΛΥΣΗ

Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: $[\text{Na}^+]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$

Ίδιες εξισώσεις με προηγούμενα παραδείγματα με μόνη εξαίρεση ότι $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ δεν είναι σταθερό γιατί το σύστημα είναι κλειστό:

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα



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

$$\textcircled{4} [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

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

$$\textcircled{6} C_T, C_{O_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{M}$$

επειδή είναι κλειστό στην ατμόσφαιρα δεν ισχύει $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5} \text{M}$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παραδοχές

Λόγω της προσθήκης Na_2CO_3 θεωρώ ότι θα κυριαρχούν αλκαλικές συνθήκες:

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

$$2^{\text{η}} \text{ Παραδοχή Λόγω αλκαλικών συνθηκών } \text{H}_2\text{CO}_3^* \simeq \emptyset$$

$$(4), (5) \quad \Rightarrow 2 * 10^{-5} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{A})$$

$$(6) \quad \Rightarrow C_T, C_{\text{O}_3} = 10^{-5} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{B})$$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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

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

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

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

$$\text{Άρα από (2)} \quad (\text{Κα}_2 = 10^{-10,3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]})$$

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

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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

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

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

Έλεγχος Παραδοχών

$$[HCO_3^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-6,3} = \frac{[10^{-9}] [10^{-5}]}{H_2CO_3^*} \text{ άρα } [H_2CO_3^*] = 10^{-7,7} \lll [HCO_3^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-10,3} = \frac{[10^{-9}] \cdot [CO_3^{2-}]}{10^{-5}} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 10^{-6,3}$$

Άρα παραδοχές είναι αποδεκτές

$$[HCO_3^-] = 10^{-5}, [CO_3^{2-}] = 10^{-6,3} \gg [H_2CO_3^*] = 10^{-7,7}$$

Συμπεράσματα

- 1) Στα ανοικτά συστήματα $[H_2CO_3^*] = 10^{-5} \text{ M}$
- 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.

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

Ποτάμι παροχής $10000 \text{ m}^3/\eta\mu$, έχει $\text{pH}=8,3$ και $C_{\text{TCO}_3} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Πόσα απόβλητα που περιέχουν θειικό οξύ συγκέντρωσης $1 \times 10^{-2} \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$, μπορεί να δεχθεί σε $\frac{\text{m}^3}{\eta\mu}$ ώστε να μην πέσει το pH κάτω από 6,7;

Στο $\text{pH}=8,3$ όλα τα ανθρακικά είδη είναι με την μορφή του $[\text{HCO}_3^-]$

Άρα $[\text{HCO}_3^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Μετά την εισροή του οξέος $\text{pH}=6,7$. Έχουμε:

$$\alpha) C_T, \text{CO}_3 = 3 \times 10^{-3} = \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{-2} \quad (1)$$

$$\beta) 10^{-6,3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (2)$$

από τις σχέσεις (1) και (2) με την παραδοχή ότι $[\text{CO}_3^{-2}] = \text{αμελητεο}$ έχουμε:

$$10^{-6,3} = \frac{10^{-6,7} [\text{HCO}_3^-]}{[3 \cdot 10^{-3} - \text{HCO}_3^-]}$$

Άρα $[\text{HCO}_3^-] = 2,14 \times 10^{-3} \text{ M}$. Άρα επιτρεπόμενη κατανάλωση:

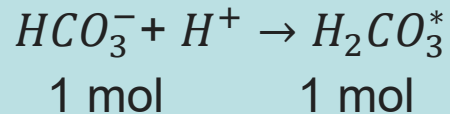
$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{αρχ}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{τελ}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M} - 2,14 \times 10^{-3} \text{ M} = 0,86 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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

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

Η κατανάλωση γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση



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

1 mol H_2SO_4 όταν διασπαται δίνει $\rightarrow 2 \text{ mol } [H^+]$

Άρα:

$$4300 \frac{mol}{\eta\mu} H_2SO_4 \quad \text{δίνουν} \quad 8600 \frac{mol}{\eta\mu} [H^+]$$

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

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