

فصل ۲

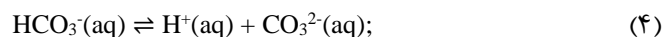
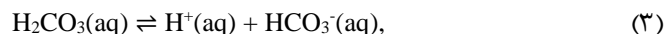
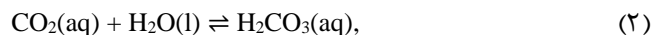
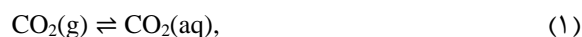
شیمی محلول دی اکسید کربن در آب دریا

۱- مقدمه

این فصل به بررسی شیمی دی اکسید کربن در آب دریا می پردازد تا اطلاعات بنیادی مورد نیاز برای درک بهتر استفاده کننده گان از روش کارهای ذکر شده در این کتاب فراهم شود. بخش های مختلف این فصل در برگیرنده چارچوب ترمودینامیکی مورد نیاز برای فهم شیمی محلول بوده و داده های ترمودینامیکی مورد نیاز برای تفسیر نتایج آزمایشگاهی و میدانی در فصل ۵ آورده شده است.

۲- واکنش ها در محلول

واکنش هایی که در فرآیند انحلال دی اکسید کربن در آب رخ می دهند را می توان به صورت تعادل های زیر نشان داد:



علامت های (g)، (l) و (aq) بیانگر حالت گونه ها یعنی گاز، مایع یا محلول آبی هستند. از نظر تجزیه ای تمایز بین گونه های $\text{CO}_2(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ مشکل است. متداول است که غلظت های $\text{CO}_2(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ را با هم ترکیب کرده و غلظت مجموع این دو را به عنوان غلظت گونه فرضی، $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ بیان می کنند. بر اساس این دیدگاه معادلات (۱)، (۲) و (۳) به صورت زیر نوشته می شوند.



رابطه تعادلی بین غلظت گونه‌های مختلف را می‌توان به شکل زیر نوشت.

$$K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2), \quad (7)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*], \quad (8)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]. \quad (9)$$

در معادلات فوق، $f(\text{CO}_2)$ فوگاسیته دی‌اکسید کربن در فاز گازی و براکت‌ها بیانگر غلظت استوکیومتری کل^۱ برای گونه‌های شیمیایی درون براکت هستند. این ثابت‌های تعادل تابع دما، فشار و شوری محلول (به عنوان مثال آب دریا) بوده و در مطالعات مختلفی مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار گرفته‌اند.

۳- فوگاسیته

فوگاسیته دی‌اکسید کربن با فشار جزئی آن برابر نیست (فشار جزئی گاز، حاصل ضرب کسر مولی آن گاز در فشار کل است، $x(\text{CO}_2).p$)، زیرا در مفهوم فوگاسیته، ماهیت غیرایده آل فاز گازی نیز در نظر گرفته می‌شود. فوگاسیته یک گاز مانند CO_2 را می‌توان از اطلاعات معادله حالت آن بدست آورد:

$$(10)$$

$$f(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2).p. \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^p (V(\text{CO}_2) - RT / p') dp'\right).$$

معادله حالت یک گاز واقعی مانند CO_2 به صورت خالص یا در یک مخلوط را می‌توان به صورت عبارت زیر نشان داد.

$$(11)$$

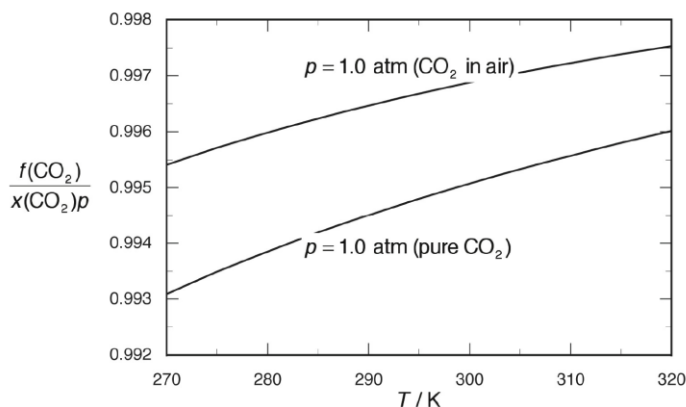
$$\frac{pV(\text{CO}_2)}{RT} = 1 + \frac{B(x, T)}{V(\text{CO}_2)} + \frac{C(x, T)}{V(\text{CO}_2)^2} + \dots$$

این معادله به صورت کوتاه شده (یعنی با حذف جملات سوم به بعد از سمت راست معادله) معمولاً برای نشان دادن خواص p - V - T در فشارهایی تا چند اتمسفر مناسب است (Dymond and Smith, 1980). از نظر مکانیک آماری، ضرایب ویریال $B(x, T)$ ، $C(x, T)$ به برهمکنش‌های دوتایی در فاز گازی ارتباط دارد (Guggenheim, 1967). این خاصیت را می‌توان برای تخمین $B(x, T)$ برای مخلوط‌های گازی خاص، مانند CO_2 در هوا، از طریق اندازه‌گیری در مخلوط‌های دوتایی یا از روی مدل تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی برای مولکول‌های مورد نظر، به کار برد. بزرگی ضریب فوگاسیته (نسبت فوگاسیته به فشار جزئی) تابعی از دو پارامتر دما و ترکیب فاز گازی است. (شکل ۱).

۱- معادلات ۷ الی ۹ باید بر اساس فعالیت‌ها به جای غلظت‌ها بیان شوند. با این حال، ضرایب فعالیت برای گونه‌های واکنش دهنده در غلظت کم در محیط آب دریا تقریباً ثابت است و به همین دلیل این معادلات معتبر بوده و در آن‌ها از ثابت‌های تعادل "محیط یونی" آب دریا استفاده می‌شود.

۴- پارامترهای تجزیه‌ای سیستم CO₂

متاسفانه، غلظت گونه‌های مختلف سیستم دی‌اکسید کربن در محلول به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیستند. با این حال، چهار پارامتر از سیستم دی‌اکسید کربن قابل اندازه‌گیری هستند. نتایج مربوط به این چهار پارامتر به همراه برخی اطلاعات کمکی برای بدست آوردن توصیف کاملی از سیستم دی‌اکسید کربن در آب دریا مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های تعیین هر یک از پارامترهای مذکور در فصل ۴ به تفصیل آورده شده‌اند.



شکل ۱ تغییرات ضریب فوگاسیته نسبت به دما در فشار کل یک اتمسفر برای گاز CO₂ خالص و CO₂ در هوا:

$$x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6} \quad (\text{با استفاده از روش بیان شده در روش کار ۲۴ این کتاب، محاسبه شده است}).$$

۴-۱- کربن معدنی محلول کل

کربن معدنی محلول کل در آب دریا:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

را می‌توان به طور مستقیم با اسیدی کردن نمونه، استخراج گاز CO₂ تولید شده و اندازه‌گیری آن، تعیین کرد.

۴-۲- قلیائیت کل

قلیائیت کل یک نمونه آب دریا را می‌توان به صورت یک رابطه بقای جرم برای یون هیدروژن نشان داد. تعریف صحیح قلیائیت کل عبارت است از (Dickson, 1981): "تعداد مول‌های یون هیدروژن معادل با مقدار اضافی پذیرنده‌های پروتون (بازهای تشکیل شده از اسیدهای ضعیف با ثابت تفکیک اسیدی $K \leq 10^{-4.5}$ در دمای ۲۵ °C و قدرت یونی صفر) در مقایسه با دهنده‌های پروتون (اسیدهای با $K > 10^{-4.5}$ در یک کیلوگرم نمونه." بنابراین

$$(13)$$

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned}$$

در معادله فوق نقطه چین‌ها نماینده گونه‌های اسیدی و بازی با غلظت ناچیز هستند که ناشناخته باقی مانده و یا غلظت آنها به حدی پایین است که با اطمینان خوبی می‌توان از آنها چشم‌پوشی کرد. $[H^+]_F$ غلظت یون هیدروژن آزاد در نمونه است (معادله (۱۵) را ببینید).

۳-۴- فوگاسیته CO_2 در تعادل با یک نمونه آب دریا

این اندازه‌گیری معمولاً نیاز به یک فاز گازی در تعادل با نمونه آب دریا در دما و فشار معین دارد. ابتدا، غلظت CO_2 در فاز گازی تعیین شده و سپس مقدار $f(CO_2)$ برای آن دما با استفاده از معادله (۱۰) محاسبه می‌شود.

۴-۴- غلظت یون هیدروژن کل

غلظت یون هیدروژن در آب دریا معمولاً به صورت pH بیان می‌شود:

$$(14)$$

$$pH = -\log[H^+].$$

اگرچه، مفهوم غلظت یون هیدروژن کل تا حدودی گیج‌کننده است^۲، برای محاسبه دقیق و صحیح ثابت‌های تفکیک اسیدی در آب دریا مورد نیاز است (Dickson, 1990). غلظت یون هیدروژن کل به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$(15)$$

$$[H^+] = [H^+]_F \cdot (1 + S_T / K_S).$$

$[H^+]_F$ غلظت یون هیدروژن آزاد، S_T غلظت سولفات کل $([HSO_4^-] + [SO_4^{2-}])$ و K_S ثابت تفکیک اسیدی برای HSO_4^- است. در pH بزرگتر از ۴ معادله (۱۵) به شکل زیر خلاصه می‌شود.

$$[H^+] = [H^+]_F + [HSO_4^-]. \quad (16)$$

ثابت‌های تعادل مختلف مورد نیاز برای بیان شیمی اسید-باز در آب دریا به صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده‌اند (فصل ۵). علاوه بر دانستن پارامترهای کربن، باید غلظت کلی سیستم‌های اسید-باز دیگر (گونه‌های غیر دی‌اکسید کربنی) در نمونه مورد نظر معلوم باشد تا بتوان سیستم دی‌اکسید کربن آب دریا را به طور کامل تحلیل کرد. غلظت کلی اجزای پایستار مانند بورات، سولفات و فلورید از روی شوری تخمین زده می‌شوند. اجزای غیر پایستار مانند فسفات، سیلیکات، آمونیاک و سولفید هیدروژن باید اندازه‌گیری شوند، با این حال دانستن مقادیر تقریبی "مرجع" این اجزا نیز می‌تواند برای بیشتر اهداف کافی باشد. بدلیل ثبات نسبی ترکیب اجزای شیمیایی آب دریا، به طور کلی پذیرفته شده است که دو پارامتر از چهار پارامتر قابل اندازه‌گیری کربن به

۲- برای مشاهده مباحث دقیق و مفصل مقیاس‌های مختلف pH که در آب دریا استفاده شده‌اند، مراجع (Dickson 1984, 1993) را ببینید.

همراه ثابت‌های تعادل، دما، فشار و شوری لازم است تا بتوان تحلیل کاملی از سیستم را ارائه کرد. (ضمیمه مربوط به این فصل و مراجع (1969) Park و (1975) Skirrow را ببینید).

در این کتاب فرض بر این است که اطلاعات حال حاضر ما از ماهیت، غلظت‌های کلی و خواص ترمودینامیکی همه گونه‌های اسید- باز موجود در آب دریا کامل است. در چنین وضعیتی بهتر است در مواقعی که این امکان وجود دارد، پارامترهای بیشتری از سیستم دی‌اکسید کربن اندازه‌گیری شود و برای درک اینکه دانش ما از ترمودینامیک فرایندهای اسید- باز در آب دریا چقدر با واقعیت منطبق است، استفاده گردد.

۵- مراجع

- Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* **28A**: 609–623.
- Dickson, A.G. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim.Cosmochim. Acta* **48**: 2299–2308.
- Dickson, A.G. 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **22**: 113–127.
- Dickson, A.G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131–142.
- Dymond, J.H. and Smith, E.B. 1980. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation. Clarendon Press, 518 pp.
- Guggenheim, E.A. 1967. Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, 5th edition, North-Holland, 390 pp.
- Park, K. 1969. Oceanic CO₂ system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.* **14**: 179–186.
- Skirrow, G. 1975. The dissolved gases—carbon dioxide. *In: Chemical Oceanography, Vol. 2. Edited by J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London, pp. 1–192.*

پیوست

معادلاتی که سیستم CO₂ در آب دریا را توصیف می کنند

از نظر تئوری امکان توصیف کامل سیستم دی اکسید کربن آب دریا در یک فشار و دمای خاص در صورتی که اطلاعات زیر موجود باشد، وجود دارد:^۳

- ثابت حلالیت CO₂ در آب دریا، K_0 ،
 - ثابت‌های تعادل برای هر یک از جفت‌های اسید - باز موجود در محلول،
 - غلظت‌های کلی جفت‌های اسید - باز غیر دی اکسید کربنی موجود در آب دریا،
 - مقادیر مربوط به حداقل دو پارامتر از پارامترهای مربوط به دی اکسید کربن: C_T ، A_T ، $f(\text{CO}_2)$ و $[\text{H}^+]$.
- انتخاب بهینه متغیرهای آزمایش به ماهیت مسئله مورد مطالعه بستگی داشته و به عهده محقق می باشد. اگرچه، هر یک از پارامترهای مربوط به CO₂ به صورت خطی مستقل هستند، ولی متعامد نیستند. برای آرایش‌ها و ترکیب‌های مختلف (این که کدام یک از پارامترهای اصلی اندازه‌گیری شوند و کدام یک از روی محاسبات به دست آیند)، صحت سایر پارامترهایی که از روی داده‌های اندازه‌گیری شده محاسبه می شوند با محدودیت‌هایی روبرو است. این خطاها در معادلاتی که در اینجا گزارش شده است توزیع شده‌اند. منشاء این خطاها، ثابت‌ها و ضرایب حاصل از مطالعات آزمایشگاهی مانند ثابت‌های تعادل مختلف مورد استفاده در محاسبات است. بنابراین، به جای استفاده از سایر اندازه‌گیری‌ها و انجام محاسبات، معمولاً بهتر است که هر پارامتر به طور مستقیم با استفاده از یکی از روش‌های بیان شده در فصل ۴/اندازه‌گیری شود.

وقتی بیشتر از دو پارامتر از پارامترهای مربوط به CO₂ در یک نمونه آب دریا اندازه‌گیری گردد این امکان فراهم می شود که با زوج‌های مختلفی از پارامترهای اندازه‌گیری شده، سایر پارامترهای سیستم CO₂ محاسبه شود. با این روش میزان کارایی اطلاعات ما از سیستم CO₂ نیز قابل سنجش خواهد بود. برای این کار لازم است همه منابع ایجاد خطا در نظر گرفته شود. به عنوان روش جایگزین، این امکان وجود دارد که سیستم را بدون نیاز به ثابت‌های تفکیک کربنیک اسید توصیف کرد. معادلاتی که برای هر یک از این حالات به کار می رود در ادامه آورده شده است.

۳- رنگ یا مرتبه سیستم معادلات تعادلی که شیمی اسید- باز آب دریا را توصیف می کند، یعنی تعداد متغیرهایی که به صورت خطی مستقل هستند، برابر است با تعداد رابطه‌های بقای جرم مستقل به علاوه تعداد جفت‌های اسید - باز مورد بررسی (تعداد ثابت‌های تفکیک).

جدول ۱- معادلات مربوط به سیستم اسید - باز آب دریا.

معادلات بقای جرم^۴

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (۱۷)$$

$$(۱۸)$$

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$+ 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots$$

$$- [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (۱۹)$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (۲۰)$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (۲۱)$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (۲۲)$$

$$Si_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad (۲۳)$$

$$NH_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (۲۴)$$

$$H_2S_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \quad (۲۵)$$

ثابت‌های تعادل

$$K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2) \quad (۲۶)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*] \quad (۲۷)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (۲۸)$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-] / [\text{B}(\text{OH})_3] \quad (۲۹)$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (۳۰)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] \quad (۳۱)$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-] / [\text{HF}] \quad (۳۲)$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (۳۳)$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (۳۴)$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (۳۵)$$

$$K_{Si} = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-] / [\text{Si}(\text{OH})_4] \quad (۳۶)$$

$$K_{NH_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] \quad (۳۷)$$

$$K_{H_2S} = [\text{H}^+][\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] \quad (۳۸)$$

۴- شیمی محلول‌های آبی سیلیسیوم نسبتاً پیچیده است، و گونه‌های بیشتری را از آنچه که اینجا در نظر گرفته شده است شامل می‌شود. تقریبی که در اینجا استفاده شده برای تخمین مشارکت سیلیکات در مقدار کلیائیت، مناسب است.

جدول ۲- معادلاتی برای بیان غلظت گونه های مختلف در معادله (۱۸).

(۳۹)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

(۴۰)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

(۴۱)

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = B_T / (1 + [\text{H}^+] / K_B)$$

(۴۲)

$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}^+]$$

(۴۳)

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

(۴۴)

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

(۴۵)

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

(۴۶)

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}}$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = S_{iT} / (1 + [\text{H}^+] / K_{Si}) \quad (۴۷)$$

$$[\text{NH}_3] = N_{H_3T} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3}) \quad (۴۸)$$

$$[\text{HS}^-] = H_2S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (۴۹)$$

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T / K_S) \quad (۵۰)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F) \quad (۵۱)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]_F) \quad (۵۲)$$

A_T و $[\text{H}^+]$

قلیائیت کربنات (سهم گونه های کربناتی در قلیائیت کل) بصورت زیر تعریف می شود:

(۵۳)

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

غلظت گونه‌های غیر دی‌اکسید کربنی سهم در A_T با استفاده از معادلات داده شده در جدول ۲ محاسبه می‌شود، بنابراین

$$(54)$$

$$A_C = A_T - ([B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] \\ + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \dots \\ - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots)$$

سپس از معادله (۲۷)،

$$(55)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[CO_2^*]K_1}{[H^+]},$$

و از (۲۸)،

$$(56)$$

$$[CO_3^{2-}] = \left(\frac{[CO_2^*]K_1}{[H^+]} \right) \frac{K_2}{[H^+]}$$

با جایگزینی در (۵۳) و با نوآرایی،

$$(57)$$

$$[CO_2^*] = \frac{A_C [H^+]^2}{K_1 ([H^+] + 2K_2)},$$

و بنابراین

$$(58)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{A_C [H^+]}{[H^+] + 2K_2},$$

$$(59)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{A_C K_2}{[H^+] + 2K_2}.$$

C_T از (۱۷) و $f(CO_2)$ از (۲۶) محاسبه می‌شود:

$$(60)$$

$$f(CO_2) = \frac{[CO_2^*]}{K_0}.$$

$f(CO_2)$ و $[H^+]$

$[CO_2^*]$ با استفاده از (۲۶) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$[CO_2^*] = K_0 f(CO_2). \quad (61)$$

بنابراین از (۲۷) و (۲۸)،

(۶۲)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]},$$

(۶۳)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2}.$$

C_T از (۱۷) و A_T از (۱۸) محاسبه می‌شود؛ $[\text{HCO}_3^-]$ و $[\text{CO}_3^{2-}]$ از فرمول‌های (۶۲) و (۶۳) به دست می‌آیند، و موارد باقیمانده با استفاده از معادلات جدول ۲ محاسبه می‌شوند.

C_T و $[\text{H}^+]$

با نواری معادلات (۲۷) و (۲۸) و جایگزینی آنها در (۱۷)، خواهیم داشت

(۶۴)

$$C_T = [\text{CO}_2^*] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right).$$

بنابراین

(۶۵)

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{C_T [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2},$$

(۶۶)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2},$$

(۶۷)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}.$$

$f(\text{CO}_2)$ از (۶۰) و A_T از (۱۸) محاسبه می‌شود؛ سایر ترم‌های مورد نیاز با استفاده از معادلات جدول ۲

محاسبه می‌شود.

C_T و A_T

ساده‌ترین روش برای استفاده از این دو پارامتر این است که معادله (۱۸) بر حسب غلظت‌های کل و $[\text{H}^+]$ بازنویسی شود (جدول ۲ را ببینید). معادله به‌دست آمده با استفاده از تکنیک نیوتون-رافسن و یا یک روش ساده ترجیحی برای $[\text{H}^+]$ حل می‌شود؛ تخمین مناسب اولیه غلظت یون هیدروژن کل برای محاسبات در آب دریا $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$ است.

پس از محاسبه $[\text{H}^+]$

(۶۸)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2},$$

(۶۹)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

سپس $[\text{CO}_2^*]$ با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود.

(۷۰)

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{K_1}$$

و $f(\text{CO}_2)$ از (۶۰) محاسبه می‌شود.

 $f(\text{CO}_2)$ و A_T

$[\text{CO}_2^*]$ با معادله (۲۶) بصورت زیر بدست می‌آید:

(۷۱)

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2).$$

سپس معادلات (۲۷) و (۲۸) به این شکل بازنویسی می‌شوند

(۷۲)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]},$$

(۷۳)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2}.$$

این عبارات همراه با موارد باقیمانده (با استفاده از جدول ۲) در معادله (۱۸) جایگزین می‌شود. عبارت حاصل برای $[\text{H}^+]$ با استفاده از تکنیک نیوتون-رافسن و یا یک روش ساده ترجیحی برای $[\text{H}^+]$ حل می‌شود: تخمین مناسب اولیه غلظت یون هیدروژن کل برای محاسبات در آب دریا $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$ است. هنگامی که غلظت $[\text{H}^+]$ محاسبه شد C_T از معادله (۱۷) با استفاده از مقادیر نهایی بدست آمده برای $[\text{HCO}_3^-]$ و $[\text{CO}_3^{2-}]$ محاسبه می‌شود.

 $f(\text{CO}_2)$ و C_T

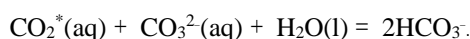
برای انجام این محاسبه، ثابت K به شکل زیر تعریف می‌شود

(۷۴)

$$K = K_1 / K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2^*][\text{CO}_3^{2-}]}$$

برای فرایند تعادل،

(۷۵)



$[\text{CO}_2^*]$ با استفاده از (۲۶) بدست می‌آید:

$$(۷۶)$$

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2)$$

با ترکیب معادلات (۱۷) و (۷۴) خواهیم داشت:

$$(۷۷)$$

$$C_T = K_0 f(\text{CO}_2) + [\text{HCO}_3^-] + \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{KK_0 f(\text{CO}_2)}$$

با نوآرایی،

$$(۷۸)$$

$$[\text{HCO}_3^-]^2 + KK_0 f(\text{CO}_2)[\text{HCO}_3^-] + KK_0 f(\text{CO}_2)(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) = 0.$$

و با حل آن،

$$(۷۹)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{2} \left[-KK_0 f(\text{CO}_2) + \left((KK_0 f(\text{CO}_2))^2 - 4(KK_0 f(\text{CO}_2))(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) \right)^{1/2} \right]$$

و

$$(۸۰)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T - [\text{CO}_2^*] - [\text{HCO}_3^-].$$

$[\text{H}^+]$ از (۲۷) محاسبه می‌شود:

$$(۸۱)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1[\text{CO}_2^*]}{[\text{HCO}_3^-]};$$

A_T از (۱۸) محاسبه می‌شود: عبارات مختلف مورد نیاز، با استفاده از معادلات جدول ۲ محاسبه می‌شود.

C_T و A_T ، $[\text{H}^+]$

غلظت گونه‌های غیر دی‌اکسید کربنی سهیم در A_T با استفاده از معادلات جدول ۲ قابل محاسبه است.

بنابراین، قلیائیت کربنات، A_C ، با استفاده از معادله (۵۴) محاسبه می‌شود. با ترکیب معادلات (۱۷)، (۲۷) و (۵۳)

خواهیم داشت

$$(۸۲)$$

$$2C_T - A_C = [\text{CO}_2^*] \left(2 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right).$$

بنابراین

(۸۳)

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+](2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1},$$

(۸۴)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1(2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1},$$

(۸۵)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = A_C - C_T + [\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+]A_C + K_1(A_C - C_T)}{2[\text{H}^+] + K_1}.$$

معادله دیگری را نیز برای $[\text{CO}_2^*]$ می‌توان بر حسب K_2 به دست آورد:

(۸۶)

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}]$$

و $[\text{HCO}_3^-]$ و $[\text{CO}_3^{2-}]$ با استفاده از (۵۸) و (۵۹) جایگزین می‌شوند، بنابراین:

(۸۷)

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - \frac{A_C([\text{H}^+] + K_2)}{[\text{H}^+] + 2K_2}.$$

سپس $f(\text{CO}_2)$ از (۶۰) محاسبه می‌شود. **$f(\text{CO}_2)$ و A_T , $[\text{H}^+]$** غلظت گونه‌های غیر دی‌اکسید کربنی مختلفی که در A_T سهم هستند، با استفاده از معادلات جدول ۲محاسبه می‌شود. A_C از (۵۴) محاسبه می‌شود. بنابراین با استفاده از (۲۶) داریم،

(۸۸)

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2)$$

و از (۲۷)،

(۸۹)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]},$$

سپس از (۲۸) و (۵۳)،

(۹۰)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_C[\text{H}^+] - K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{2[\text{H}^+]}$$

معادلاتی که بتوان با استفاده از آن موارد فوق را بدون نیاز به K_1 محاسبه کرد، وجود ندارد. C_T از (۱۷) محاسبه

می‌شود.

$f(\text{CO}_2)$ و C_T , $[\text{H}^+]$

از معادله (۲۶)،

(۹۱)

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2).$$

را می توان با استفاده از فرمول زیر

(۹۲)

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]},$$

و یا از معادلات (۱۷) و (۲۸) بدست آورد:

(۹۳)

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T - [\text{CO}_2^*] - \frac{[\text{HCO}_3^-] K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+](C_T - K_0 f(\text{CO}_2))}{[\text{H}^+] + K_2}.$$

را هم می توان با استفاده از $[\text{H}^+]$ و $f(\text{CO}_2)$:

(۹۴)

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= C_T - [\text{CO}_2^*] - [\text{HCO}_3^-] \\ &= C_T - K_0 f(\text{CO}_2)(1 + K_1/[\text{H}^+]) \end{aligned}$$

و یا از معادله $[\text{HCO}_3^-]$ در بالا، (۹۳)، به دست آورد:

(۹۵)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{(C_T - K_0 f(\text{CO}_2)) K_2}{[\text{H}^+] + K_2}.$$

سپس A_T از (۱۸) محاسبه می شود، عبارات برای $[\text{HCO}_3^-]$ و $[\text{CO}_3^{2-}]$ با استفاده از (۹۲) و (۹۴) بر حسب K_1 ، و یا (۹۳) و (۹۵) بر حسب K_2 نوشته می شود. موارد باقیمانده، از معادلات جدول ۲ محاسبه می شود. $f(\text{CO}_2)$ و C_T , A_T , $[\text{H}^+]$ مجموعه معادلات زیر دارای این ویژگی هستند که به طور مستقیم با توابع ثابت های تفکیک K_1 و K_2 سر و کار ندارند. ابتدا قلیائیت کربنات، A_C ، از A_T و $[\text{H}^+]$ با استفاده از (۵۴) و معادلات جدول ۲ محاسبه می شود.از $[\text{CO}_2^*]$ (۲۶) محاسبه می شود:

(۹۶)

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2)$$

و سپس

(۹۷)

$$[\text{HCO}_3^-] = 2C_T - A_C - 2K_0 f(\text{CO}_2),$$

(۹۸)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = A_c - C_T + K_0 f(\text{CO}_2).$$

بنابراین، می‌توان ثابت‌های تفکیک برای اسید کربنیک را با استفاده از (۲۷) و (۲۸) محاسبه کرد.