

Ακ. Έτος 2022-23

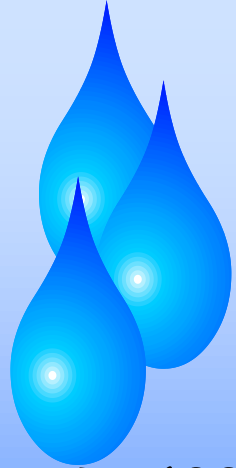


Υδατική Χημεία

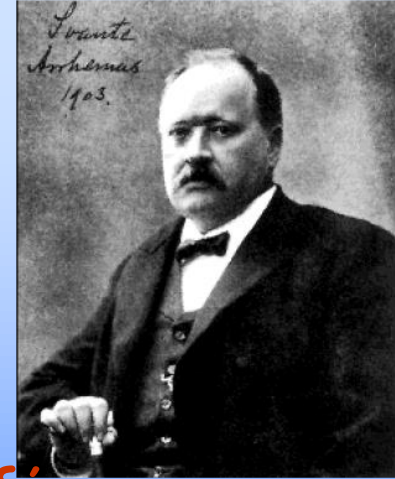
Μάθημα 4^ο

Τρίτη 22-11-2022

Οξέα Βάσεις



Οξέα και Βάσεις



- Το 1887, Ο σουηδός Χημικός Svante Arrhenius όρισε ως **οξέα** τις ουσίες εκείνες οι οποίες όταν διαλύονται στο νερό αποδίδουν ιόντα υδρογόνου (H^+). **Βάσεις** δε, εκείνες τις ουσίες οι οποίες στα υδατικά διαλύματα αποδίδουν ιόντα υδροξυλίου (OH^-).
- Σε κάθε περίπτωση η προέλευση των ιόντων εθεωρείτο ότι προέρχεται από τις αντιδράσεις διάστασης του οξέος ή της βάσεως.
- Π.χ. Η διάσταση του υδροχλωρικού οξέος, δίνει ιόντα H^+ :
- $HA \rightarrow H^+ + A^-$ [1.1]
- Ομοίως, το καυστικό νάτριο απελευθερώνει ιόντα υδροξυλίου
- $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ [1.2]
- Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή κατά την αντίδραση ιόντων και υδροξυλίων το προϊόν είναι νερό (**αντίδραση εξουδετέρωσης**)
- $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ [1.3]

Οξέα και βάσεις

- Τα ιόντα Cl^- και Na^+ τα οποία σχηματίζονται από τη διάσταση του οξέος και της βάσεως αντιστοίχως, θεωρήθηκε ότι αποτελούν ένα άλας (στην προκειμένη περίπτωση το χλωριούχο νάτριο).
- Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, ότι όταν ο Arrhenius διεμόρφωσε τη θεωρία του δεν είχε αναπτυχθεί πλήρως, ούτε και ήταν γενικά αποδεκτή η θεωρία των αυθύπαρκτων ιόντων στα διαλύματα.
- Η θεωρία του Arrhenius για τα οξέα και τις βάσεις έδωσε εξήγηση για πολλές από τις ιδιότητες των ουσιών αυτών οι οποίες ήταν γνωστές στην εποχή του.
- Ωστόσο, έχει και αρκετές αδυναμίες, ιδιαίτερα ως προς την περιγραφή του τρόπου αντιδράσεως των βάσεων.
- Η θεωρία του Arrhenius ισχύει κατ' ακρίβεια μόνο για τα οξέα και τις βάσεις εκείνες οι οποίες διίστανται πλήρως σε διαλύματα στα συστατικά τους ιόντα. $\text{NH}_3:::$

Η Θεωρία Lowry-Brønsted

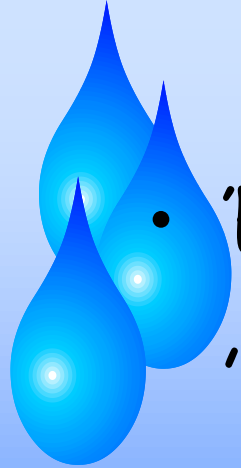


Thomas Lowry

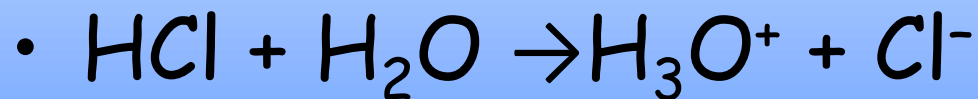


Johannes Brønsted

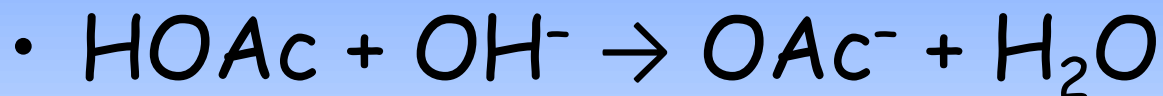
- Η θεωρία των Lowry-Brønsted βασίστηκε στη ιδέα της **μεταφοράς πρωτονίων** από μια ουσία σε μια άλλη. Οξέα λοιπόν ορίσθηκαν οι ουσίες οι οποίες είναι **δότες πρωτονίων** ενώ βάσεις οι **δέκτες πρωτονίων**.

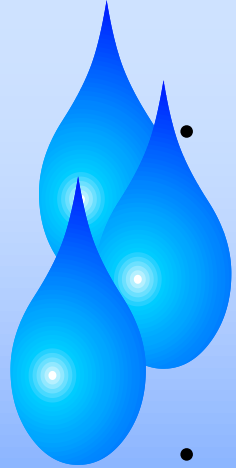


- Έτσι, το HCl κατά τη διάλυσή του στο νερό, μεταφέρει ένα πρωτόνιο στη βάση H₂O

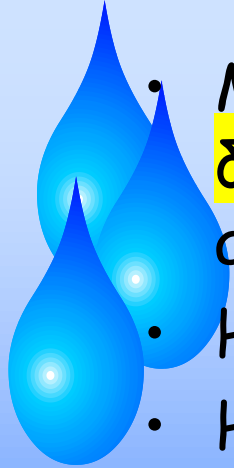


- Ομοίως για το οξικό οξύ (συντομογραφία : HOAc) και για διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, το οξικό οξύ είναι ο πρωτονιοδότης και το OH⁻ ο πρωτονιοδέκτης

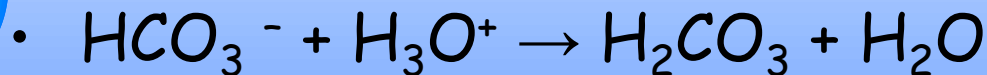
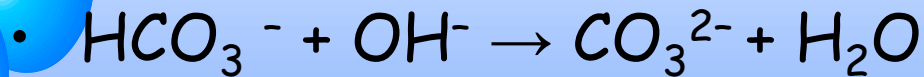




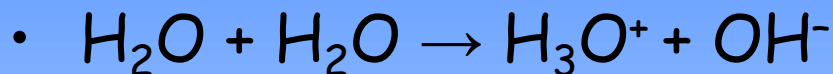
- Το οξικό ανιόν, OAc^- , ωστόσο το οποίο δημιουργήθηκε είναι βάση επειδή μπορεί να δεχθεί πρωτόνια από ένα οξύ και μέσω αυτής της διεργασίας επιστρέφει στο αρχικό οξεικό οξύ :
- $\text{OAc}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOAc} + \text{H}_2\text{O}$
- Το παράδειγμα αυτό δείχνει ότι οξέα-βάσεις πάνε σε ζευγάρια, γνωστά ως *συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων*. Η διαφορά τους σε μοριακό επίπεδο είναι ως προς το ανταλλασσόμενο πρωτόνιο.
- Μια οξεοβασική αντίδραση, περιλαμβάνει δύο συζυγή ζεύγη, ένα των οποίων ενεργεί ως οξύ και το άλλο ως βάση.
- $\text{HA} + \text{B}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{HB}$
- Στο παράδειγμα αυτό, ένα συζυγές ζεύγος είναι το HA/A^- και το δεύτερο το HB/B^- .



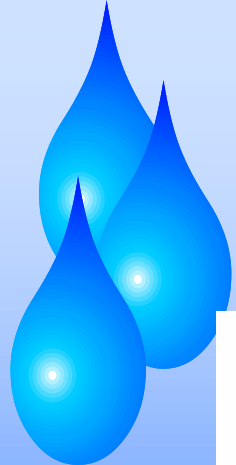
• Μερικές ουσίες είναι δυνατόν και να δέχονται και να δίδουν πρωτόνια ανάλογα με το με ποιες ουσίες αντιδρούν:



• Άλλες πάλι, όπως το H_2O , μπορούν να αντιδρούν με τον εαυτό τους, οπότε ένα μόριό τους δρα ως δότης και το άλλο ως δέκτης πρωτονίων, γεγονός το οποίο εξηγεί την παρουσία τόσο πρωτονίων όσο και υδροξυλίων στο νερό:



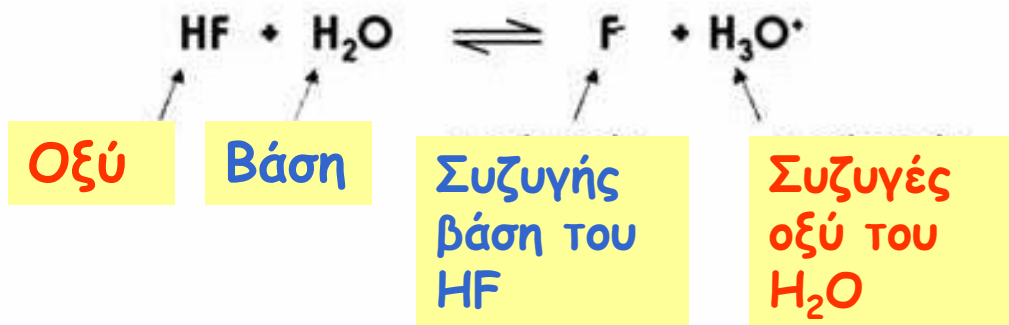
• Ο Lowrie εισήγαγε τον ορισμό του H_3O^+ για την απόδοση των πρωτονίων στα διαλύματα επιδιώκοντας με τον τρόπο αυτό να δείξει ότι τα πρωτόνια θα πρέπει να θεωρούνται ως μόρια νερού στα οποία έχει προστεθεί ένα πρωτόνιο (ενυδατωμένα πρωτόνια).



Οξέα και Βάσεις

Bronsted and Lowry, 1923

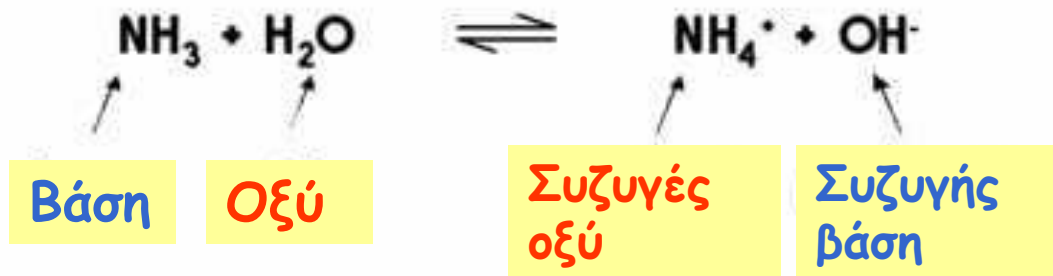
Οξέα: Οι ουσίες οι οποίες μπορούν να αποδώσουν πρωτόνιο(α) σε μια βάση






Bronsted and Lowry, 1923

Βάση: Ουσία η οποία μπορεί να δεχθεί πρωτόνια από οξύ





Το νερό στα παραδείγματα τα οποία προηγήθηκαν δρά
είτε ως οξύ είτε ως βάση, είναι δηλαδή,

Αμφιπρωτικός διαλύτης

Αυτοϊοντίζεται:



Στο καθαρό νερό 1 μόριο στα 10^7 ιοντίζεται

Ισχύς Οξέων και Βάσεων:



Βασική ιδέα:

- Η **ισχύς ενός οξέος**, καθορίζεται από το βαθμό ιοντισμού του (επί τοις % ιοντισμός)



- **OXI** από τη συγκέντρωση του οξέος (τη συγκέντρωση δηλαδή των ιόντων υδροξονίου ή από την ικανότητα αντίδρασής του με ένα μέταλλο)

Ισχυρό οξύ:

- Αυτό το οποίο διίσταται πλήρως (σχεδόν)
- Τα μόρια του οξέος διίστανται πλήρως στο νερό

Συνήθη Ισχυρά Οξέα

Υδροχλωρικό, HCl

Υδροβρωμικό, HBr

Υδροϊωδικό, HI

Νιτρικό, HNO_3

Θεικό, H_2SO_4

Υπερχλωρικό, HClO_4



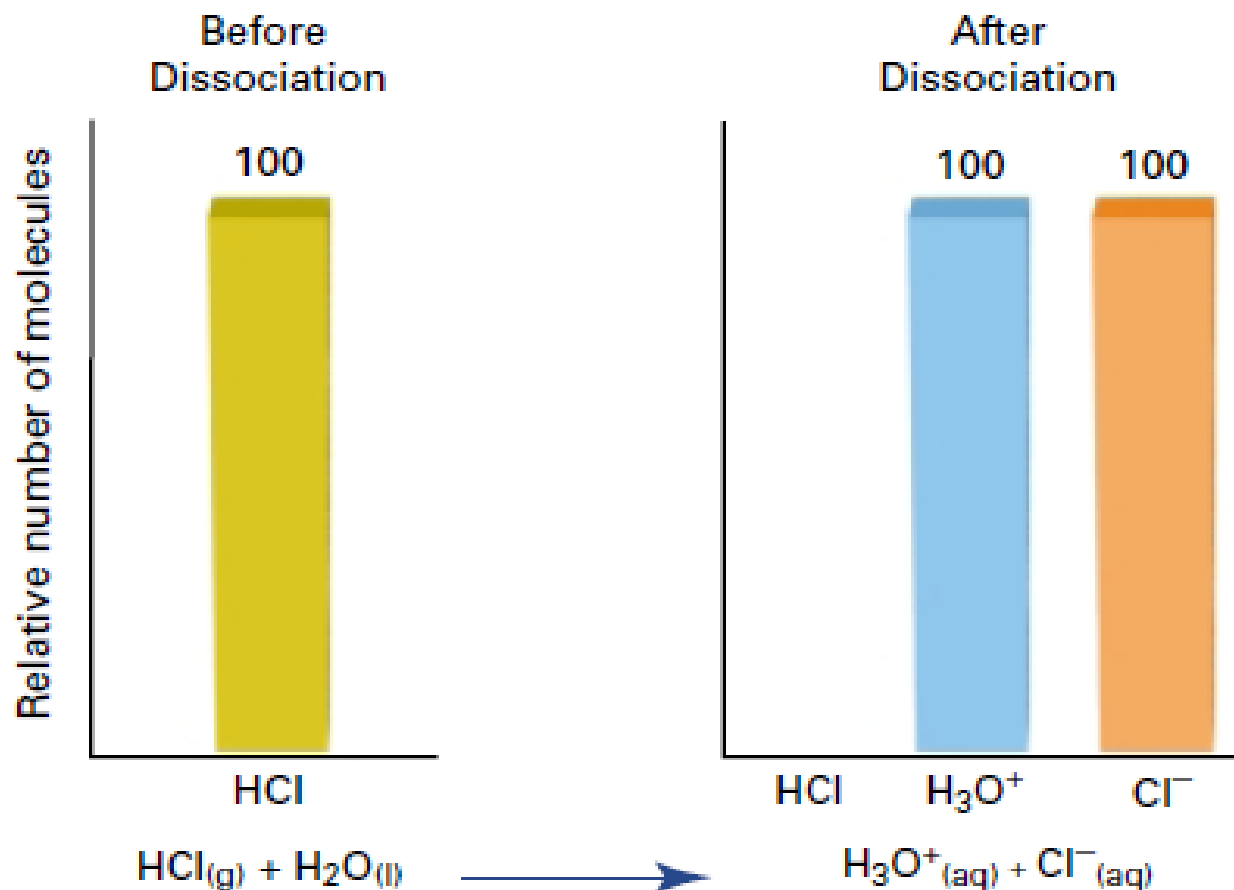
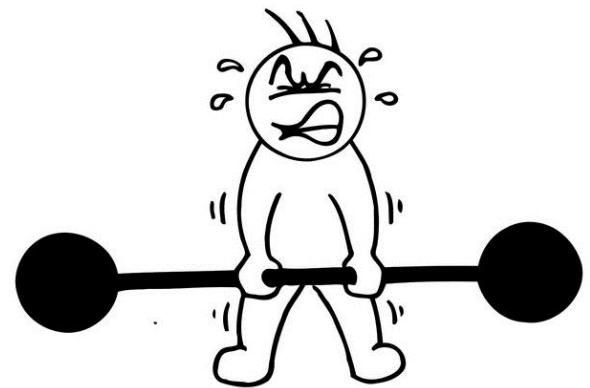


Figure 14.9 When hydrogen chloride molecules enter an aqueous solution, 100% of the hydrogen chloride molecules dissociate. In other words, the percent dissociation of HCl in water is 100%. As a result, the solution contains the same percent of H⁺ ions (in the form of H₃O⁺) and Cl⁻ ions: 100%.

Ασθενές Οξύ:

- Εκείνο το οποίο διΐσταται σε πολύ μικρό βαθμό στο νερό
- Ένα μικρό ποσοστό των μορίων του αποδίδουν το υδρογόνο τους, ενώ το μέγιστο μέρος τους παραμένει ως έχει (αδιάστατο).
- Τα περισσότερα οξέα είναι ασθενή!
- Παράδειγμα: CH_3COOH



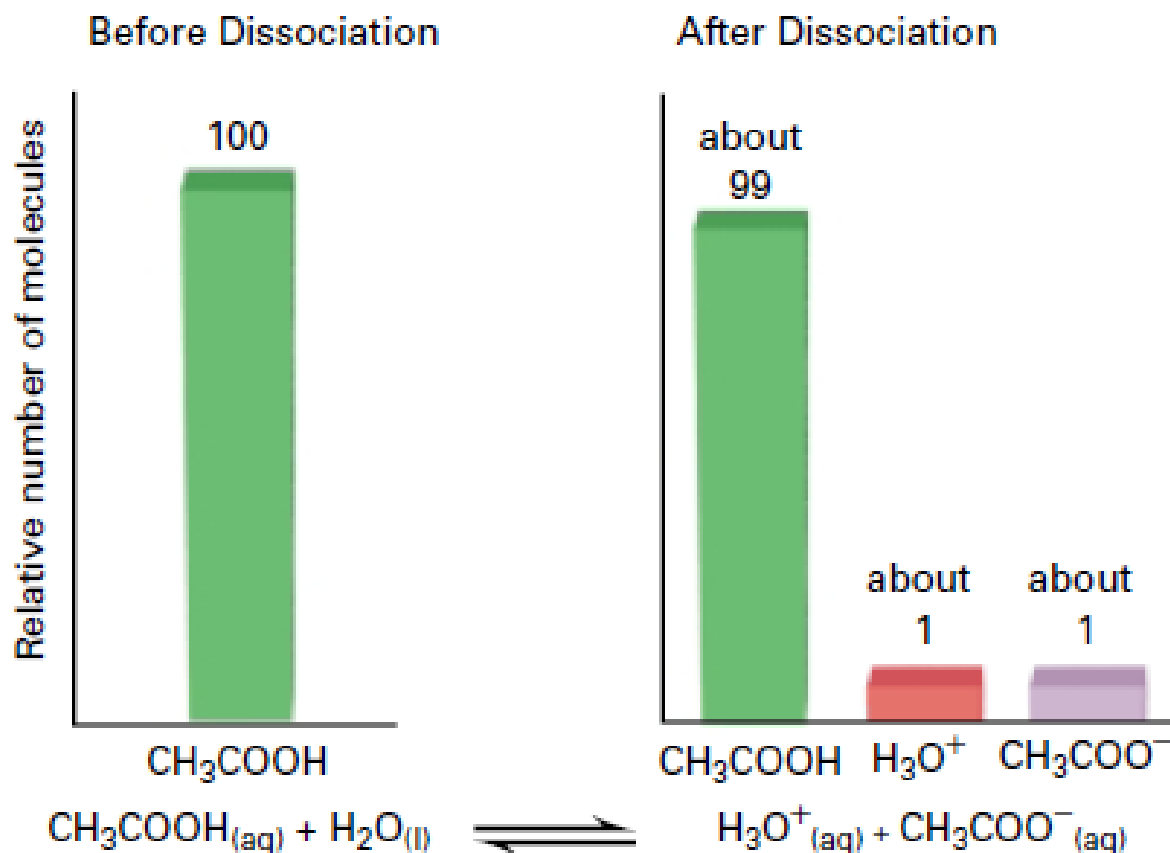
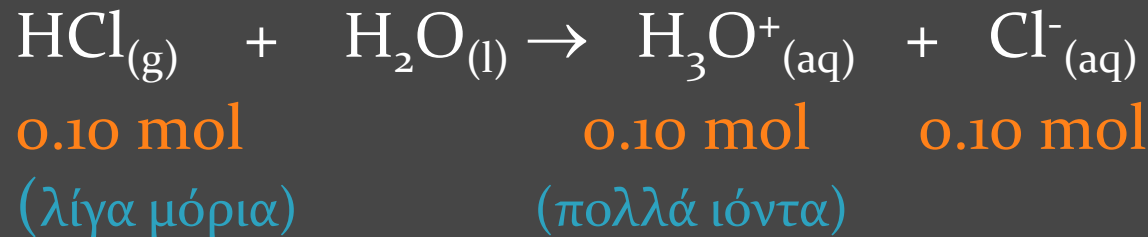


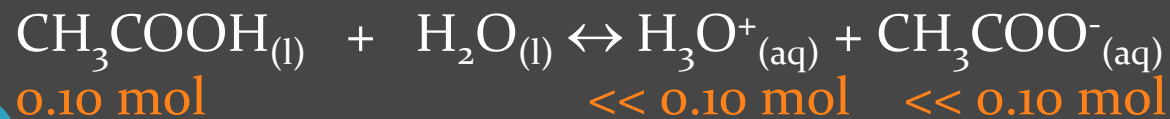
Figure 14.10 When acetic acid molecules enter an aqueous solution, only about 1% of them dissociate. Thus, the number of acetic acid molecules in solution is far greater than the number of hydronium ions and acetate ions.

Σύγκριση:

- Ένα ισχυρό οξύ κατά βάση ιοντίζεται 100%.



- Τα ασθενή οξέα ιοντίζονται ελάχιστα



(πολλά μόρια)

(λίγα ιόντα)

- Το CH_3COOH ιοντίζεται κατά 5% στους 25°C

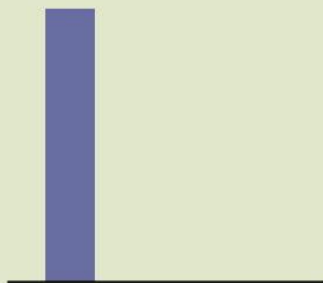
Before dissociation

After dissociation, at equilibrium

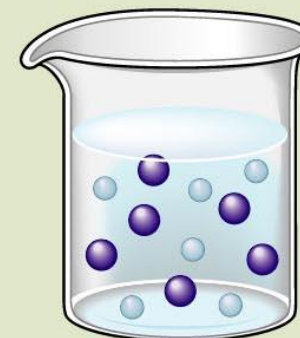
The contents of the solution

Strong acid

HA



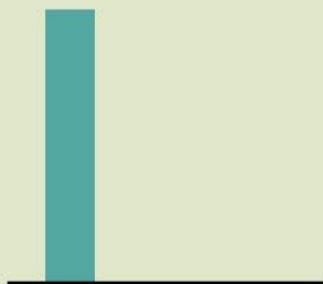
H⁺ A⁻



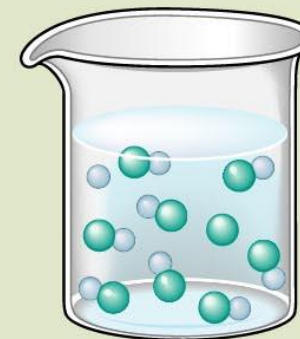
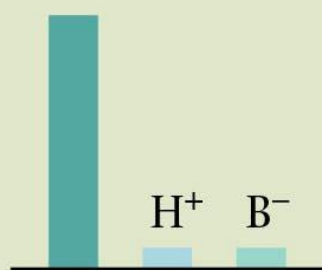
● H⁺
● A⁻

Weak acid

HB



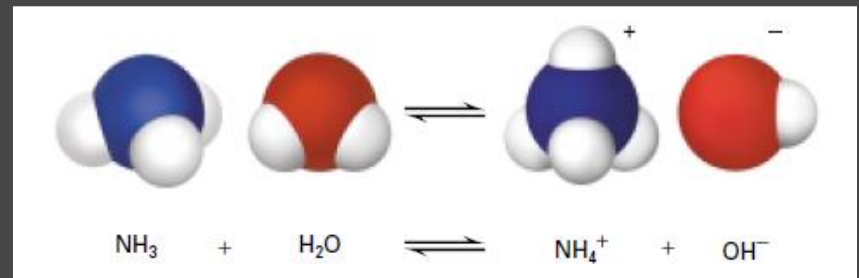
HB



● H⁺
● B⁻

Ισχυρές και Ασθενείς Βάσεις:

- Οι ισχυρές βάσεις διίστανται πλήρως στα ιόντα τους
 - Τα οξίδια και τα υδροξίδια των μετάλλων των ομάδων 1 και 2 του ΠΠ είναι ισχυρές βάσεις.
 - Π.χ.: NaOH
- Οι ασθενείς βάσεις, πολύ λίγο διίστανται στο νερό
 - Οι περισσότερες βάσεις, είναι ασθενείς
 - Παράδειγμα: NH_3 (1% ιοντισμός)



Ηλεκτρολύτες:

- Τα ισχυρά οξέα και βάσεις είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, ενώ τα ασθενή οξέα και βάσεις, ασθενείς
 - Γιατί;
 - Όσο περισσότερο ιοντίζονται (περισσότερα ιόντα στο διάλυμα) τόσο μεγαλύτερη η αγωγιμότητα των αντιστοιχών διαλυμάτων
 - Τα ισχυρά οξέα, διαθέτουν μεγάλο αριθμό θετικά φορτισμένων ιόντων, ενώ τα ασθενή, ελάχιστα ιόντα

Πειραματικά:

- Διάκριση ισχυρών από ασθενή, οξέων και βάσεων:
 - Συγκρίνουμε ισχυρά με ασθενή, μόνο διαλυμάτων της αυτής συγκέντρωσης
- Η σύγκριση δυνατόν να γίνει με:
 - a) Συσκευή μέτρησης αγωγιμότητας (το λαμπάκι ανάβει εντονότερα όταν το οξύ είναι ισχυρό).
 - b) Τα δύο οξέα αντιδρούν με ένα μέταλλο, όπως το μαγνήσιο (το ισχυρότερο οξύ αντιδρά ταχύτερα με αφρισμό καθώς εκλύεται H_2)
 - c) Μέτρηση της τιμής του pH των διαλυμάτων με τη βοήθεια pH μέτρου ή δεικτών (το ισχυρό οξύ θα έχει χαμηλότερη τιμή pH)

Συγκέντρωση vs Ισχύς:

	ΠΥΚΝΟ	ΑΡΑΙΟ
ΙΣΧΥΡΟ	$\begin{array}{cccccc} H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & HA \\ A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- \\ H^+ & A^- & HA & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- \\ A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ \\ H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & HA & H^+ & A^- \\ A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- \\ H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ \\ A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- \\ HA & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ \end{array}$	$\begin{array}{ccccc} H^+ & A^- & H^+ & A^- & HA \\ A^- & H^+ & A^- & H^+ & A^- \\ H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ \\ A^- & HA & H^+ & A^- \\ H^+ & A^- & H^+ & A^- & H^+ \end{array}$
ΑΣΘΕΝΕΣ	$\begin{array}{cccccc} HA & HA & H^+ & A^- & HA & HA & HA \\ HA & HA & HA & HA & HA & H^+ & A^- \\ H^+ & A^- & HA & HA & HA & HA & HA \\ HA & HA & H^+ & A^- & HA & HA & HA \\ HA & HA & HA & H^+ & A^- & HA & HA \\ H^+ & A^- & HA & HA & HA & HA & HA \\ HA & HA & HA & H^+ & A^- & HA & HA \\ H^+ & A^- & HA & HA & HA & HA & HA \\ HA & HA & H^+ & A^- & HA & HA & HA \end{array}$	$\begin{array}{cccc} HA & HA & HA & HA \\ HA & HA & HA & HA \\ H^+ & A^- & HA & HA \\ HA & HA & H^+ & A^- \\ HA & H^+ & A^- & HA & HA \end{array}$

ΙΣΧΥΡΑ ΟΞΕΑ

Διίστανται σχεδόν 100%



ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ

Διίστανται ελάχιστα



Σύγκριση ισχύος:

Acid	Base
HCl	Cl ⁻
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
HNO ₃	NO ₃ ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻
HF	F ⁻
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻
H ₂ S	HS ⁻
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ₂ O	OH ⁻
HS ⁻	S ²⁻
OH ⁻	O ²⁻


Figure 14.12 Relative strengths of selected acids and bases. Notice that the strongest acids appear at the top of the list on the left, and the strongest bases appear at the bottom of the list on the right. Notice also that a stronger acid has a weaker conjugate base, and a stronger base has a weaker conjugate acid.

Ισχύς συζυγών ζευγών οξέων βάσεων (Bronsted):

- Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη θα είναι η συζυγής του βάση.
- Όσο ισχυρότερη είναι μια βάση, τόσο ασθενέστερο θα είναι το συζυγές της οξύ.
- Η αντίδραση μεταξύ Οξέος- Βάσεως, ευνοείται προς την κατεύθυνση από το ισχυρότερο μέρος προς το ασθενέστερο μέλος κάθε συζυγούς ζεύγους οξέος- βάσεως.

Να προβλέψετε το προς ποια κατεύθυνση θα οδηγηθεί η ακόλουθη αντίδραση. Τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα ευνοούνται στην ισορροπία; Εξηγήστε τη σκέψη σας





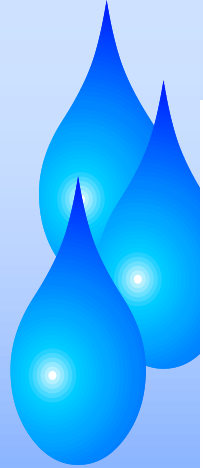
Οι συγκεντρώσεις H_3O^+ , OH^- δεν είναι πάντοτε αμελητέες.

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος HCl 10^{-8}M

Αν υποτεθεί ότι όλα τα H_3O^+ προέρχονται από το HCl η υπολογιζόμενη τιμή θα ήταν 8.0

Δηλαδή με την προσθήκη οξέος θα προέκυπτε αλκαλικό διάλυμα!

 K_w

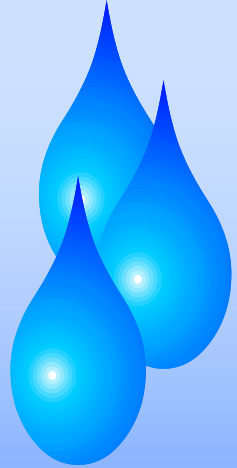
Διάσταση του νερού



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Σε αραιά διαλύματα, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{H}_2\text{O}]$ σταθερά περίπου 55.5 m



Επειδή το νερό είναι σταθερό μπορεί να παραλειφθεί (ενσωματώνεται στη σταθερά

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

Ιοντικό γινόμενο του νερού

Σε καθαρό νερό

$$\begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} \end{array} = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M} \\ = \text{pOH} = 7$$


$$K_w$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}$$

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

Lets set $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}}$ then

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + 1.0 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1.0 \times 10^{-8}) (x)$$



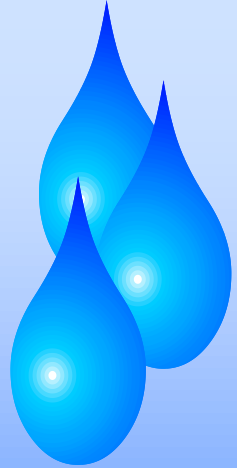
Our equation can be rearranged as

$$x^2 + 10^{-8} x - 10^{-14} = 0$$

This quadratic expression can be solved by:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Only the positive root is meaningful in equilibrium problems.



K_w

$$\begin{aligned}x &= -10^{-8} + [(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}]^{1/2} / 2 \\ &= 1.9 \times 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 6.72$$

Δηλαδή η προσθήκη οξέος το κάνει πράγματι όξινο το διάλυμα



Εκφράσεις για την ισορροπία

K_W

Ιοντικό γινόμενο νερού

K_A

Σταθερά διαστάσεως οξέος

K_B

Σταθερά διαστάσεως βάσης

K_{SP}

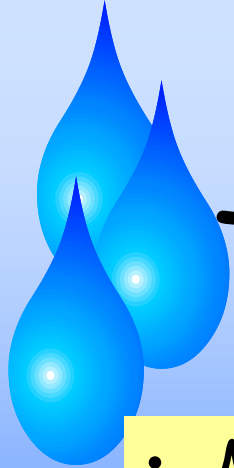
Γινόμενο διαλυτότητας

K_F

Σταθερά σχηματισμού

K_D

Σταθερά διασπάσεως

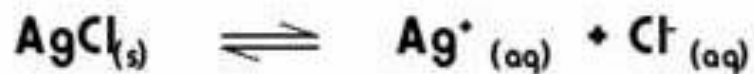


Το γινόμενο διαλυτότητας αλάτων

- Μια σταθερά που μοιάζει με την σταθερά ιονισμού του νερού
- Κατά την ισορροπία ενός ιοντικού άλατος με κορεσμένο διάλυμά του, οι συγκεντρώσεις των ιόντων διέπονται από τους νόμους της ισορροπίας:
- $AgCl (s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$
- $K_{s0}^0 = \{Ag^+\}\{Cl^-\}$ (Θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας)
- $K_{s0} = [Ag^+][Cl^-]$ (Αναλυτικό γινόμενο διαλυτότητας)



Το γινόμενο διαλυτότητας, K_{sp}



$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

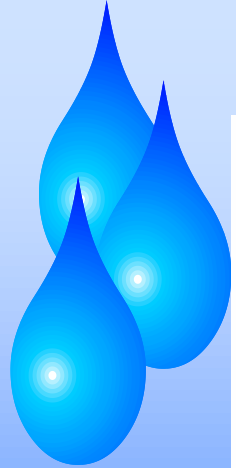
Στην κατάσταση ισορροπίας (K_{sp}) η συγκέντρωση του στερεού σταθερή

Θερμοδυναμικά και αναλυτικά γινόμενα διαλυτότητας

$$K_{sp}^0 = (\text{Ag}_{aq}^+)_{\infty} (\text{Cl}_{aq}^-)_{\infty}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}_{aq}^+][\text{Cl}_{aq}^-]$$

$$K_{sp}^0 = [\text{Ag}_{aq}^+]\gamma_1[\text{Cl}_{aq}^-]\gamma_1 = [\text{Ag}_{aq}^+][\text{Cl}_{aq}^-]\gamma_1^2 = K_{sp}\gamma_1^2$$

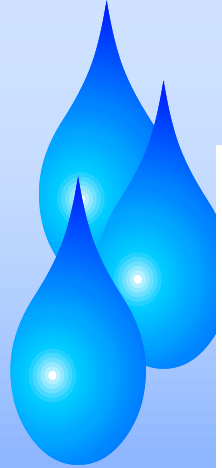


Γινόμενο διαλυτότητας K_{SP}

Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ κατά την προσθήκη περίσσειας χρωμικού αργύρου σε διάλυμα 0.01 M χρωμικού νατρίου

$$K_{SP} Ag_2CrO_4 = 1.1 \times 10^{-12}$$





Γινόμενο διαλυτότητας

K_{sp}

$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}]_{Ag_2CrO_4} + [CrO_4^{2-}]_{Na_2CrO_4}$$

Επειδή η τιμή του K_{sp} είναι πολύ μικρή μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των χρωμικών είναι αμελητέα. Σε περίπτωση που δεν ισχύει κάτι τέτοιο, η συγκέντρωση του αργύρου θα είναι σημαντική (>1% της συγκεντρώσεως των χρωμικών)

Γινόμενο διαλυτότητας

K_{SP}

$$K_{SP} = 1.1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0.010 \text{ M}$$

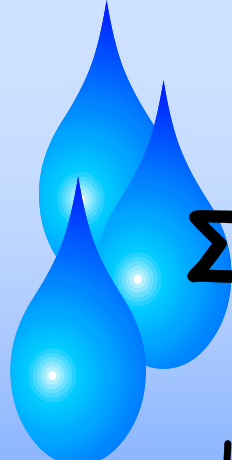
$$[Ag^+] = (K_{SP} / [CrO_4^{2-}])^{1/2}$$

$$= 1.1 \times 10^{-12} / 0.010 \text{ M}$$

$$= 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+] \ll [CrO_4^{2-}]$$

Δηλαδή, η παραδοχή που κάναμε ήταν βάσιμη

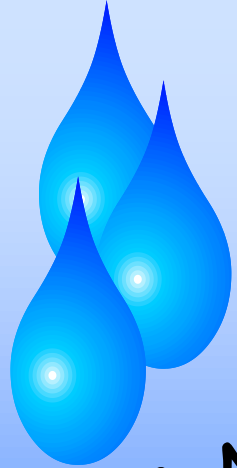


Σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος

- $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Ή συμβατικά
- $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$

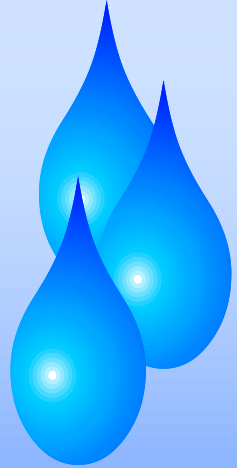
$$K_a^0 = \frac{\{H^+\}\{Ac^-\}}{\{HAc\}}$$

$$[H^+][Ac^-] = K_a[HAc]$$



Σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσεως

- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- $[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = K_b[\text{NH}_3]$



Σταθερές ιοντισμού πολυπρωτικών οξέων

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4]$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
- $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \quad [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}]$



Το σύστημα CO_2-H_2O - Ι

Το ανθρακικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ , με μεγάλη σημασία για τα φυσικά νερά. Το πρώτο βήμα του σχηματισμού του είναι η διάλυση του $CO_2(g)$ στο νερό σύμφωνα με τη:



Στην κατάσταση ισορροπίας:

$$K_{CO_2} = \frac{a_{CO_2}}{P_{CO_2}}$$

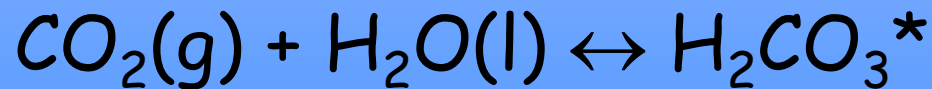
Όταν διαλυθεί, το $CO_2(aq)$ αντιδρά με το νερό :





Το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - ΙΙ

Στην πράξη, $\text{CO}_2(\text{aq})$ και H_2CO_3^0 συνδυάζονται και ο συνδυασμός τους δίνει το H_2CO_3^* , σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σταθερά ισορροπίας της οποίας στους 25°C είναι:

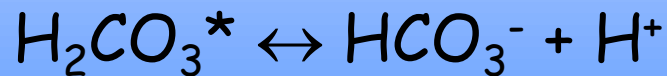
$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{p_{\text{CO}_2}} = 10^{-1.46}$$

Το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 είναι παρόν ως $\text{CO}_2(\text{aq})$; Μόνο ένα μικρό μέρος του είναι με την μορφή του ανθρακικού οξέος, H_2CO_3^0 .



Το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - III

Το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3^*) είναι ασθενές οξύ το οποίο διίσταται σύμφωνα με την




Η σταθερά διαστάσεως στους 25°C $P=1$ bar είναι:

$$K_1 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}} = 10^{-6.35}$$

Τα δισανθρακικά ανιόντα διίστανται σύμφωνα με την:



$$K_2 = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10.33}$$



Σχέση μεταξύ $H_2CO_3^*$ και HCO_3^-

Αναδιάταξη της έκφρασης για την K_1 δίνει:

$$\frac{K_1}{a_{H^+}} = \frac{a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3^*}}$$

Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση για $pH = pK_1$, οι ενεργότητες ανθρακικού οξέος και όξινων ανθρακικών ανιόντων είναι ίσες.

Αναδιάταξη της έκφρασης για την K_2 δίνει:

$$\frac{K_2}{a_{H^+}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}$$

Για $pH = pK_2$, οι ενεργότητες των όξινων ανθρακικών και των ανθρακικών ανιόντων εξισώνονται.



Ζεύγη συζυγών οξέων και Βάσεων

- Γενική αντίδραση μεταξύ οξέος-βάσεως:



- *A είναι η συζυγής βάση του HA, και HB το συζυγές οξύ του B.*

- Απλούστερα, $HA \rightarrow A^- + H^+$

HA είναι το συζυγές οξύ της βάσης , A^-





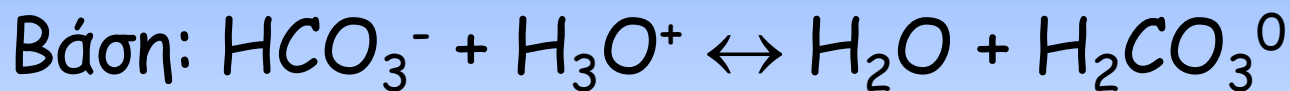
Επαμφοτερίζοντα είδη

- Έστω η αντίδραση οξέος-βάσεως:



Εδώ το νερό δρά ως οξύ, και το OH^- είναι η συζυγής του βάση. Ουσίες που δρούν είτε ως οξέα είτε ως βάσεις ονομάζονται *επαμφοτερίζουσες*.

- Το HCO_3^- είναι επαμφοτερίζουσα ουσία:



Κλάσματα ιοντισμού



Η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών αποτελείται από όλα τα είδη που βρίσκονται στο διάλυμα.

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

Η εξίσωση (1) λύνεται ως προς την μονο-ανθρακική ρίζα:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

Λύνοντας την εξίσωση (2) ως προς την ανθρακική ρίζα και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (4) μας δίνει την εξίσωση (5):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4) και (5) στην εξίσωση (3) έχουμε την ολική συγκέντρωση των ανθρακικών ως προς το pH, τις σταθερές ισορροπίας και τη συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (6)$$

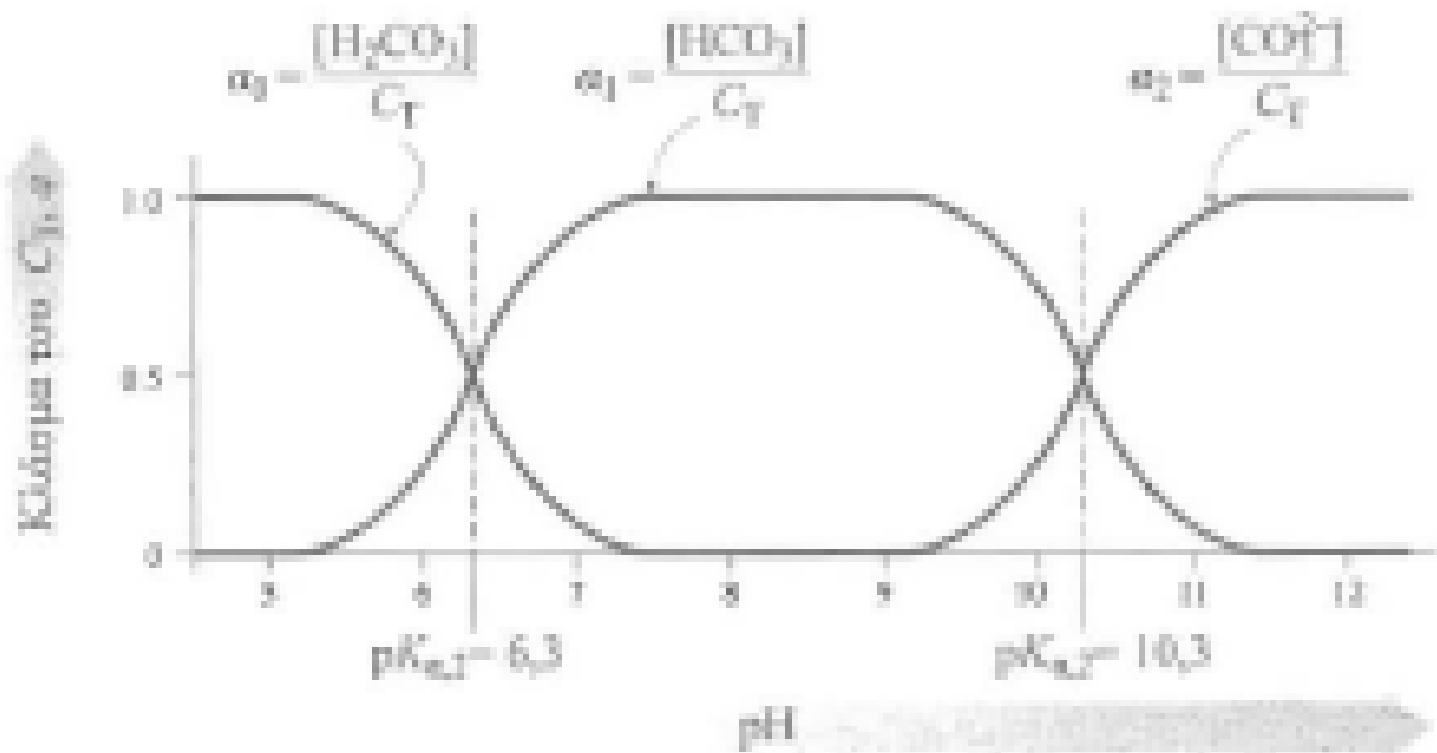
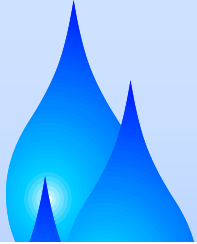
Έτσι, το πρώτο κλάσμα ιονισμού, ο λόγος της συγκέντρωσης του ανθρακικού οξέος ως προς την ολική συγκέντρωση είναι:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε τα κλάσματα του ιονισμού της μονο-ανθρακικής και δι-ανθρακικής ριζής:

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$



Επίγραμμα 2.3 Κλάσματα κητομέτρου του ανθρακικού συστήματος



Τα διαγράμματα Bjerrum

- Τα διαγράμματα Bjerrum δείχνουν με παραστατικό τρόπο την σχετική σημασία των διαφόρων ειδομορφών σε ένα οξεο-βασικό σύστημα σε συνθήκες κλειστού συστήματος (δηλ., οι ολικές συγκεντρώσεις όλων των ειδών είναι σταθερές).
- Για παράδειγμα, για το σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ένα διάγραμμα Bjerrum δείχνει τις συγκεντρώσεις των H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , υπό τον όρο ότι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των H_2CO_3^* , HCO_3^- και CO_3^{2-} είναι σταθερό.



Τα διαγράμματα Bjerrum

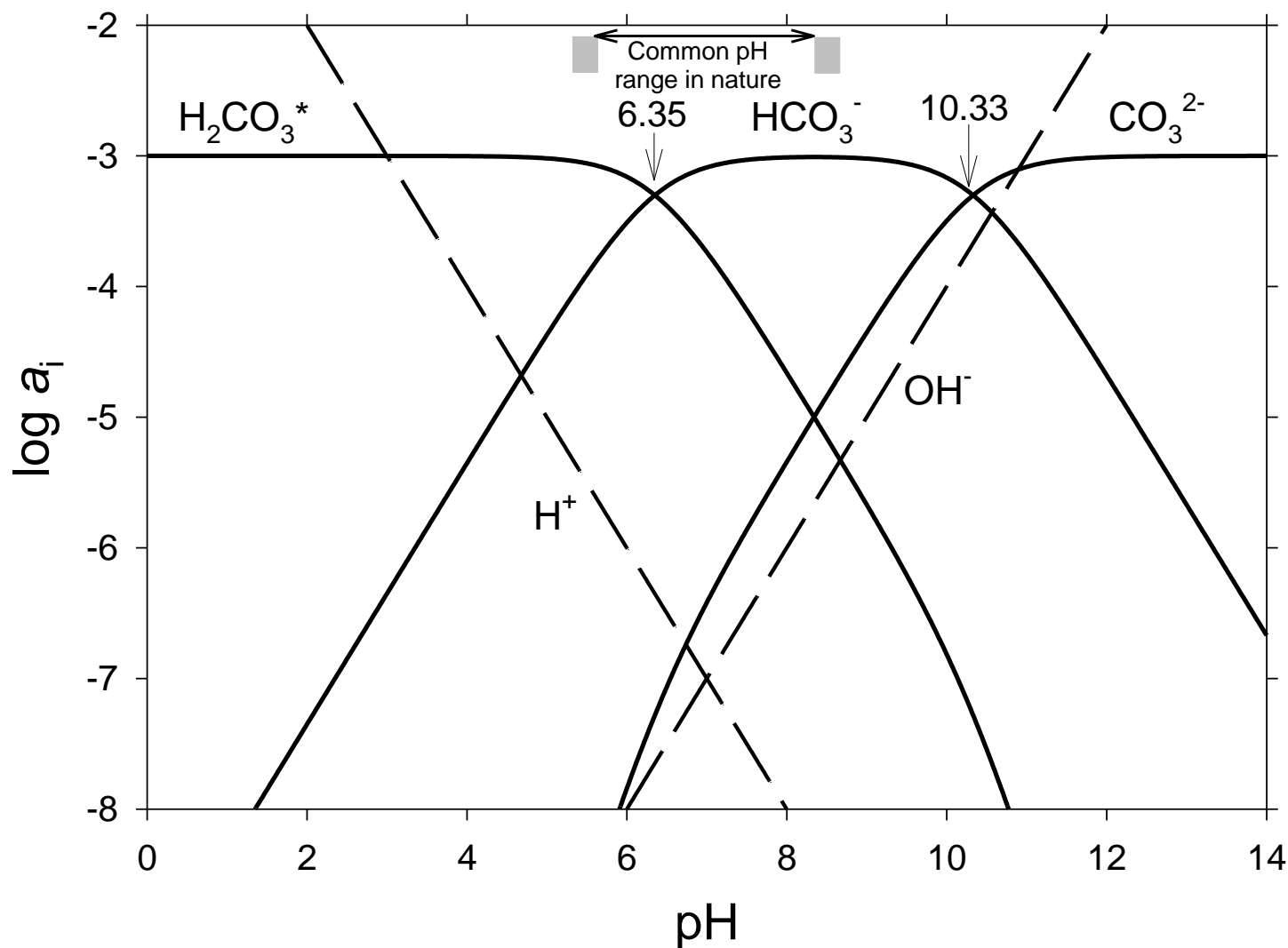
- Τα διαγράμματα Bjerrum κατασκευάζονται με βάση τις εξής παραδοχές
- 1) Σε κάθε τιμή pK τα συζυγή ζεύγη οξέος-βάσεως έχουν ίσες συγκεντρώσεις
- 2) Για τιμές $pH < pK_1$, το $H_2CO_3^*$ κυριαρχεί, και ισοδυναμεί περίπου με το 100% των ολικών ανθρακικών
- 3) Για τιμές $pK_1 < pH < pK_2$, το HCO_3^- επικρατεί και αντιστοιχεί περίπου στο 100% των ολικών ανθρακικών
- 4) Για τιμές $pH > pK_2$, Τα ιόντα CO_3^{2-} επικρατούν. Τα διαγράμματα Bjerrum κατασκευάζονται με βάση την υπόθεση ότι οι συντελεστές ενεργότητας είναι δυνατόν να παραλειφθούν.



Διάγραμμα BJERRUM - Αθρακικά

- Κλειστά συστήματα με συγκεκριμένη συγκέντρωση ολικών ανθρακικών. Απεικόνιση του \log των συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδομορφών (species) στο σύστημα συναρτήσει του pH.
- Οι ειδομορφές στο σύστημα $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$: H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , και OH^- .
- Σε κάθε τιμή pK , τα ζεύγη οξέος-βάσεως έχουν τις αυτές συγκεντρώσεις.
- Για $\text{pH} < \text{pK}_1$, H_2CO_3^* κυριαρχεί, περίπου το 100% των ολικών ανθρακικών.
- Για $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$, HCO_3^- κυριαρχεί, περίπου το 100% των ολικών ανθρακικών.
- Για $\text{pH} > \text{pK}_2$, CO_3^{2-} κυριαρχεί.

Διάγραμμα Bjerrum των ενεργοτήτων των ειδομορφών των ανθρακικών συναρτήσει του pH για ολικά ανθρακικά $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Στην πλειονότητα των φυσικών υδατικών συστημάτων, τα όξινα ανθρακικά ανιόντα κυριαρχούν!

ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $CO_2-H_2O - I$

- Στα ανοιχτά συστήματα, το σύστημα βρίσκεται σε επαφή με το περιβάλλον με αποτέλεσμα συστατικά του, όπως το CO_2 ανταλλάσσονται με το περιβάλλον του. Συνεπεία τούτου, η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών δεν είναι σταθερή.
- Έστω φυσικό υδατικό σύστημα ανοικτό στην ατμόσφαιρα, όπου $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm. Μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του $H_2CO_3^*$ κατ'ευθείαν από την K_{CO_2} :

$$K_{CO_2} = \frac{M_{H_2CO_3^*}}{p_{CO_2}} \quad M_{H_2CO_3^*} = p_{CO_2} K_{CO_2}$$

Σημειώστε ότι η $M_{H_2CO_3^*}$ είναι ανεξάρτητη του pH!

$$\log M_{H_2CO_3^*} = \log p_{CO_2} + \log K_{CO_2}$$

ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $CO_2-H_2O - I$

- Η συγκέντρωση του HCO_3^- συναρτήσει του pH υπολογίζεται από την K_1 :

$$K_1 = \frac{M_{HCO_3^-} a_{H^+}}{M_{H_2CO_3^*}} \quad M_{HCO_3^-} = \frac{K_1 M_{H_2CO_3^*}}{a_{H^+}}$$

Είναι όμως γνωστή η $M_{H_2CO_3^*}$: $M_{H_2CO_3^*} = p_{CO_2} K_{CO_2}$

οπότε
$$M_{HCO_3^-} = \frac{K_1 K_{CO_2} p_{CO_2}}{a_{H^+}}$$

$$\log M_{HCO_3^-} = \log (K_1 K_{CO_2} p_{CO_2}) + pH$$



ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ - ΙΙΙ

- Η συγκέντρωση των CO_3^{2-} συναρτήσει του pH υπολογίζεται στην συνέχεια από την K_2 :

$$K_2 = \frac{M_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \quad M_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 M_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}$$

Έχοντας ήδη υπολογίσει την $M_{\text{HCO}_3^-}$ έπεται ότι:

$$M_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{και} \quad M_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$\log M_{\text{CO}_3^{2-}} = \log (K_2 K_1 K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) + 2 \text{pH}$$



ΕΙΔΟΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΣΕ ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ $CO_2-H_2O - IV$

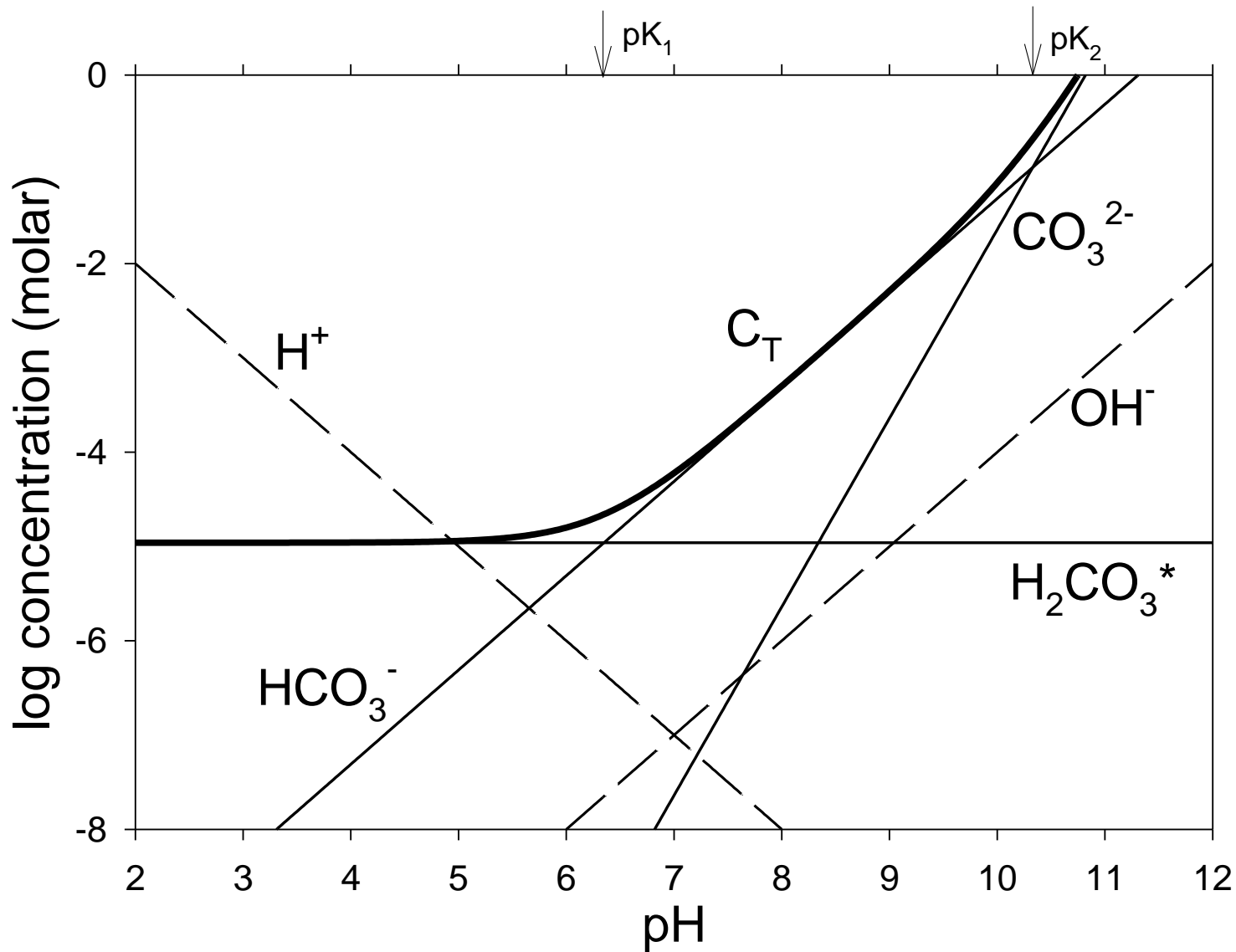
- Η ολική συγκέντρωση των ανθρακικών, C_T , προκύπτει με άθροιση :

$$C_T = M_{H_2CO_3^*} + M_{HCO_3^-} + M_{CO_3^{2-}}$$

$$C_T = p_{CO_2} K_{CO_2} + \frac{K_1 p_{CO_2} K_{CO_2}}{a_{H^+}} + \frac{K_1 K_2 p_{CO_2} K_{CO_2}}{a_{H^+}^2}$$

$$\log C_T = \log \left[p_{CO_2} K_{CO_2} \left(1 + \frac{K_1}{a_{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2} \right) \right]$$

Γράφημα log συγκ. H^+ , OH^- , και ειδομορφών των ανθρακικών για ανοιχτό σύστημα με ορισμένη $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm.



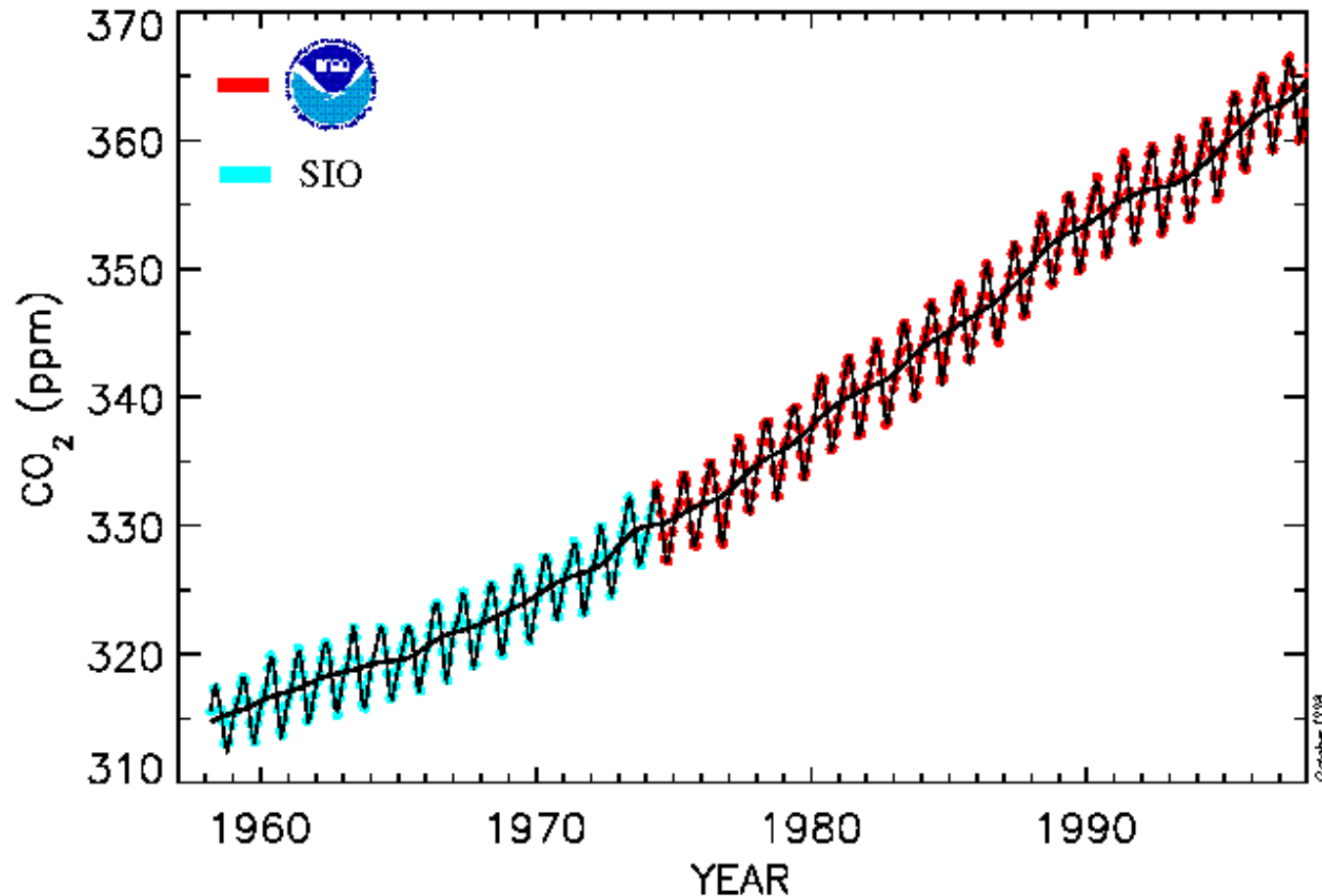
□ $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ δίνει $\text{pH} = 5.66$

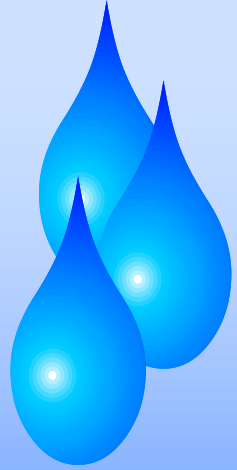
» Τί είναι $10^{-3.5}$; **316 ppm CO_2**

□ Ποια είναι σήμερα η τιμή της P_{CO_2} ; **$\sim 368 \text{ ppm} = 10^{-3.43}$**

» $\text{pH} = 5.63$

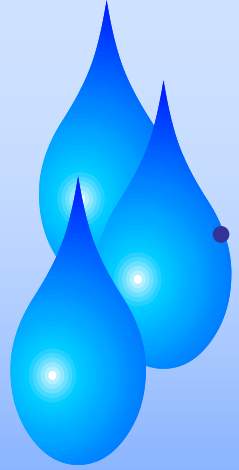
Mauna Loa Monthly Mean Carbon Dioxide



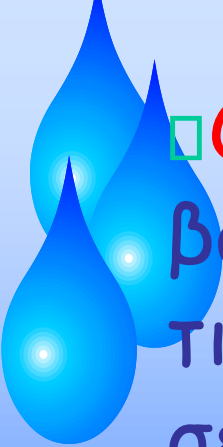


ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ το μέτρο της ικανότητας των υδάτων να εξουδετερώνουν οξέα ή βάσεις.

Οι όροι αλκαλικότητα και ολική αλκαλικότητα, συνήθως δηλώνουν το ίδιο πράγμα.



• Η αλκαλικότητα είναι από μια από τις συνήθως μετρούμενες παραμέτρους του νερού. Από μετρήσεις δύο μόνο παραμέτρων, όπως η τιμή του pH και η αλκαλικότητα, είναι δυνατός ο προσδιορισμός όλων των υπόλοιπων παραμέτρων του συστήματος των ανθρακικών (P_{CO_2} , $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H_2CO_3]$).



□ **Ολική αλκαλικότητα**- το άθροισμα των βάσεων, οι οποίες είναι δυνατό να τιτλοδοτηθούν με ισχυρό οξύ, εκφρασμένο σε ισοδύναμα (η ικανότητα δηλαδή του διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα)

□ Οι βάσεις, είναι δυνατό να εξουδετερώνουν οξέα στα φυσικά νερά :

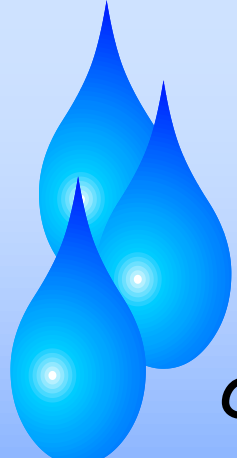
HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, H_3SiO_4^- , HS^- , οργανικά οξέα (π.χ., οξικά ανιόντα, CH_3COO^- , μυρμηκικά ανιόντα, HCOO^-)



Αλκαλικότητα ανθρακικών

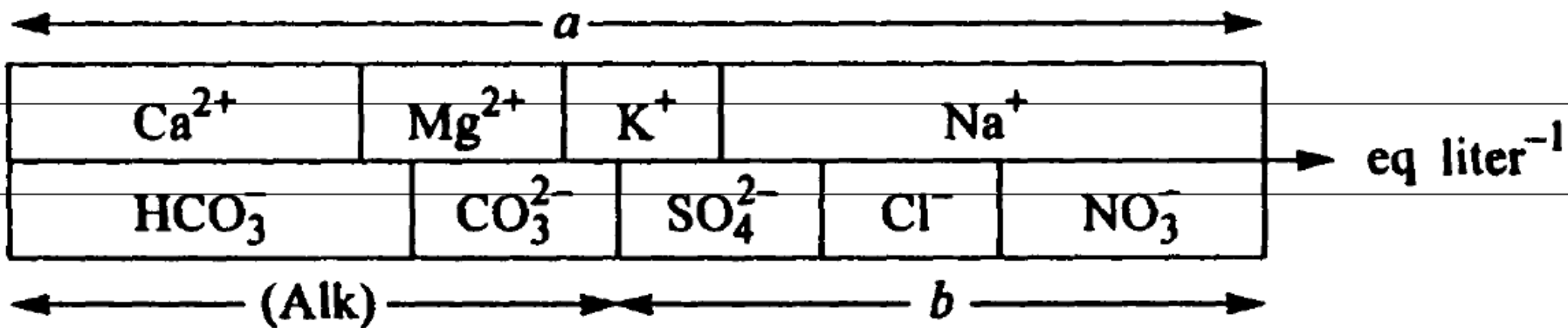
- Αλκαλικότητα $\approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$
- Επειδή, στην πλειονότητα των φυσικών υδάτων, το ιοντισμένο πυριτικό οξύ ή τα ιοντισμένα οργανικά οξέα βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις
- Αν pH περίπου 7, τότε
 - Αλκαλικότητα $\approx \text{HCO}_3^-$

$$\begin{aligned} \text{Αλκαλικότητα} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ &- [\text{H}^+] + [\text{ανιόντα άλλων ασθενών οξέων}] \end{aligned}$$



Στα φυσικά νερά

Οι συγκεντρώσεις H^+ , OH^- -αμελητέες



$$\begin{aligned} [Alk] &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \\ &= [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] - [Cl^-] \\ &\quad - 2[SO_4^{2-}] - [NO_3^-] \end{aligned}$$

Κλάσματα ιοντισμού και Διαγράμματα κατανομής

Κλάσμα της ολικής συγκέντρωσης, C_T , κάθε χημικού είδους σε διάφορες τιμές pH.

Παράδειγμα 1: Κλειστό Σύστημα – Μονοπρωτικού Οξέος

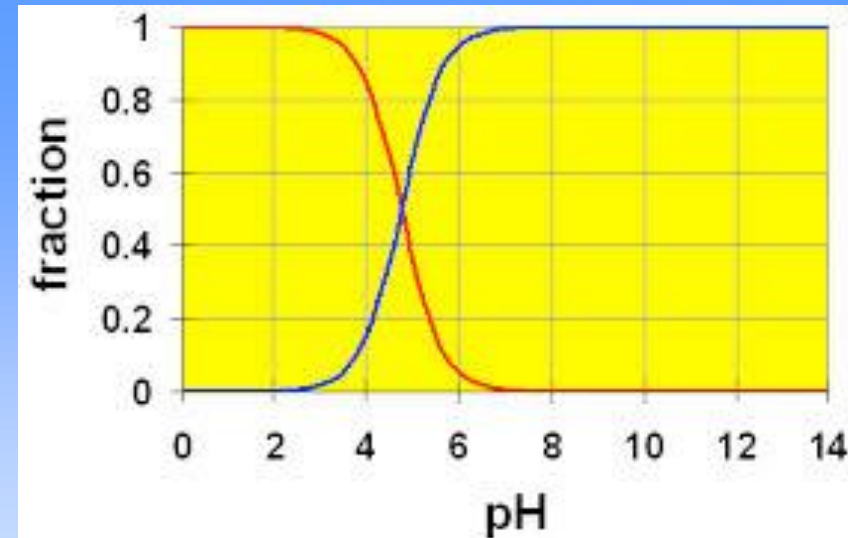


$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = [HOCl] + \frac{K_a[HOCl]}{[H^+]}$$

$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = \frac{[OCl^-][H^+]}{K_a} + [OCl^-]$$

$$a_o = \frac{[HOCl]}{C_T} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$a_o = \frac{[OCl^-]}{C_T} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$



Κλάσματα ιοντισμού και Διαγράμματα κατανομής

Κλάσμα της ολικής συγκέντρωσης, C_T , κάθε χημικού είδους σε διάφορες τιμές pH.

Παράδειγμα 1: Κλειστό Σύστημα – Μονοπρωτικού Οξέος

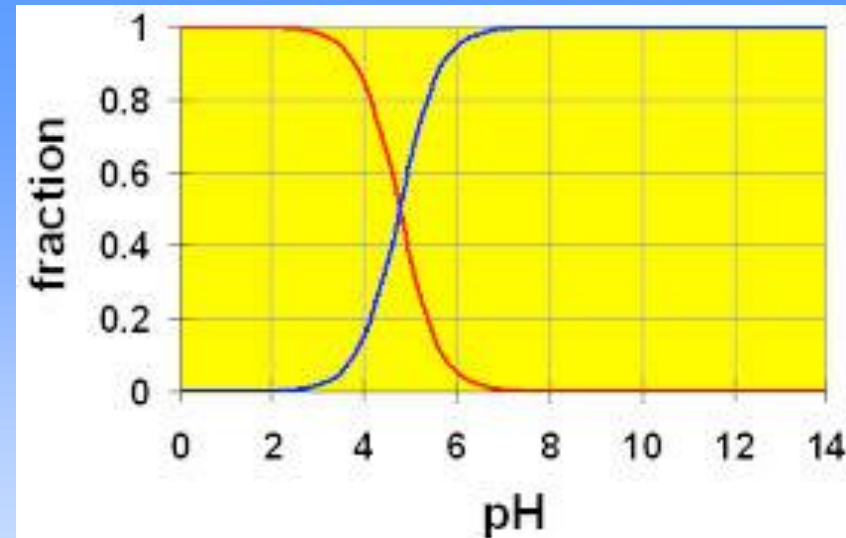


$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = [HOCl] + \frac{K_a[HOCl]}{[H^+]}$$

$$C_T = [HOCl] + [OCl^-] = \frac{[OCl^-][H^+]}{K_a} + [OCl^-]$$

$$a_o = \frac{[HOCl]}{C_T} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

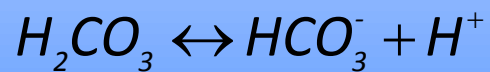
$$a_o = \frac{[OCl^-]}{C_T} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$



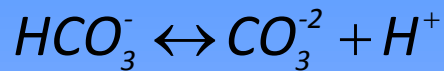


Κλάσματα ιονισμού και Διαγράμματα κατανομής

Παράδειγμα 2: Κλειστό Σύστημα – Σύστημα Ανθρακικών
(Διπρωτικό Οξύ)



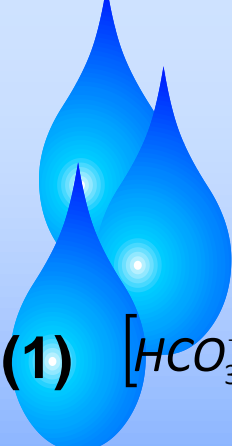
$$Ka_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (1)$$



$$Ka_2 = \frac{[CO_3^{-2}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

$$C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \quad (3)$$

Κλάσματα ιοντισμού και Διαγράμματα κατανομής



(1) $[HCO_3^-] = \frac{Ka_1[H_2CO_3]}{[H^+]}$

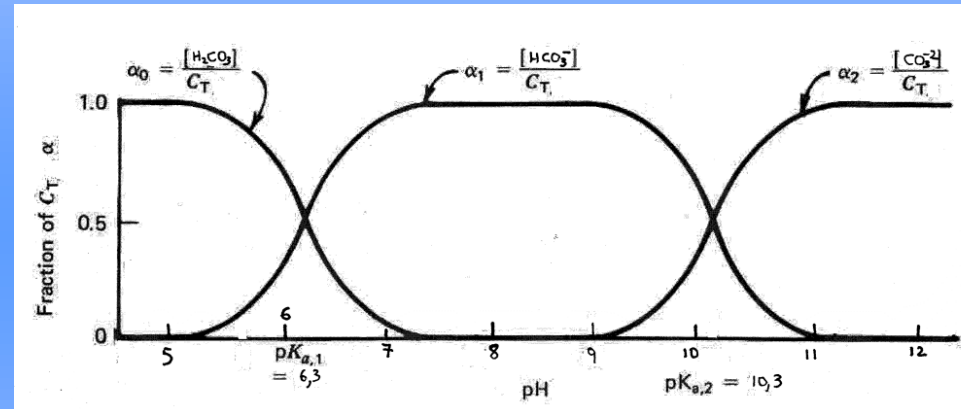
(2) $[CO_3^{2-}] = \frac{Ka_2[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{Ka_1Ka_2[H_2CO_3]}{[H^+]^2}$

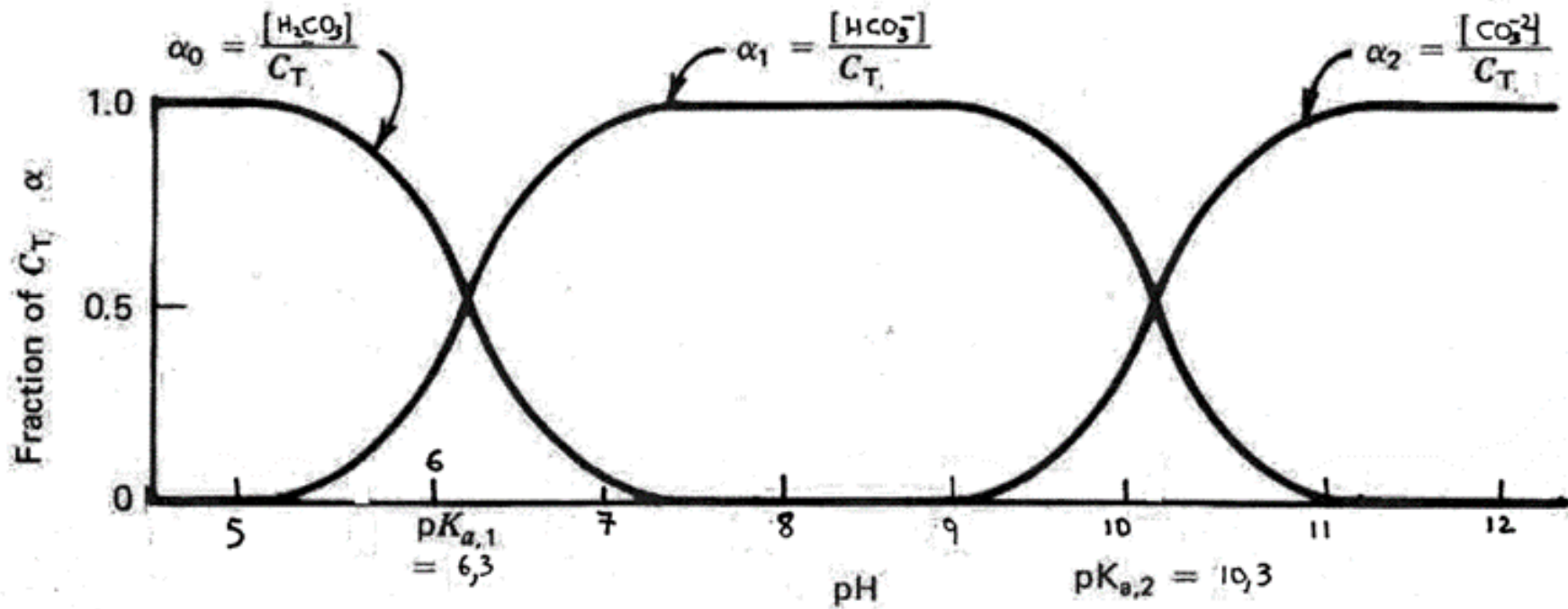
(3) $C_T = [H_2CO_3] \left(1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1Ka_2}{[H^+]^2} \right)$

$$a_0 = \frac{[H_2CO_3]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2}$$

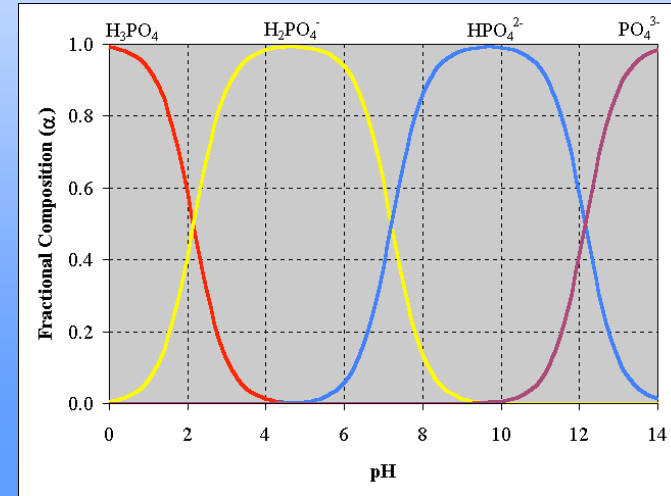
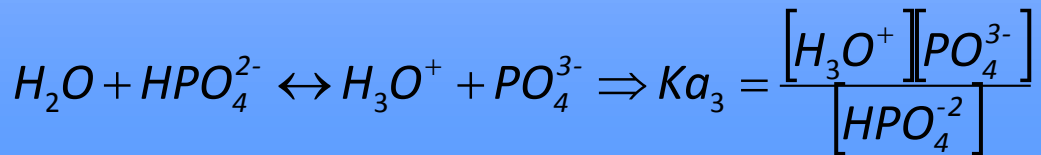
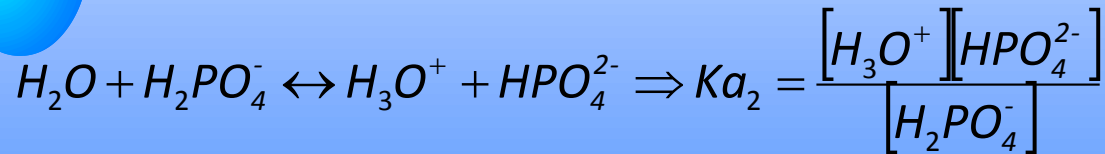
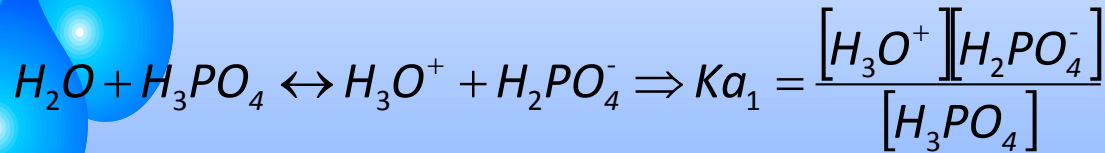
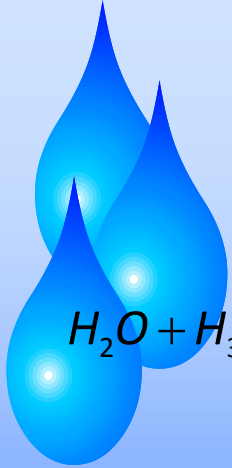
$$a_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \frac{Ka_1[H^+]}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2}$$

$$a_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \frac{Ka_1Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2}$$





Κλάσματα ιοντισμού και Διαγράμματα κατανομής



$$a_0 = \frac{[H_3PO_4]}{F_{-A}} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + Ka_1[H_3O^+]^2 + Ka_1Ka_2[H_3O^+] + Ka_1Ka_2Ka_3}$$

$$a_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{F_{-A}} = \frac{Ka_1[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + Ka_1[H_3O^+]^2 + Ka_1Ka_2[H_3O^+] + Ka_1Ka_2Ka_3}$$

$$a_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{F_{-A}} = \frac{Ka_1Ka_2[H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + Ka_1[H_3O^+]^2 + Ka_1Ka_2[H_3O^+] + Ka_1Ka_2Ka_3}$$

$$a_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{F_{-A}} = \frac{Ka_1Ka_2Ka_3}{[H_3O^+]^3 + Ka_1[H_3O^+]^2 + Ka_1Ka_2[H_3O^+] + Ka_1Ka_2Ka_3}$$

