

Υδατική Χημεία – 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:

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

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

Σε ασθενή οξέα (ή ασθενείς βάσεις), ανάλογα με τη τιμή του pH και της pK_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 pK_A και του pH. Για παράδειγμα για το οξικό οξύ:



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

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις

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

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

$$[\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = 1 \text{ \acute{a}\rho\alpha } [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$$

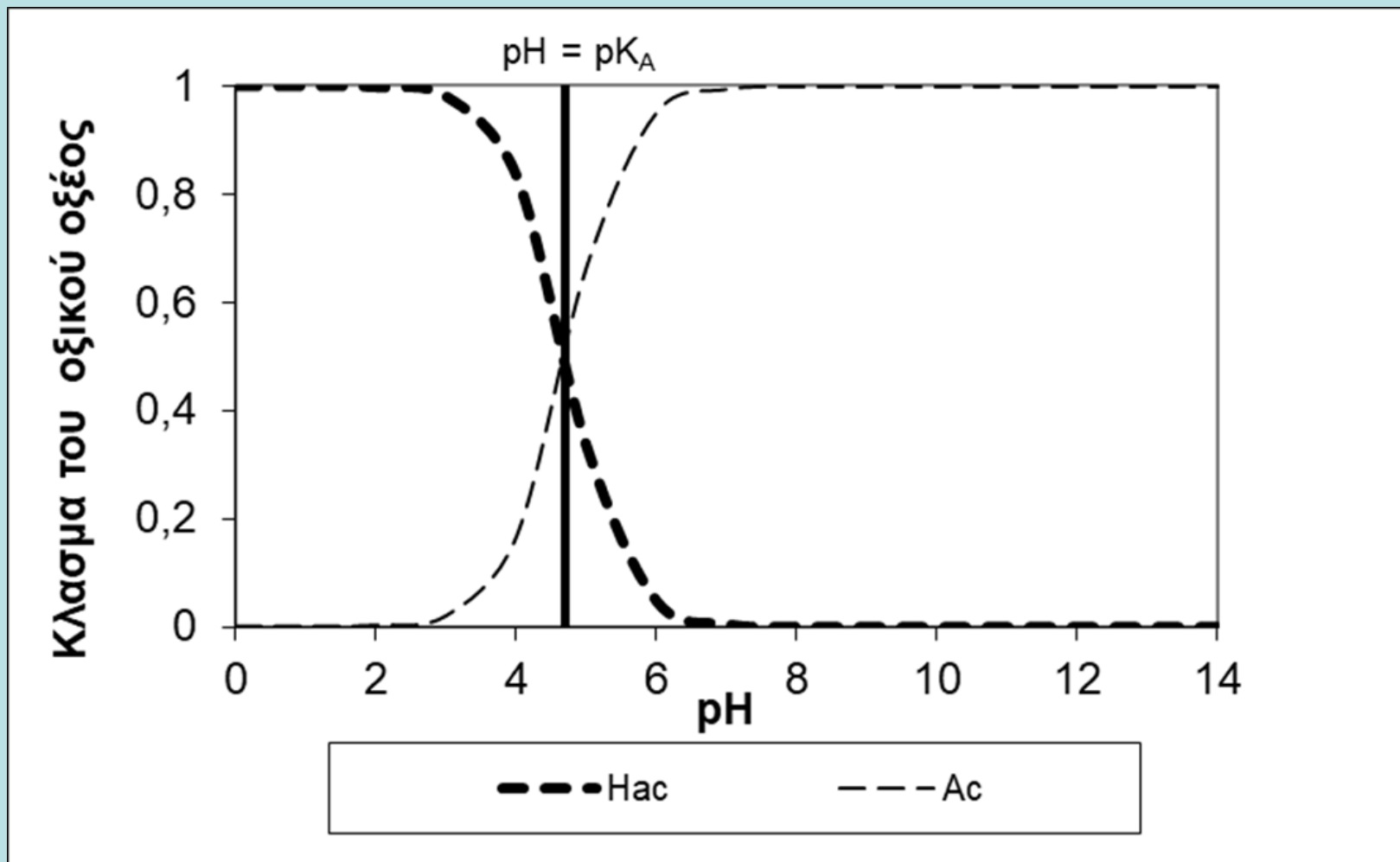
➤ Για $\text{pH} \gg 4,7$ $K_{\text{HAc}} / [\text{H}^+] \gg 1$

$$[\text{Ac}^-] / [\text{HA}] \gg 1 \text{ \acute{a}\rho\alpha } [\text{Ac}^-] \gg [\text{HA}]$$

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

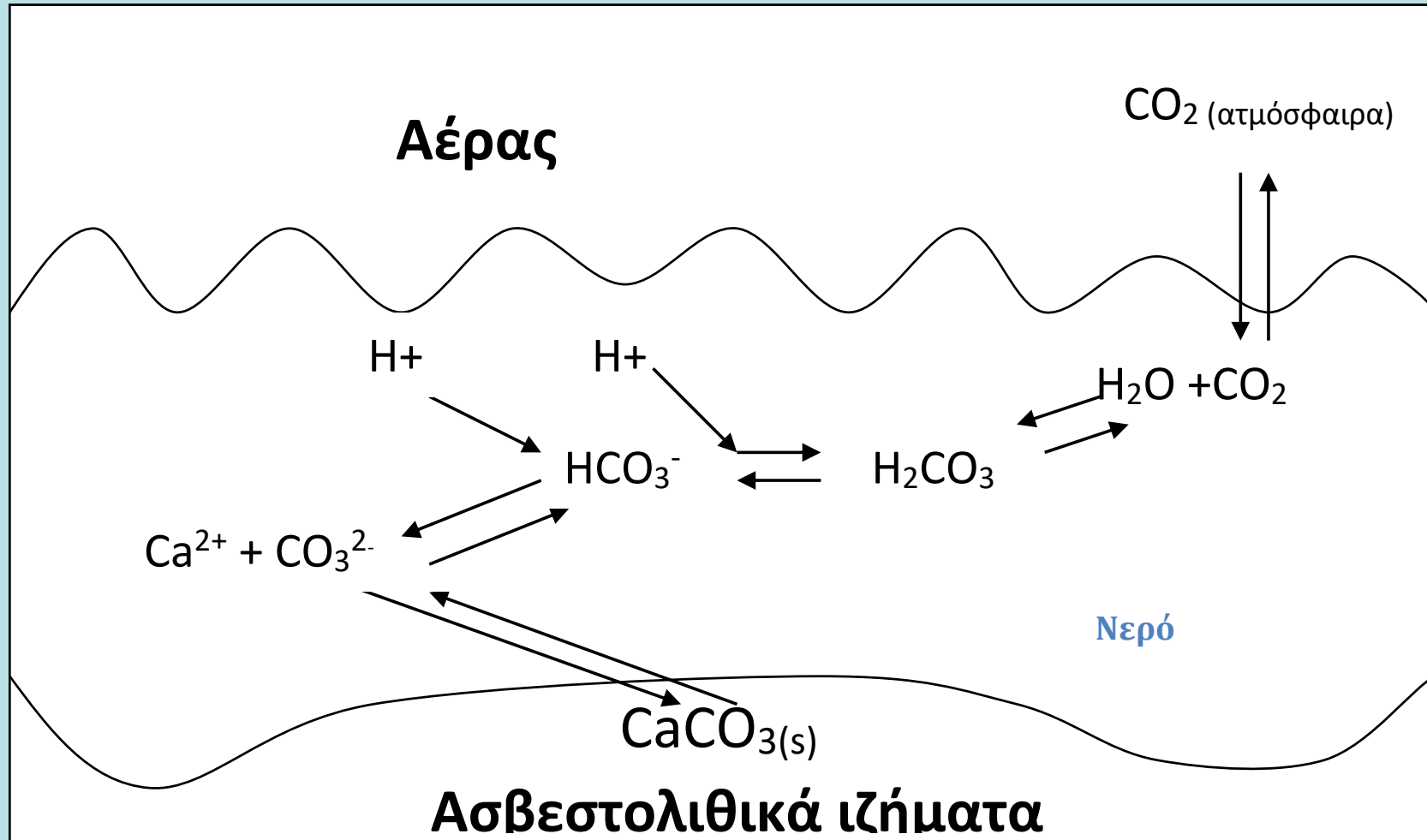
$$[\text{Ac}^-] / [\text{HA}] \ll 1 \text{ \acute{a}\rho\alpha } [\text{Ac}^-] \ll [\text{HA}]$$

Υδατική Χημεία – Ασθενή οξέα & Ασθενείς βάσεις



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

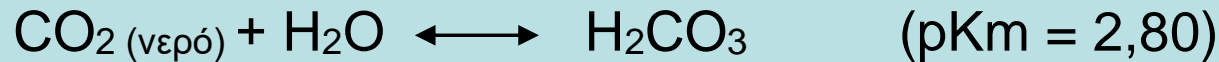
Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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

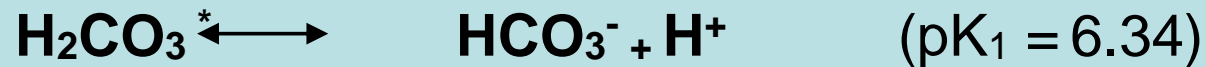
$[\text{CO}_2(\text{νερό})]$ = συγκέντρωση σε mol/l του CO_2 στο νερό

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:

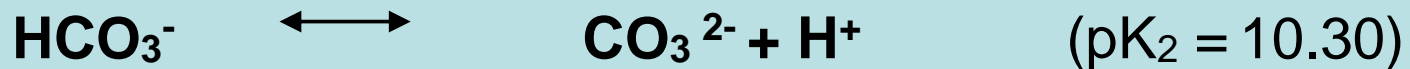
$$\begin{aligned} [\text{CO}_2(\text{νερό})] &= P(\text{αερ}) \times K_H = 350 \times 10^{-6} \times 0,034 = 12 \times 10^{-6} \text{ M} = \\ &= [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \end{aligned}$$

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

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



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

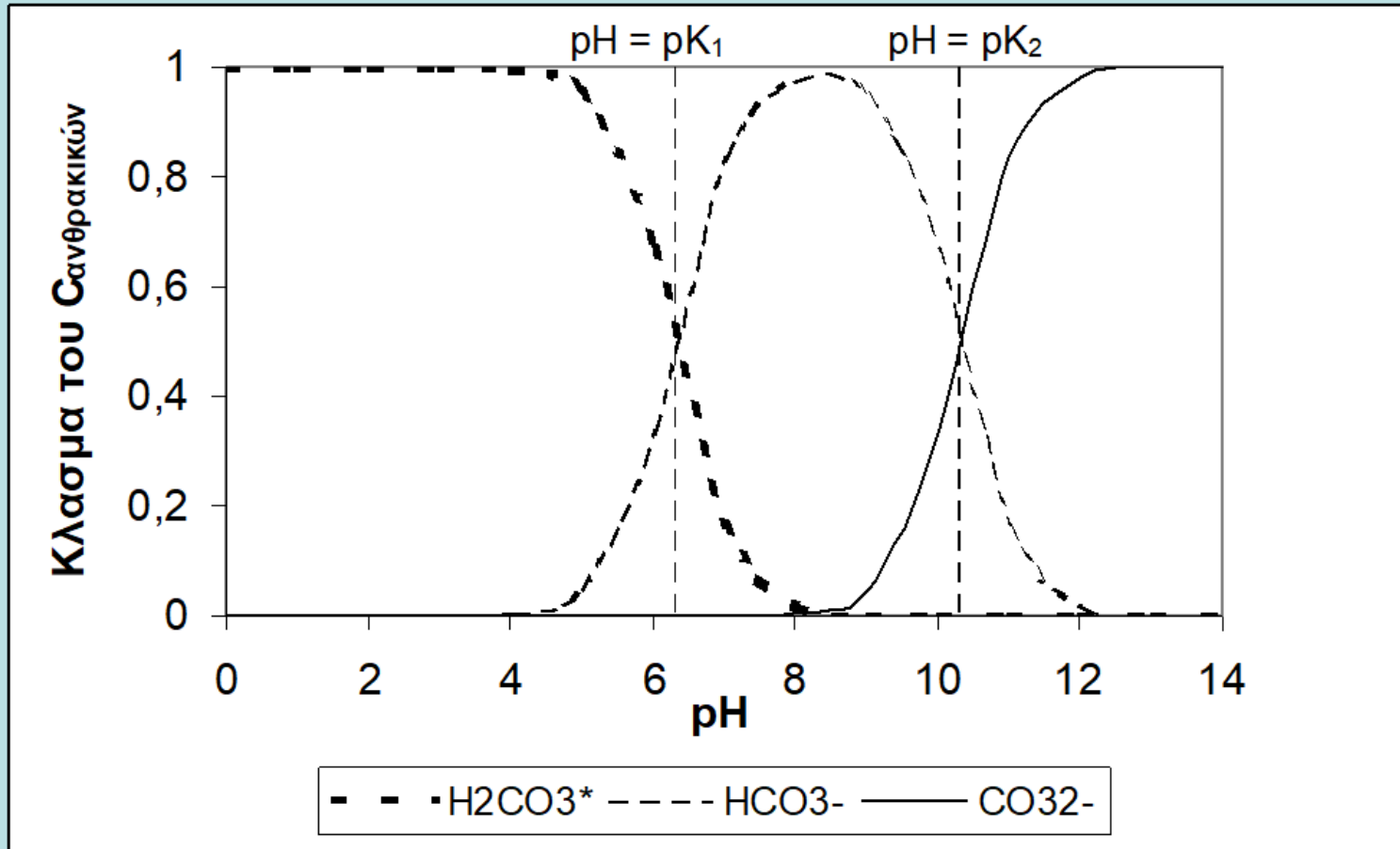


$$K_2 = 10^{-10.3} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

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

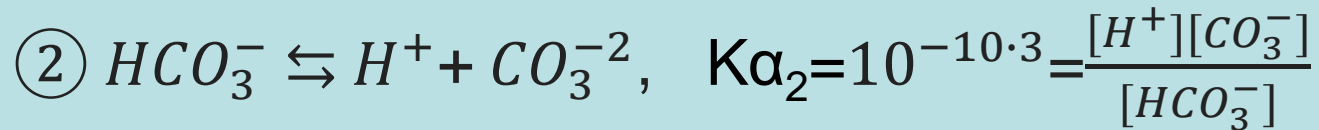
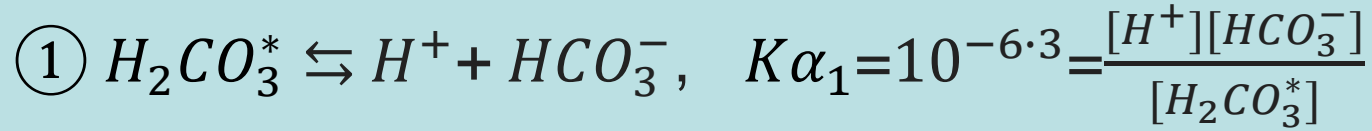
Παράδειγμα

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



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

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

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

$\textcircled{6} \quad [H_2CO_3^*] = 10^{-5} M$ 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

Υδατική Χημεία – Ανθρακικό Σύστημα

Παράδειγμα

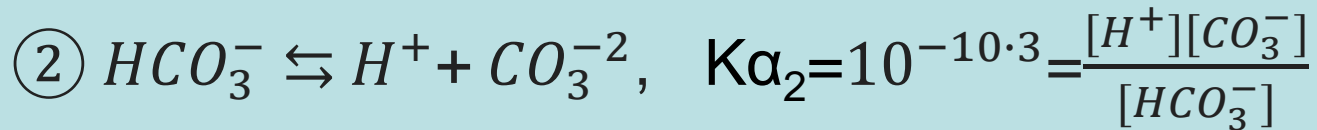
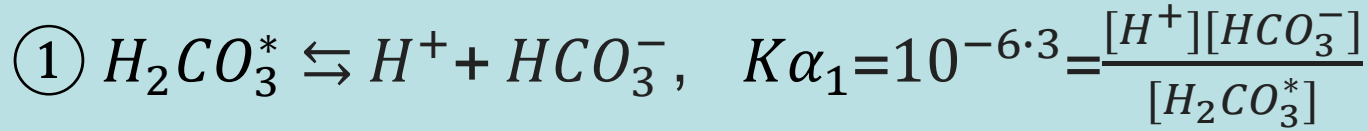
Σε κλειστό σύστημα χωρίς επαφή με την ατμόσφαιρα προσθέτουμε 10^{-5} M Na_2CO_3 . Ποιο το pH και οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών στο διάλυμα;

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



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

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

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

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

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^η 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

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

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

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

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

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

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

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 $[H_2CO_3^*] = 10^{-5} M$
- 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.