



Διαχείριση Φυσικών Πόρων και Οικοσυστημάτων II

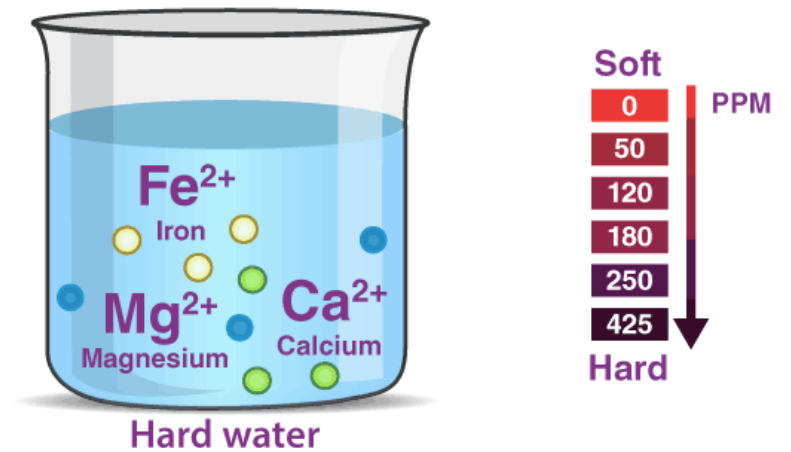
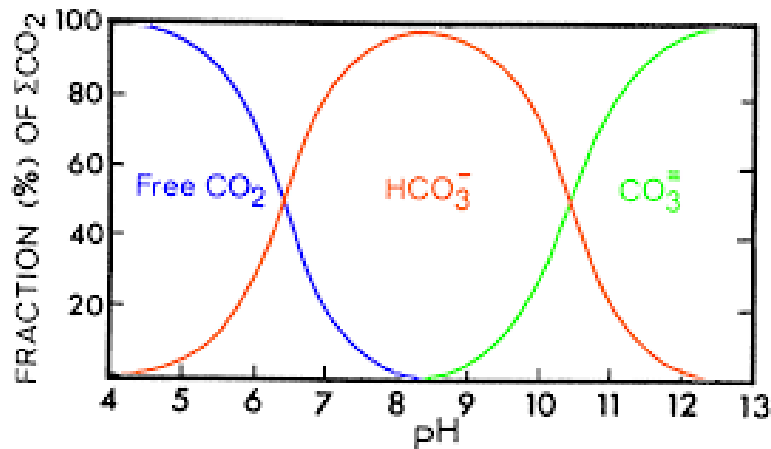
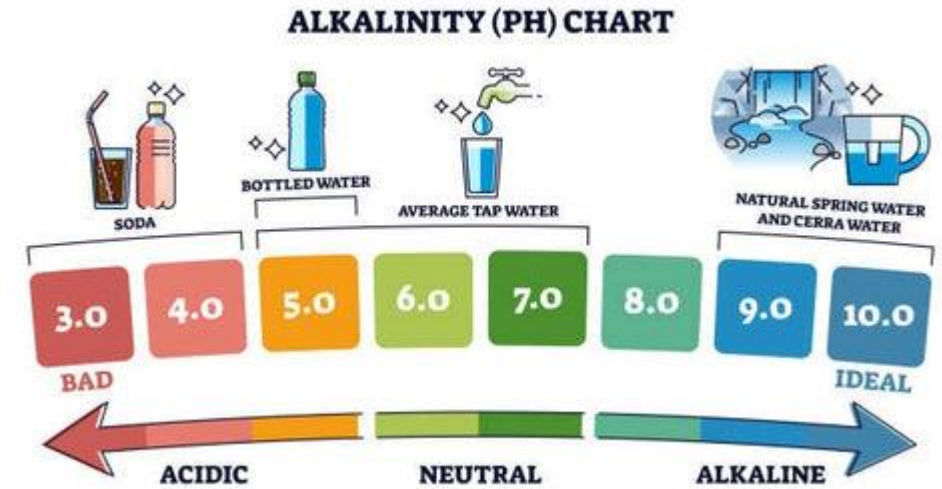
Υδατικά συστήματα – Χημεία

Κ. Χριστοφορίδης

email: kochristo@env.duth.gr

Περιεχόμενα

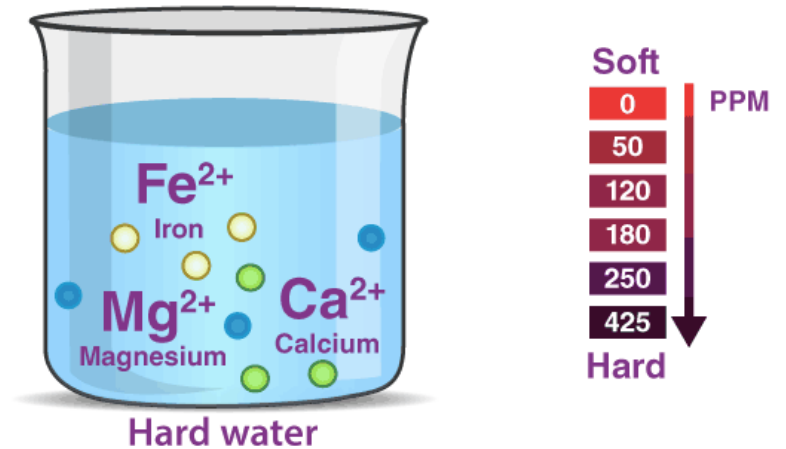
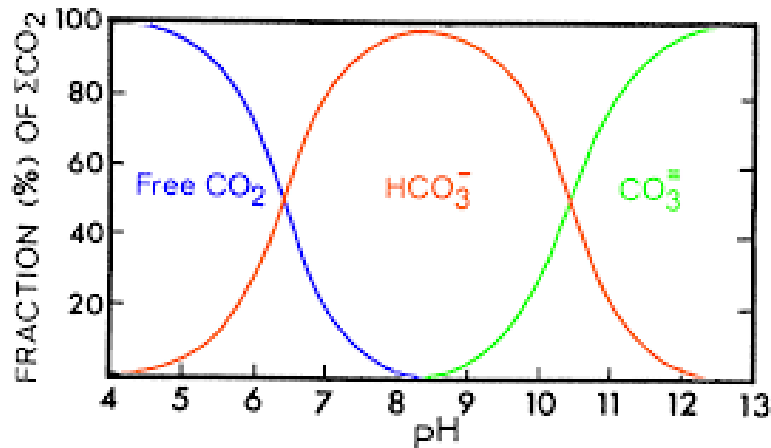
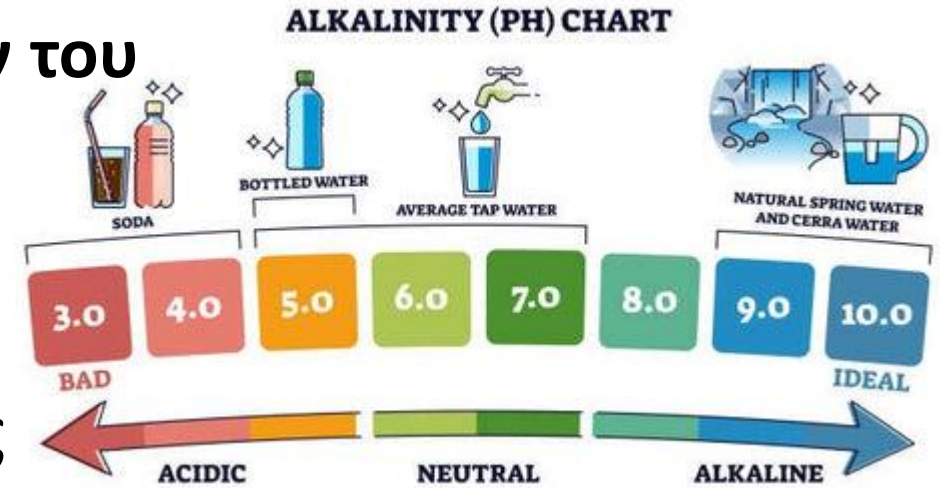
- Σύστημα $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
- Αλκαλικότητα
- Σκληρότητα / Δίκτης κορεσμού



Γενικά

Οι φυσικοχημικές διεργασίες στα φυσικά νερά είναι απαραίτητες για την κατανόηση των ιδιοτήτων του νερού και της χημικής ρύπανσης αυτού

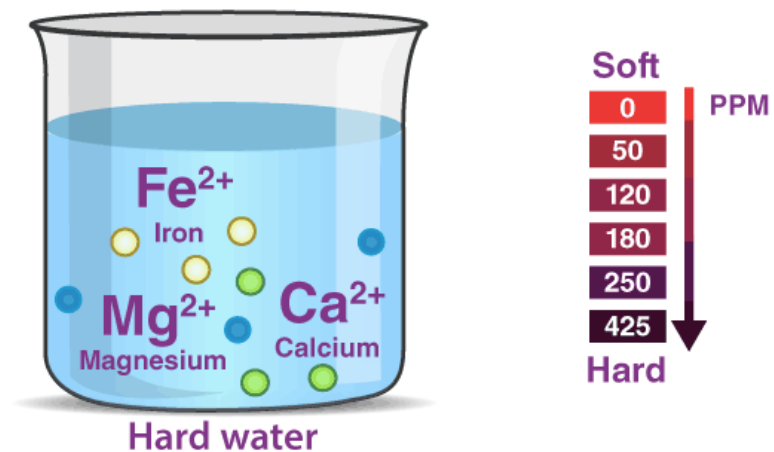
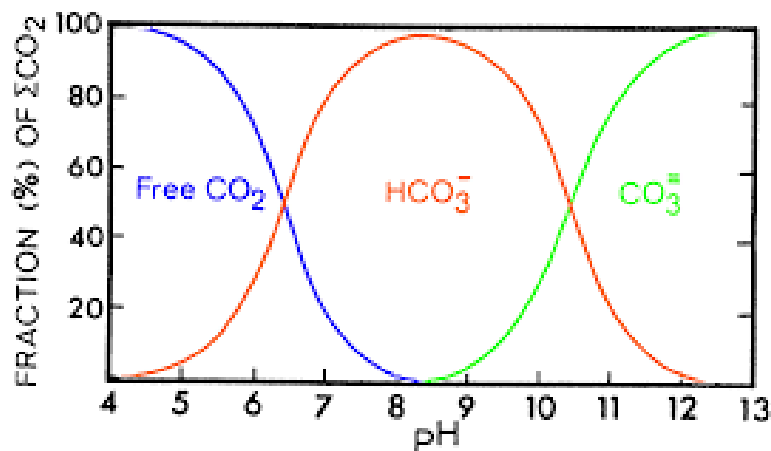
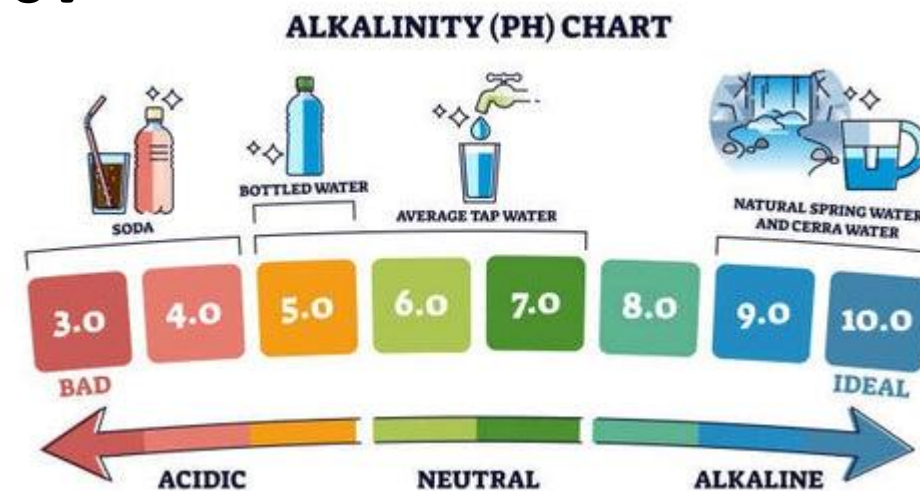
Η χημεία των υδάτων επηρεάζεται από πολλές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένου ακόμα και της ισορροπίας με την ατμόσφαιρα.



Γενικά

Τα περιβαλλοντικά χημικά φαινόμενα περιέχουν διάφορες διεργασίες και αντιδράσεις όπως:

- Οξέων/βάσεων
- Διαλυτότητας και καθίζησης αλάτων
- Οξειδοαναγωγής
- Συμπλόκων



Κύκλος του άνθρακα (CO_2) – Συσχέτιση με την οξύτητα των υδάτων

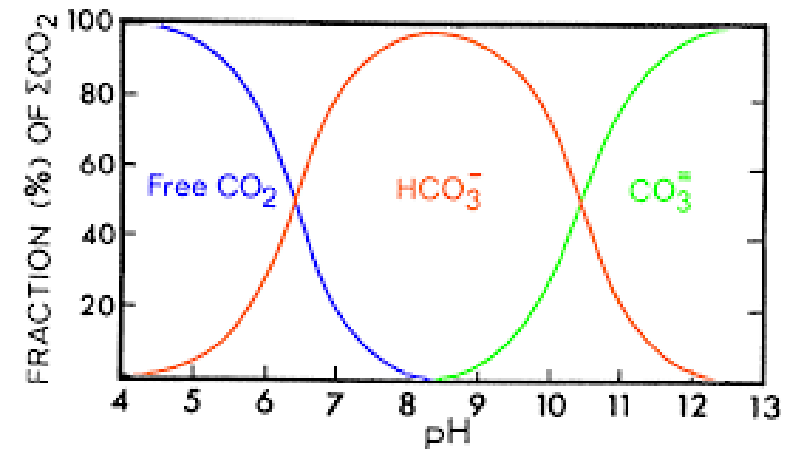
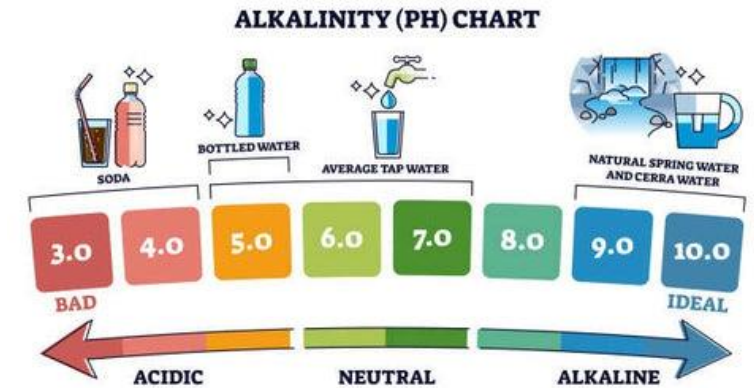
Μέρος του CO_2 της ατμόσφαιρα διαλύεται στα φυσικά νερά

Το διαλυμένο CO_2 συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ

Για παράδειγμα το νερό της βροχής (νερό που έχει έρθει σε επαφή μόνο με την ατμόσφαιρα) έχει ελαφρώς όξινο χαρακτήρα.

Σήμερα η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 400 ppm.

Στο νερό της βροχής η $[\text{CO}_2]$ είναι περίπου $1.15 \times 10^{-5} \text{ M}$

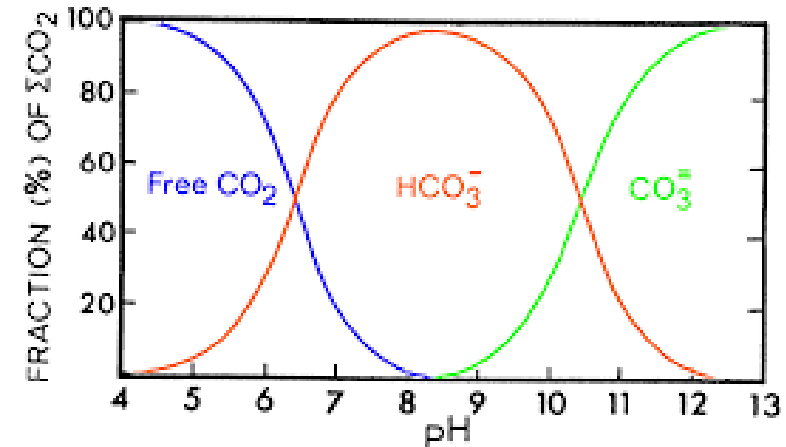
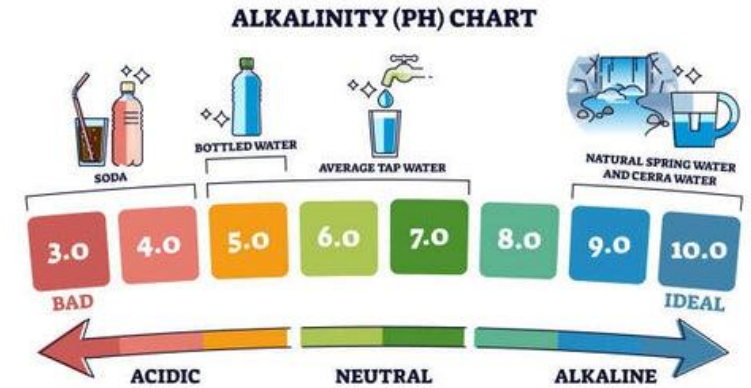


ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ορισμένες αντιδράσεις (αντιστρεπτές) φαίνεται να σταματούν προτού ολοκληρωθούν, το μίγμα της αντίδρασης παύει να μεταβάλλει τις ιδιότητές του, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε ορισμένες συγκεντρώσεις

Δυναμική Ισορροπία

αντίδραση δεξιά προς δημιουργία προϊόντων $\leftarrow \rightarrow$ αντίδραση αριστερά προς αρχικές ουσίες με την ίδια ταχύτητα

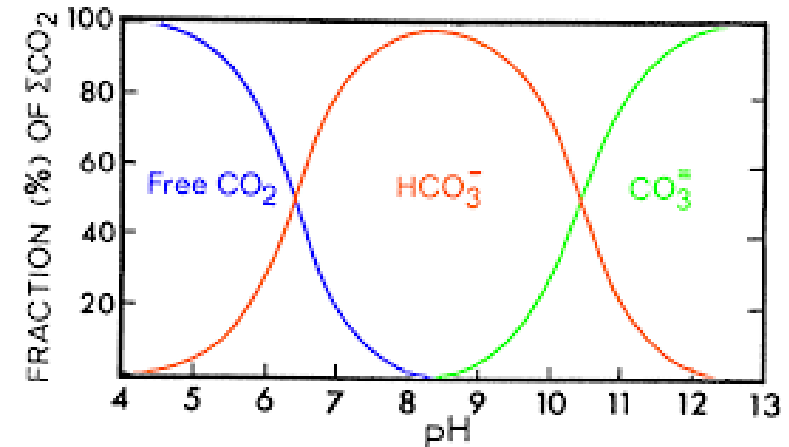
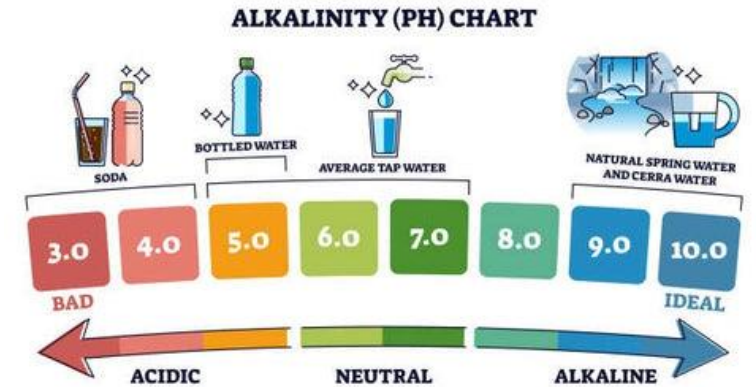


ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

π.χ. έστω ότι αντιδρούν υδρογόνο και άζωτο σε αναλογία γραμμομορίων 1 προς 3 σε θερμοκρασία 298 K. Μετά από ένα χρονικό διάστημα η αντίδραση σταματά και η ποσότητα NH_3 που παράγεται είναι μικρότερη από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης

Στην πραγματικότητα η αντίδραση δεν έχει σταματήσει αλλά γίνεται και η αντίθετή της

→ Η ταχύτητα των δύο αντίθετων αντιδράσεων είναι ίση.

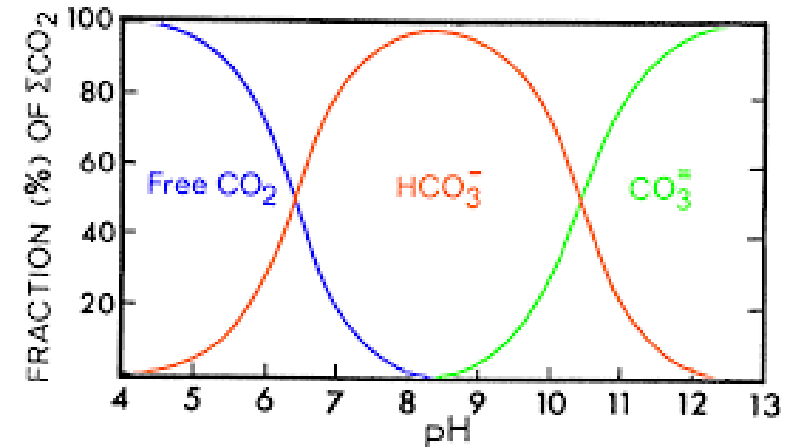
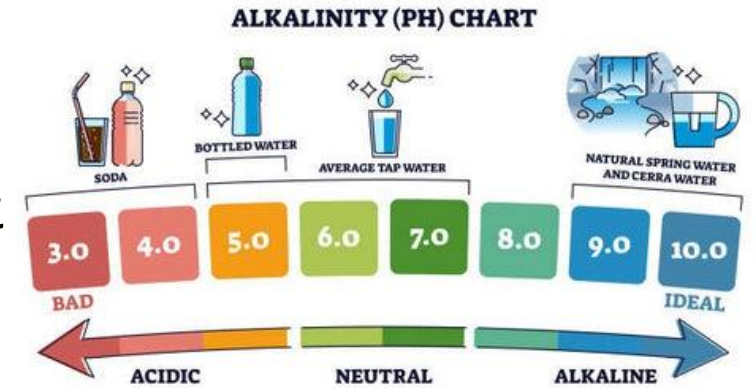


ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Μία τέτοια αντίδραση η οποία κάτω από ορισμένες συνθήκες πραγματοποιείται ταυτόχρονα και προς τις δύο κατευθύνσεις (**αμφίδρομη**) συμβολίζεται με δύο αντίθετα βέλη ανάμεσα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης

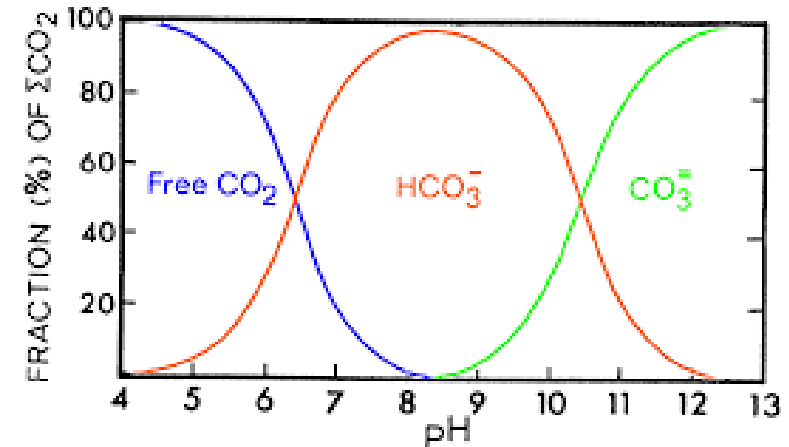
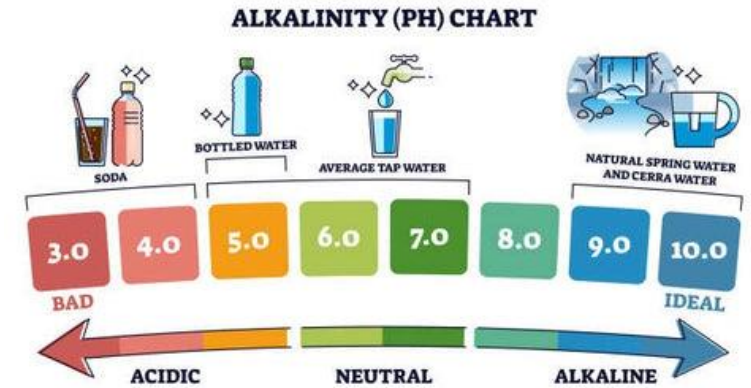
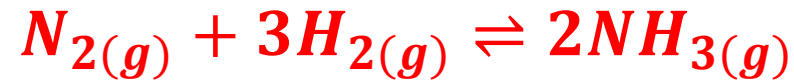
Όλες οι αντιστρεπτές μεταβολές τείνουν να φθάσουν σε μία κατάσταση ισορροπίας

Πότε επιτυγχάνεται αυτό; **Όταν οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων έχουν εξισωθεί**



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Χημική ισορροπία είναι η κατάσταση στην οποία φθάνει το μείγμα μιας αντίδρασης όταν οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων εξισωθούν.



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



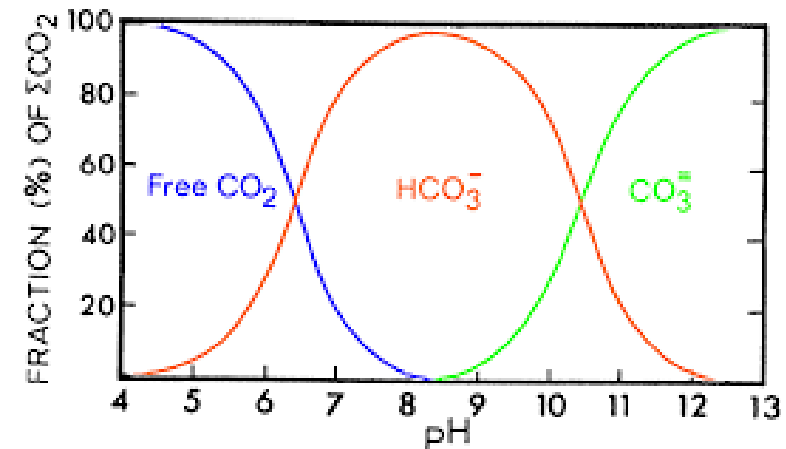
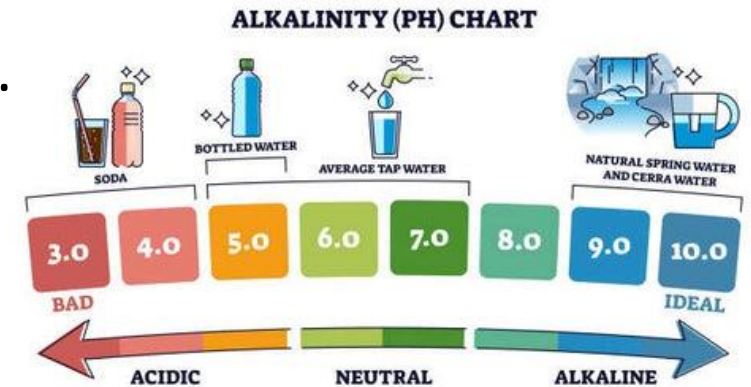
Ξεκινάμε έχοντας 1 mol από κάθε αντιδρών σε δοχείο 2 λίτρων.
 Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε 0.4 mol H₂. Ποια η γραμμομοριακή συγκέντρωση του μίγματος ισορροπίας.



1	1	-	-
-x	-x	x	x

1-x=0.6	1-x=0.6	x=0.4	x = 0.4mol
---------	---------	-------	------------

C = mol/V → 0.6/2 = 0.3 M (mol/L) 0.4/2 = 0.2M (mol/L)



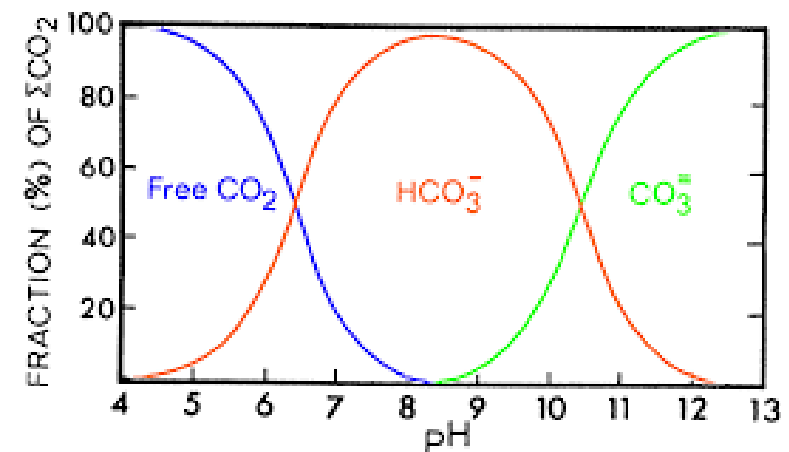
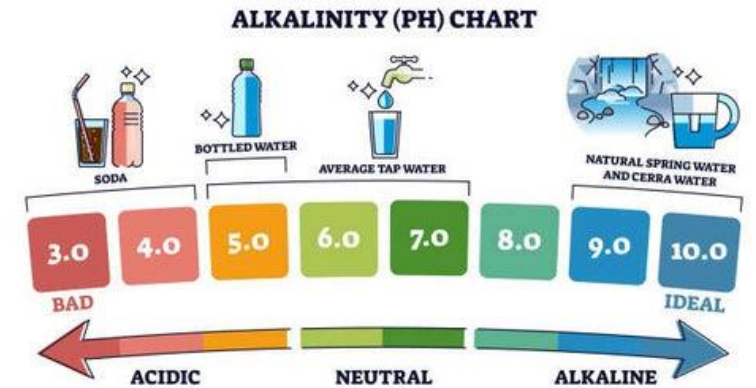
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



- Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

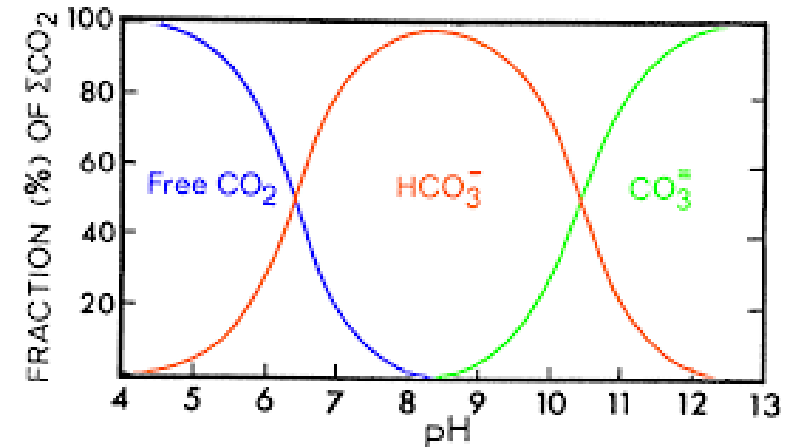
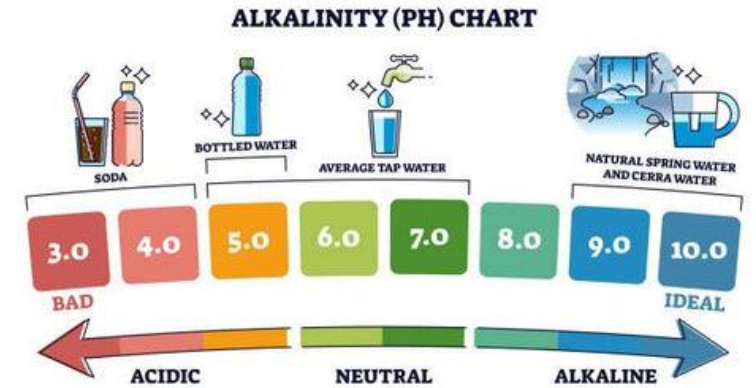
- Η σχέση αυτή που συνδέει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων αποτελεί το **νόμο της χημικής ισορροπίας**.
- Η σταθερά K καλείται **σταθερά ισορροπίας**
- Αν αντιστρέψουμε την παραπάνω αντίδραση η νέα σταθερά ισορροπίας θα είναι η αντίστροφη της προηγούμενης.



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Πως μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση μιας αντίδρασης αν γνωρίζουμε της σταθερά K_c και τις συγκεντρώσεις των ουσιών;

- Γενικά υπάρχουν τρεις περιπτώσεις:
 1. $Q < K_c$: Η αντίδραση οδεύει από αριστερά προς τα δεξιά μέχρι να προσεγγίσει τη θέση ισορροπίας όπου $Q = K_c$
 2. $Q = K_c$: Το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία
 3. $Q > K_c$: Η αντίδραση θα προχωρήσει από δεξιά προς τα αριστερά



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Πώς επηρεάζει μία αλλαγή στο σύστημα τη χημική ισορροπία;

- **Αρχή του Le Chatelier** ορίζει ότι:

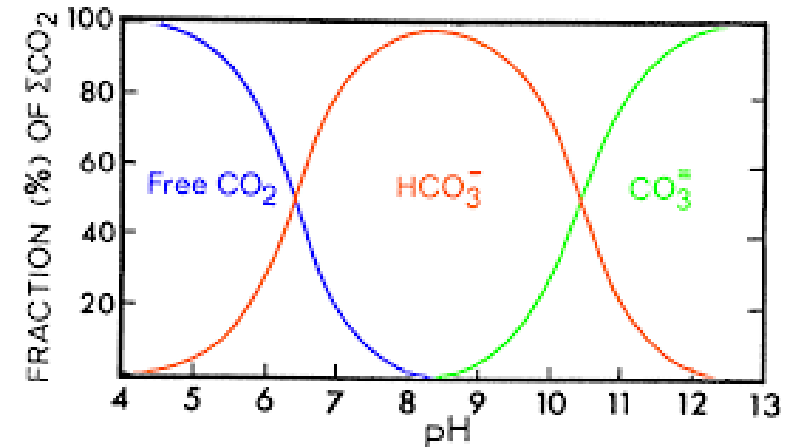
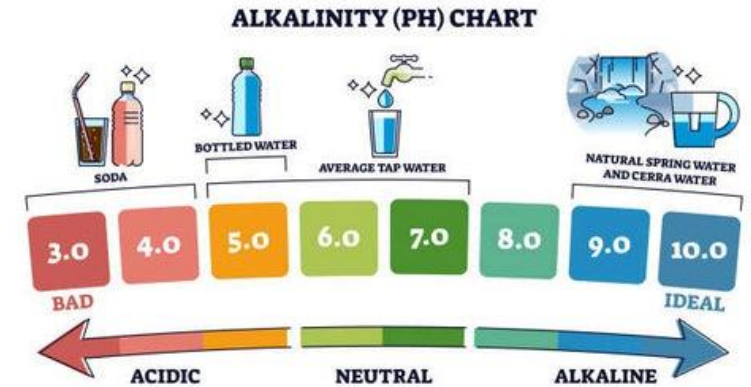
Όταν ένα σύστημα σε χημική ισορροπία διαταράσσεται λόγω μεταβολής θερμοκρασίας, πίεσης ή συγκέντρωσης, η ισορροπία του συστήματος μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση κατά την οποία εξουδετερώνεται η μεταβολή αυτή

Έστω η αντίδραση:



Αν μετά την επίτευξη ισορροπίας προστεθεί ποσότητα του D , η αντίδραση θα οδεύσει προς τη μεριά της αντίδρασης όπου καταναλώνεται το D

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

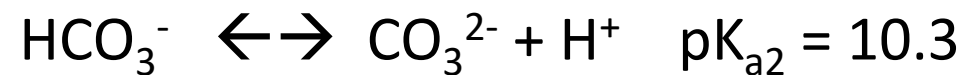


Σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$

Αντιδράσεις CO_2 στο νερό ($CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}, H_2O$):

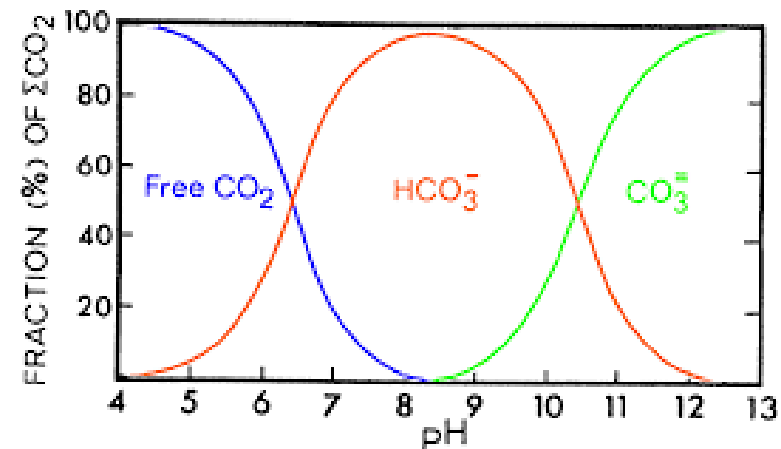
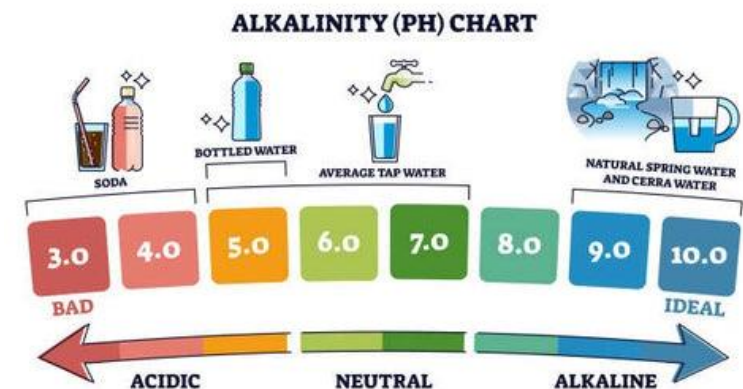


$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Άρα οι συγκεντρώσεις των CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-} καθορίζονται από το pH ή η παρουσία αυτών των ουσιών μπορεί να επηρεάσει το pH.



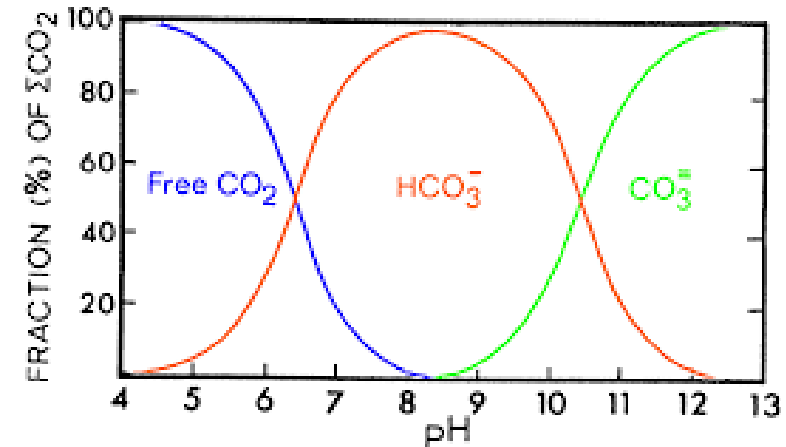
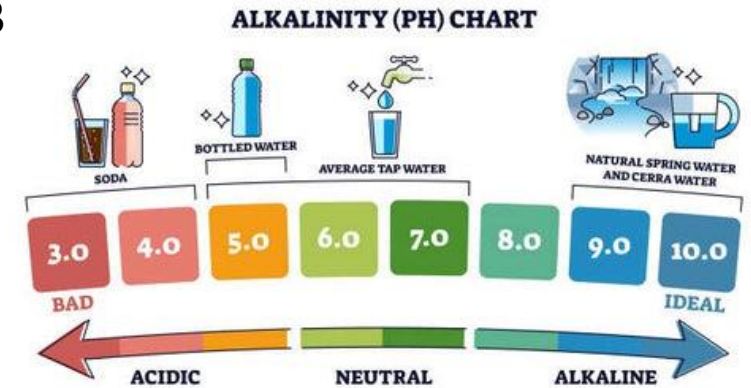
Σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα των ουσιών CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-} είναι

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$



Σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$

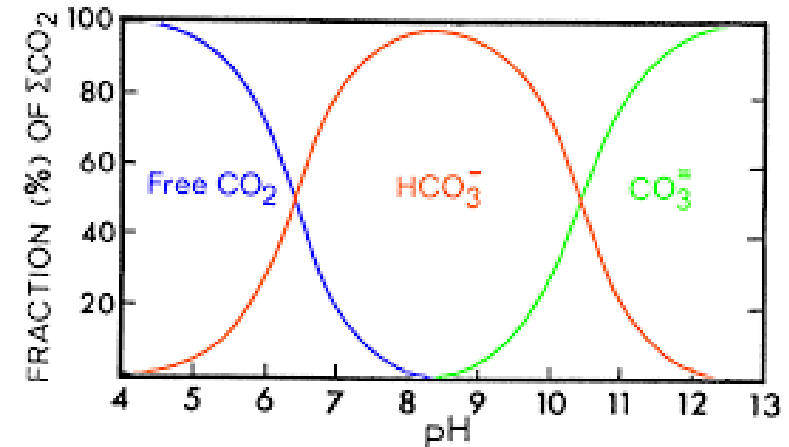
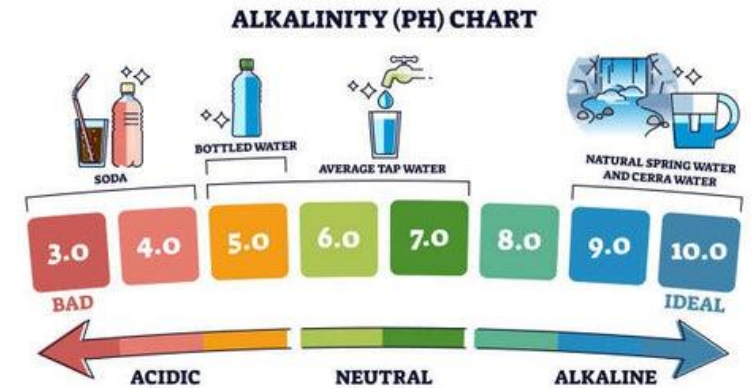
Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις K_a και τα γραμμομοριακά κλάσματα καταλήγουμε στις παρακάτω

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

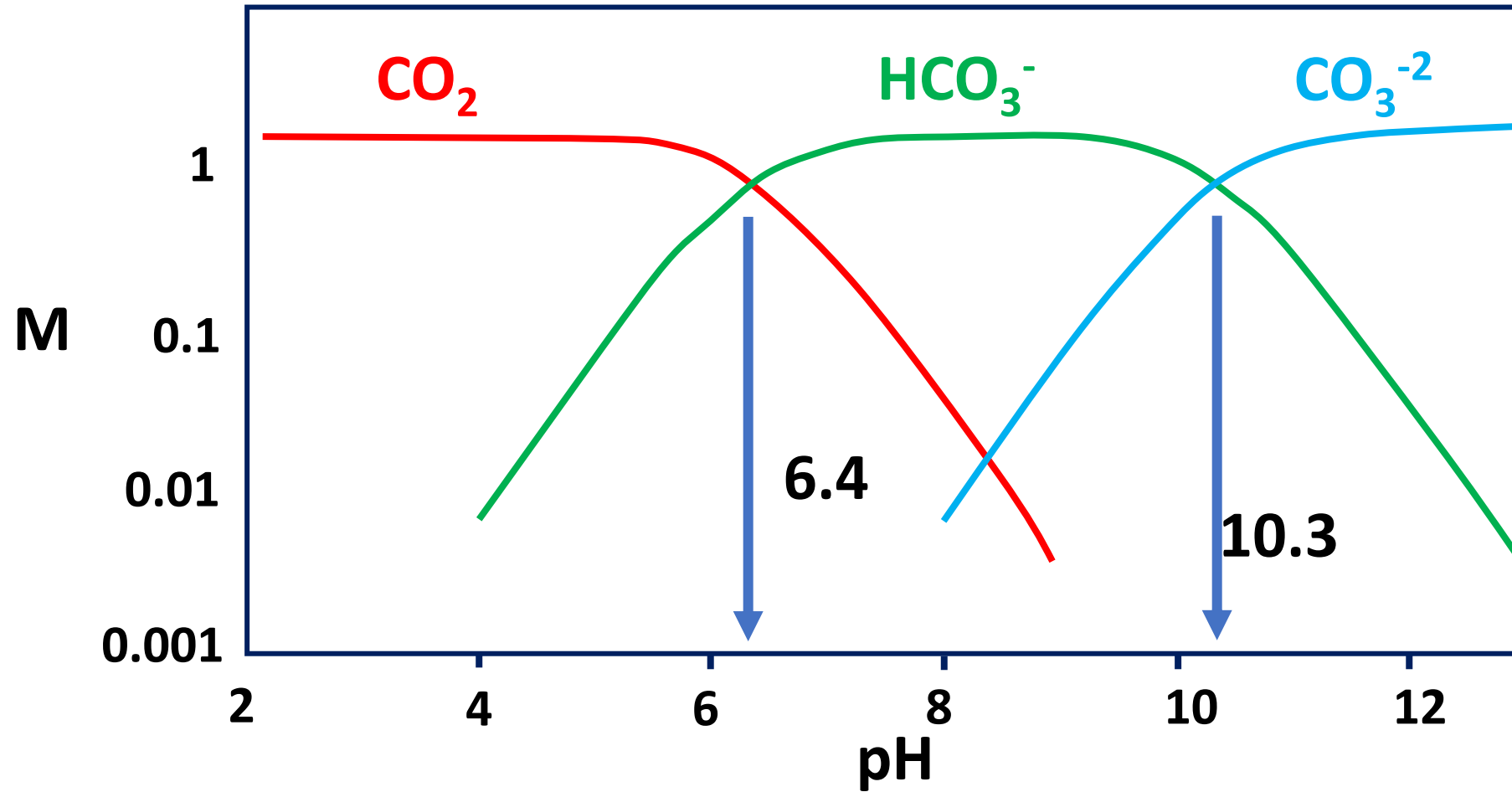
$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές pK_a κατασκευάζεται το διάγραμμα που συσχετίζει τη συγκέντρωση των τριών χημικών ουσιών με το pH. Μέσω το διαγράμματος αυτού μπορούμε να προβλέψουμε την ουσία που θα υπερισχύει σε μία δεδομένη τιμή του pH.



Σύστημα $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$



Σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$

Όταν $pH \ll pK_{a1}$ τότε ισχύει

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \approx 1$$

Όταν $pH \sim pK_{a1}$ ισχύει

$$\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_2}$$

Όταν $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$ τότε

$\alpha_{HCO_3^-}$ θα είναι μέγιστο

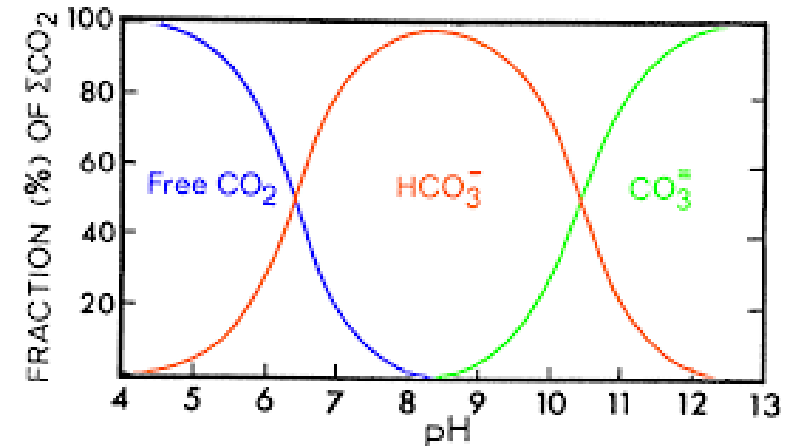
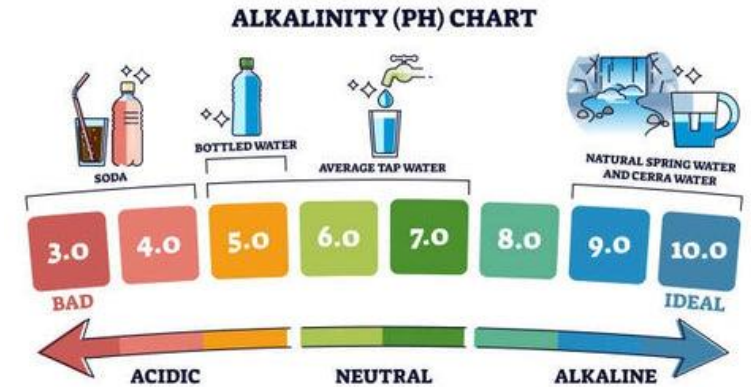
Όταν $pH = pK_{a2}$ τότε

$$\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_3^{2-}}$$

Όταν $pH \gg pK_{a2}$ τότε

$$\alpha_{CO_3^{2-}} \sim 1$$

Στα φυσικά νερά όπου το pH είναι ~7 το HCO_3^- είναι σε μεγαλύτερη αφθονία.



Σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$

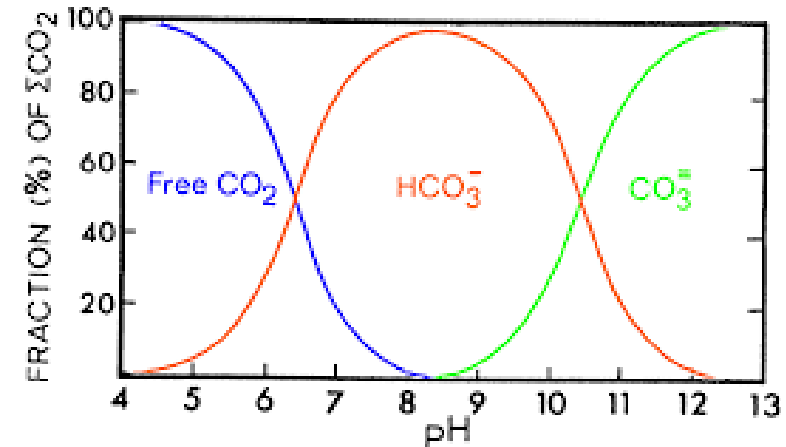
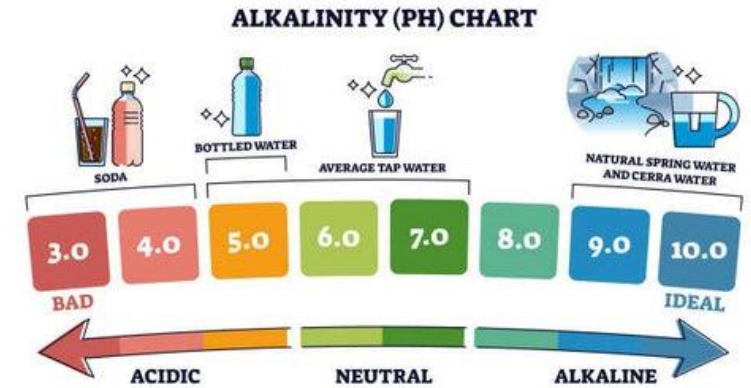
Στο νερό της βροχής $[CO_2] = 1.15 \times 10^{-5} M$

Γνωρίζοντας ότι $CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{[H^+]^2}{1,146 \cdot 10^{-5}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] = (1,146 \cdot 10^{-5} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7})^{1/2} \Rightarrow [H^+] = 2,25 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pH = 5,65$$

Άρα σε μη ρυπασμένα νερά στην ατμόσφαιρα το νερό της βροχής είναι λίγο όξινο



Αλκαλικότητα

Αλκαλικότητα ορίζεται η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα οξέος.

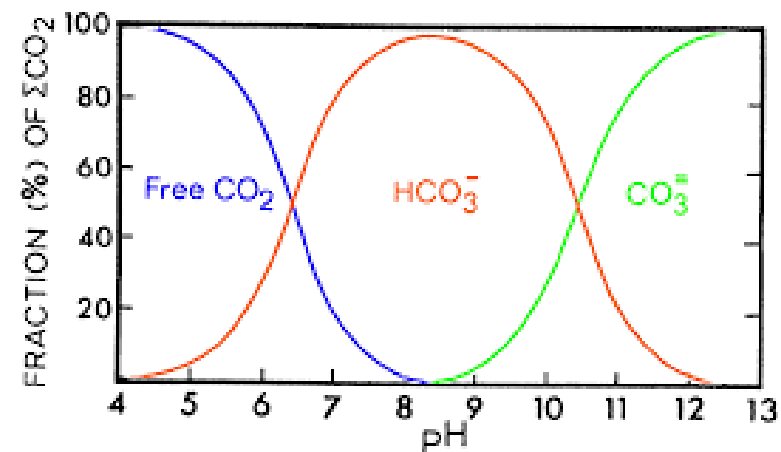
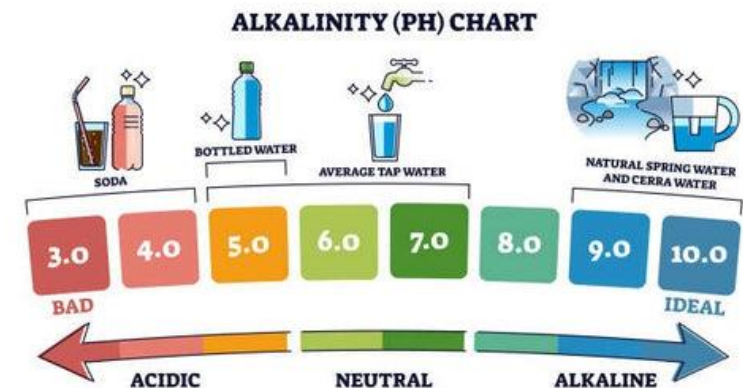
Σε φυσικά νερά, η αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στις ουσίες HCO_3^- , CO_3^{2-} και OH^- .

Στα φυσικά νερά η τυπική τιμή της αλκαλικότητας είναι

$$[\text{Alk}] = 10^{-3} \text{ eq /L}$$

Δηλαδή, 1 λίτρο νερού μπορεί να εξουδετερώσει 10^{-3} mol H^+ .

Καθώς στα φυσικά νερά η τιμή του pH καθορίζεται από το σύστημα CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-} , αυτό είναι που θα ορίσει και την αλκαλικότητα

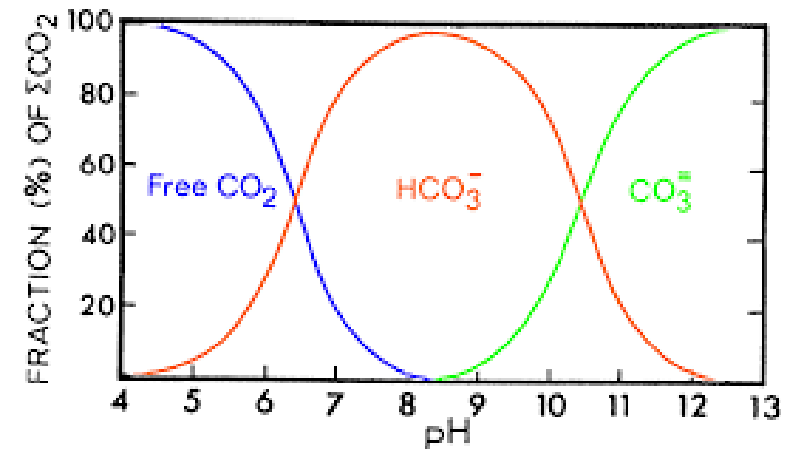
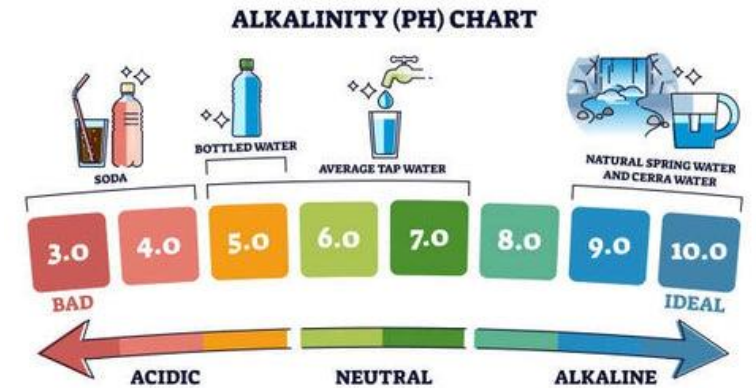


Αλκαλικότητα

Σε τιμές του pH κοντά στο 7, η $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$ άρα η αλκαλικότητα ορίζεται από το HCO_3^-

Στα φυσικά νερά $[HCO_3^-] \sim 10^{-3} M$. Άρα

$$K_{al} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \Rightarrow [CO_{2(aq)}] = 2,25 \cdot 10^{-4} M \quad (\sigma\epsilon \text{ pH } 7)$$



Αλκαλικότητα

Σε τιμές του pH κοντά στο 10, $[Alk] = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] = 10^{-3}$

Γνωρίζοντας ότι: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,00 \cdot 10^{-10}} = 1,00 \cdot 10^{-4}$

και $[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$

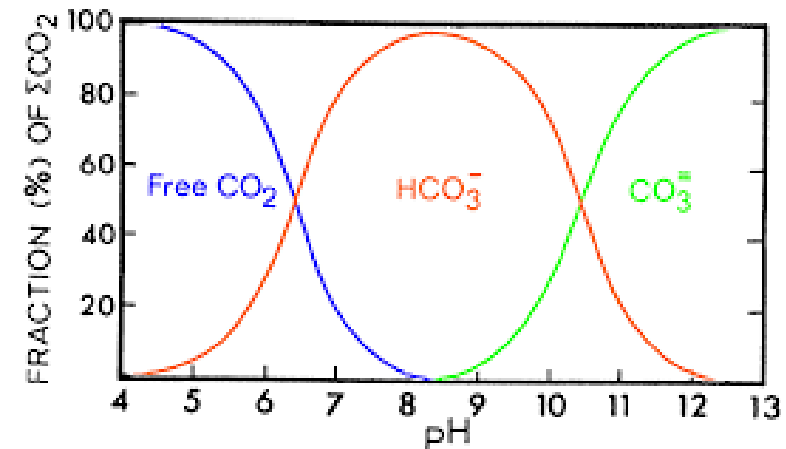
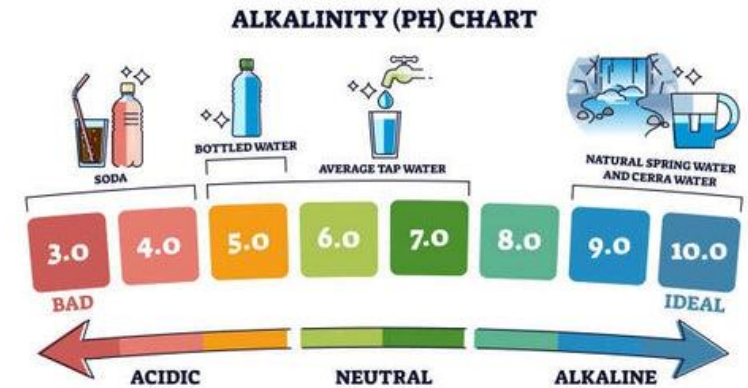
Καταλήγουμε $[HCO_3^-] = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $[CO_3^{2-}] = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Άρα στην αλκαλικότητα συνεισφέρουν ακολούθως:

$$[HCO_3^-] = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$

$$[CO_3^{2-}] = 2(2,18 \cdot 10^{-4}) = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$

$$[OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$



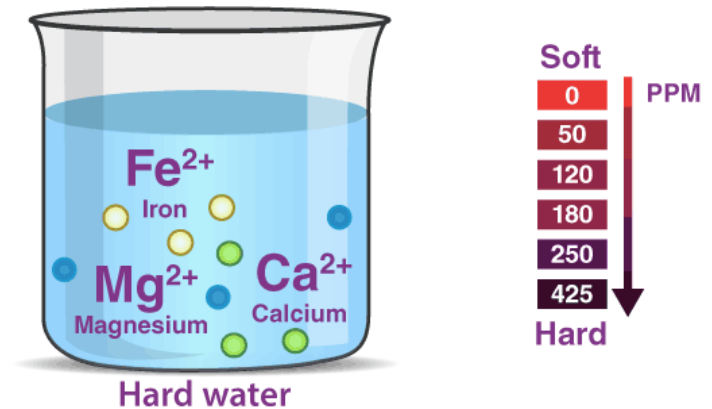
Σκληρότητα

Ως σκληρότητα του ύδατος ορίζεται το άθροισμα των ισοδύναμων συγκεντρώσεων των κατιόντων μετάλλων με φορτίο $> +1$.

Αποτέλεσμα της σκληρότητας είναι ο σχηματισμός ιζημάτων που προέρχονται από την αντίδραση μεταξύ των ιόντων της σκληρότητας και μερικών ανιόντων (π.χ., SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-).

Σε φυσικά ύδατα η σκληρότητα οφείλεται κυρίως στα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} .

Ολική σκληρότητα του νερού, ονομάζεται το σύνολο των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου που είναι διαλυμένα.



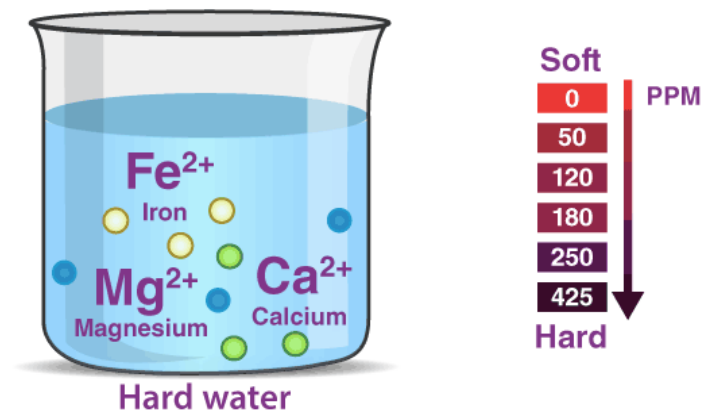
Σκληρότητα

Ο προσδιορισμός της **σκληρότητας** βασίζεται στον σχηματισμό συμπλόκων.

Τα περισσότερα κατιόντα μετάλλων μπορούν να μοιράζονται **ζεύγη ηλεκτρονίων** για να σχηματίσουν ένα δεσμό συναρμογής (σύμπλοκο).

Αν ένα μόριο ή ιόν έχει περισσότερα του ενός “ελεύθερα” ζεύγη ηλεκτρονίων, που είναι δυνατό να μοιραστούν με ένα κατιόν μετάλλου, σχηματίζεται ένα **σύμπλοκο**.

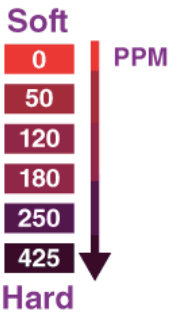
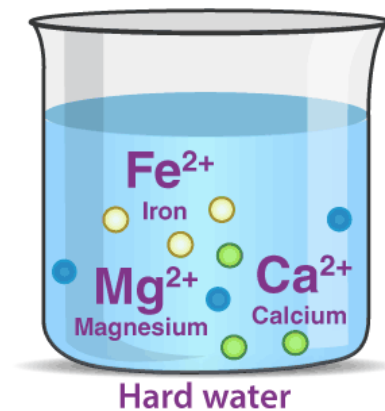
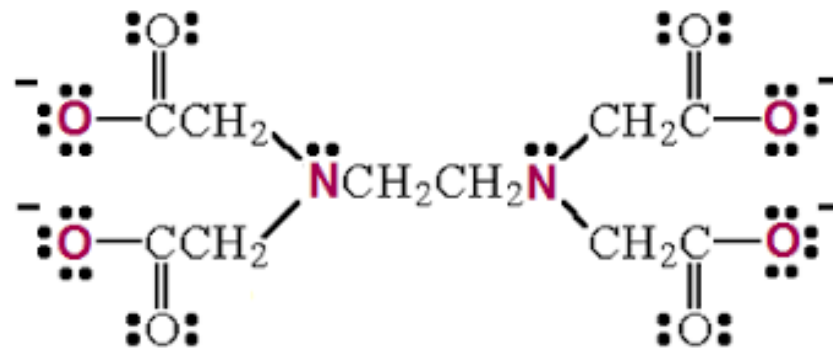
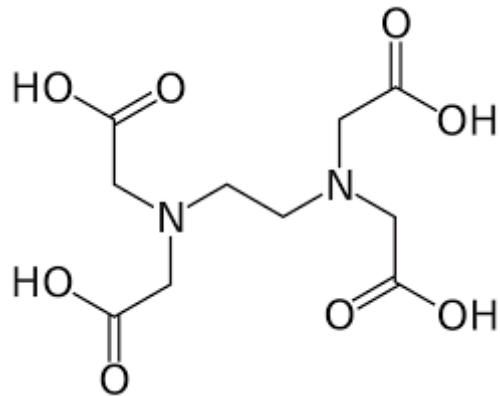
Η σταθερότητα της ενώσεως αυτής εξαρτάται από τον αριθμό των **δεσμών συναρμογής** που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του δότη των ηλεκτρονικών ζευγών.



Σκληρότητα

Το αντιδραστήριο **αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA)** σχηματίζει χηλικές ενώσεις με πολλά κατιόντα μετάλλων και χρησιμοποιείται ευρύτατα σε συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις, όπως στον προσδιορισμό της σκληρότητας.

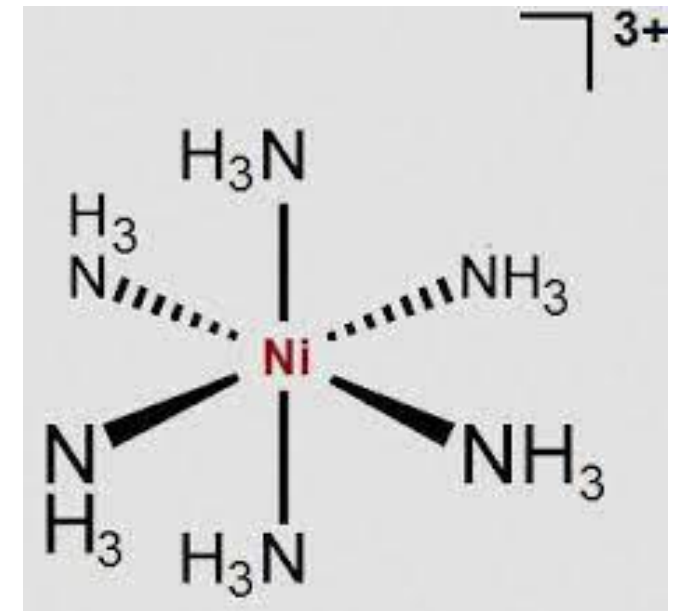
Το EDTA είναι τετραπρωτικό οξύ με δομή:



Σύμπλοκα

- Σύμπλοκη ένωση, ή ένωση σύνταξης ή ένωση ένταξης ή σύμπλοκο:

ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων, το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο (**μέταλλο**), ενωμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων, (**υποκαταστάτες**) που ονομάζεται αριθμός σύνταξης ή ένταξης του **συμπλόκου**.



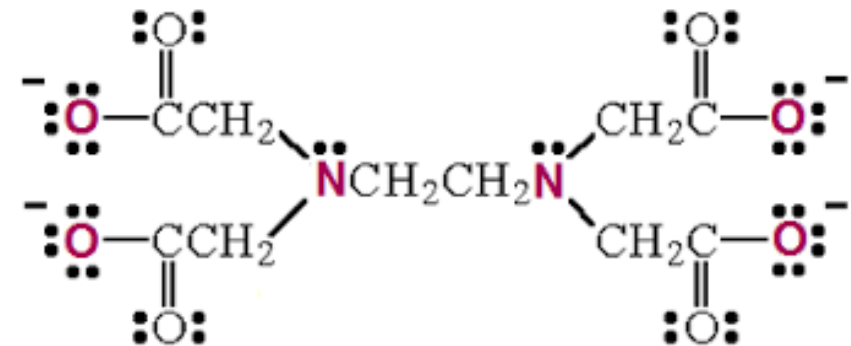
Σύμπλοκα

- **Υποκαταστάτης**

Για να δράσει μια ουσία σαν υποκαταστάτης, θα πρέπει να διαθέτει τουλάχιστον ένα **ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων**, (μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων).

Ο υποκαταστάτης L (βάση κατά Lewis) προσφέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μέταλλο M_n (οξύ κατά Lewis).

Ο δεσμός που σχηματίζεται ονομάζεται ομοιοπολικός **δεσμός σύνταξης** ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός.



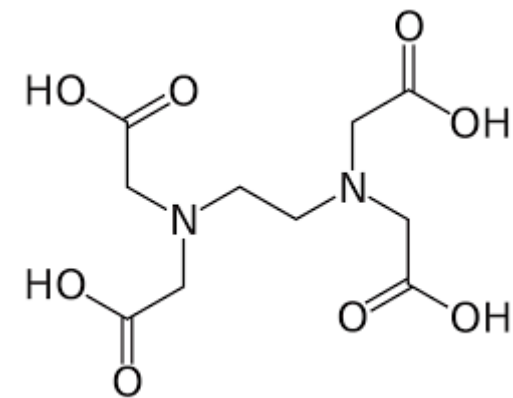
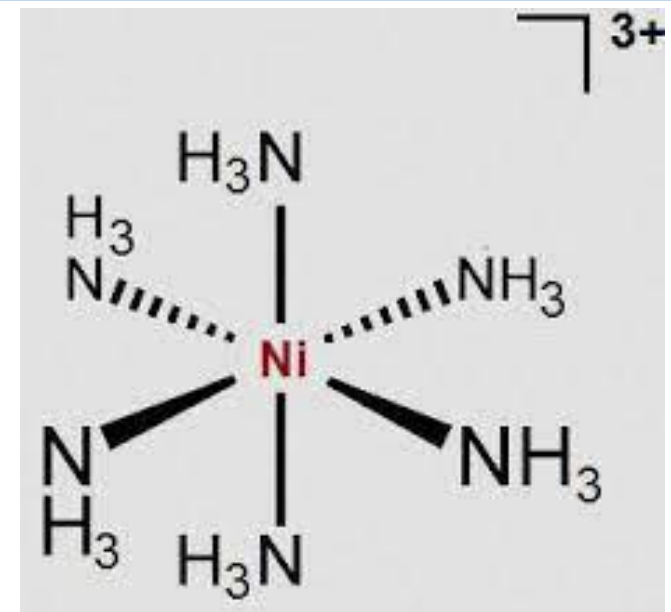
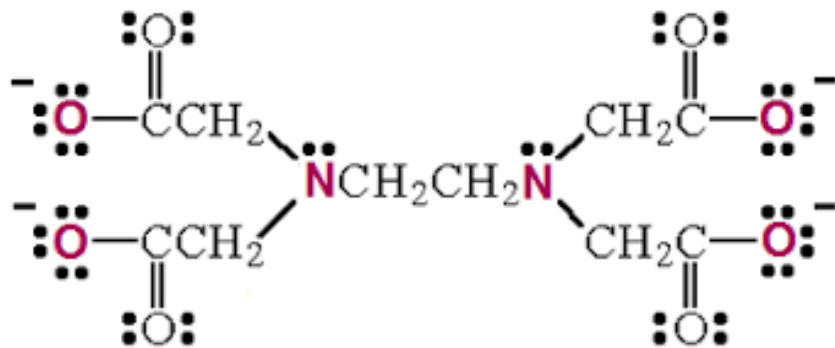
Σύμπλοκα

- **Μονοδοντικοί**

είναι οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό μέταλλο με ένα δεσμό σύνταξης, (π.χ. NH_3).

- **Πολυδοντικοί**

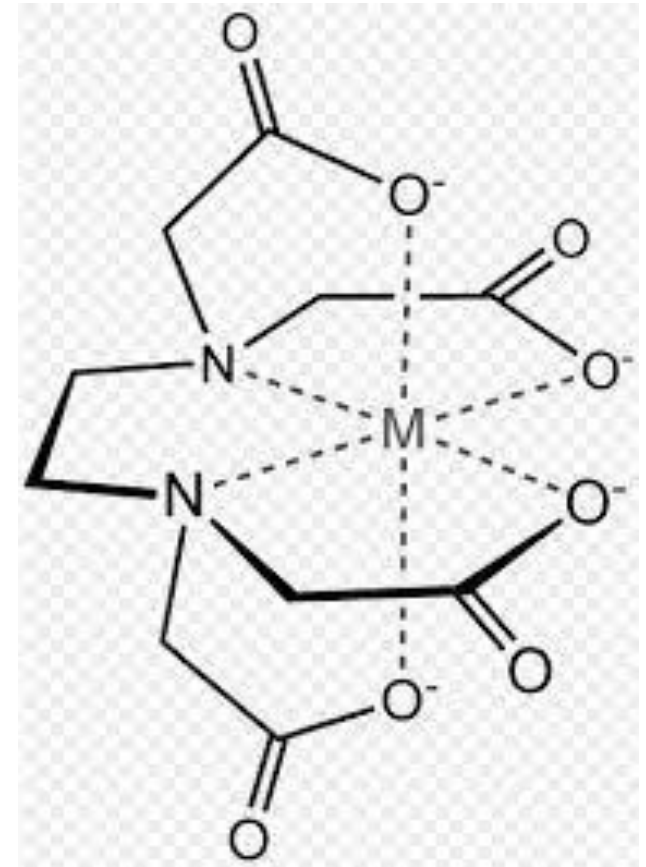
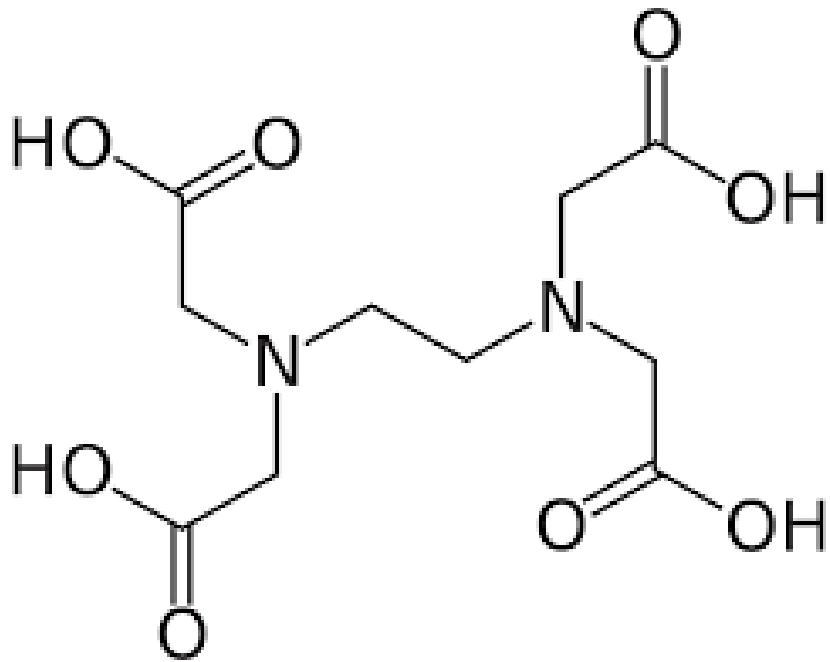
είναι οι υποκαταστάτες οι οποίοι καταλαμβάνουν περισσότερες από μια θέση σύνταξης για παράδειγμα το EDTA



Σύμπλοκα

- **Χηλικά σύμπλοκα**

είναι εκείνα στα οποία η σύνταξη των πολυδοντικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μέταλλο οδηγεί στη δημιουργία δακτυλίου, π.χ. EDTA



Σύμπλοκα

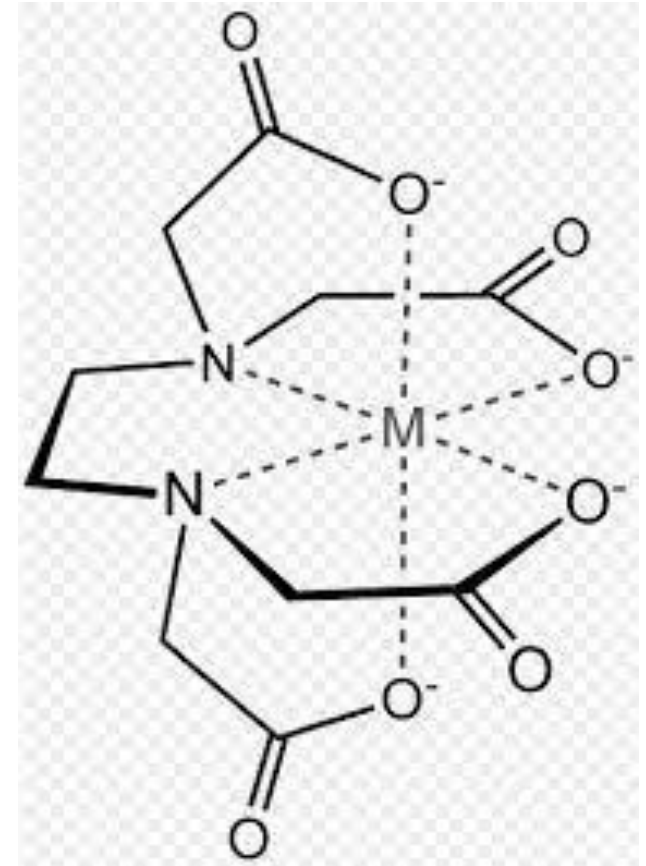
Διάφοροι συμπλοκοποιητές (καρβοξυλικά οξέα, φαινόλες, ετεροκυκλικές αζωτούχες ενώσεις, αμίνες, οργανοφωσφορικές ενώσεις) βρίσκονται στα φυσικά και συμπλοκοποιούν διάφορα μέταλλα.

Οι χηλικές ενώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερη χημική σταθερότητα.

Οι χηλικές ενώσεις είναι περισσότερο ευδιάλυτες στο νερό και είναι πιο κινητικές.

Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται ρυπαντές γιατί έχουν την δυνατότητα να δεσμεύουν και να μεταφέρουν βαρέα μέταλλα.

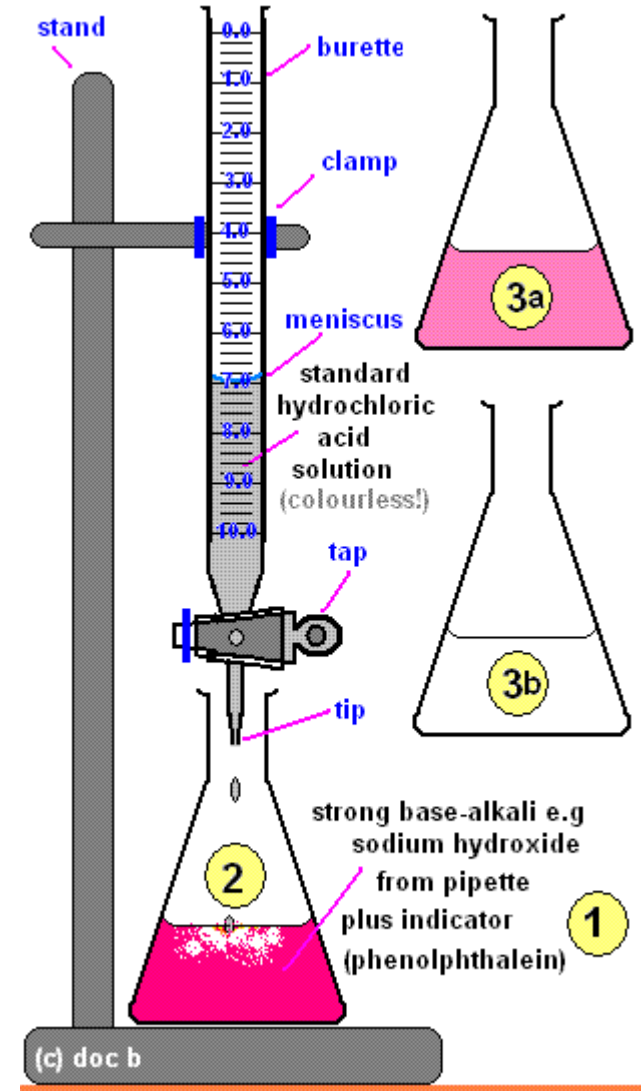
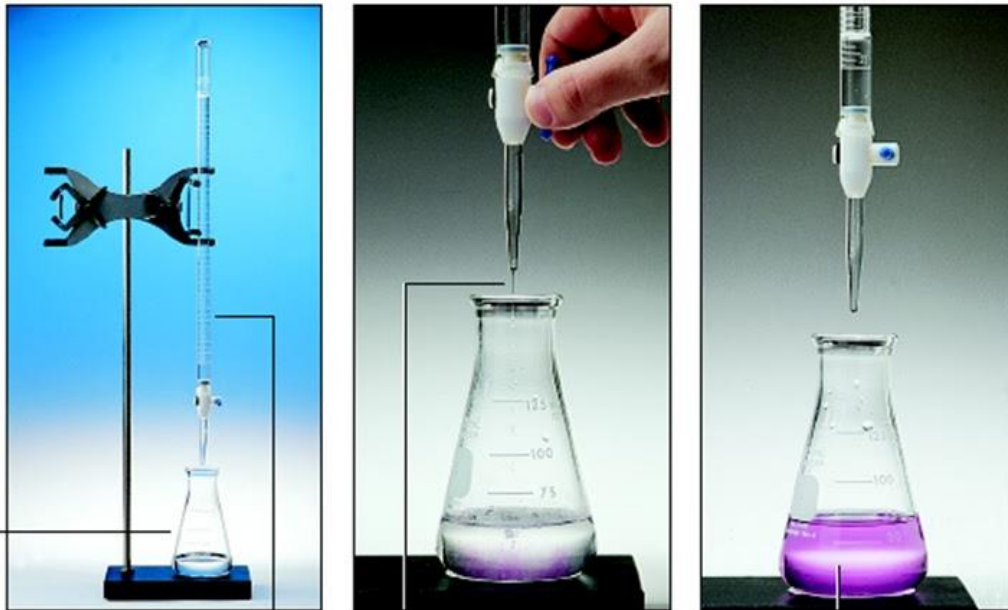
!!! Είναι πολύ πιο δύσκολη η απομάκρυνση συμπλόκων βαρέων μετάλλων **!!!**



Ογκομετρήσεις

Σε πολλές ογκομετρήσεις χρησιμοποιείται το δινάτριο άλας του EDTA, λόγω της διαλυτότητάς του στο νερό.

Επίσης χρησιμοποιούνται δείκτες (π.χ. μεταλλικοί δείκτες). Αυτές είναι οργανικές ουσίες, οι οποίες σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τα κατιόντα των μετάλλων.



Ογκομετρήσεις

Πραγματοποιούνται ογκομετρήσεις τόσο για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας όσο και της σκληρότητας

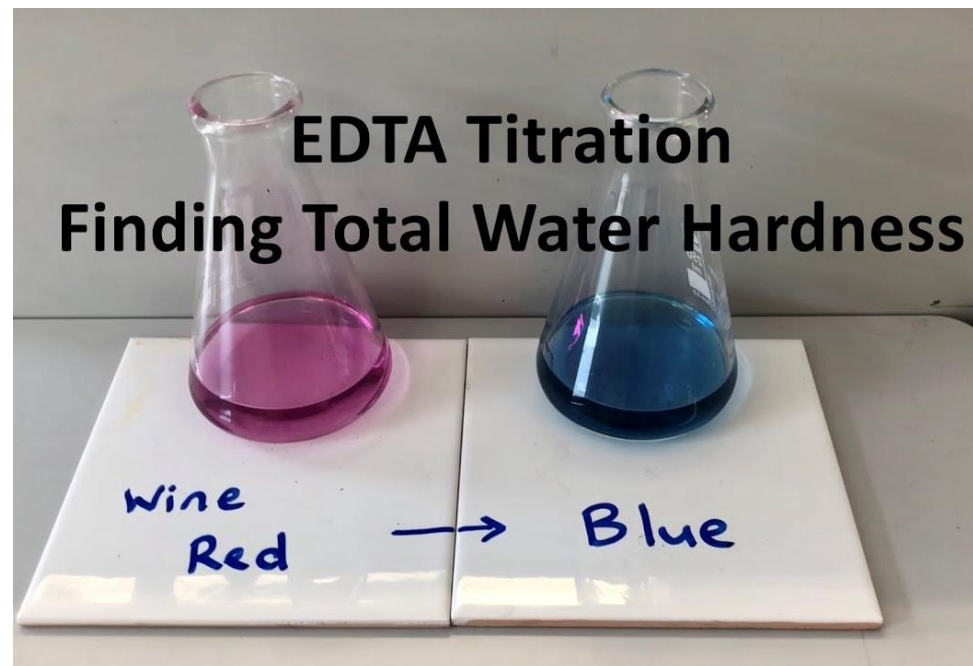
ALKALINITY OF WATER



Phenolphthalein end point



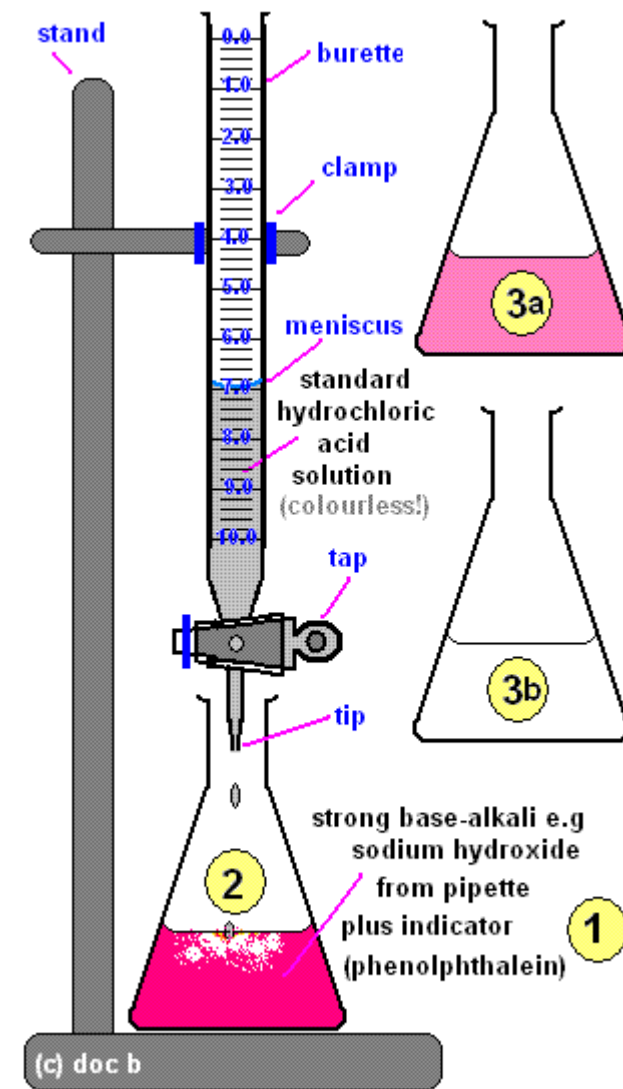
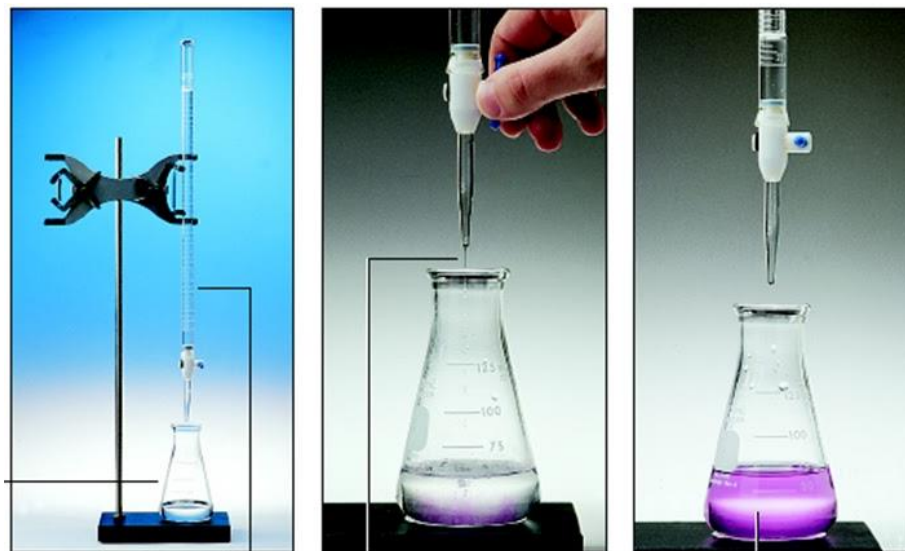
Methyl orange end point



Ογκομετρήσεις

- Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης, παρατηρείται σαφής χρωματική μεταβολή, γιατί οι σχηματιζόμενες σύμπλοκες ενώσεις, έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη.
- Οι μεταλλικοί δείκτες, πρέπει να πληρούν τα ακόλουθα:
 - να υπάρχει διαφορά χρώματος μεταξύ του ελεύθερου δείκτη και του συμπλόκου μετάλλου – δείκτη,
 - το σύμπλοκο μετάλλου – δείκτη να είναι λιγότερο σταθερό από το σύμπλοκο του μετάλλου – EDTA, ώστε στο τελικό σημείο, το EDTA να αφαιρεί τα κατιόντα από το σύμπλοκο μετάλλου δείκτη.

Υπάρχει και ο **ανταγωνισμός** μεταξύ δύο διαφορετικών υποκαταστατών για τη δέσμευση του ίδιου μετάλλου.



Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας

Χρησιμοποιείται συνήθως το άλας $\text{Na}_2(\text{EDTA})$.

1) Αρχικά, το pH του δείγματος πρέπει να ρυθμισθεί **στο 10**, όχι μόνο για να εξασφαλισθεί μια αποδεκτή σταθερότητα των συμπλόκων μεταξύ $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ και των κατιόντων της σκληρότητας (η σταθερότητα αυτή αυξάνει με το pH), αλλά και για να αποτραπεί η καταβύθιση των κατιόντων αυτών (π.χ. σαν $\text{CaCO}_3(\text{s})$ και $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$).

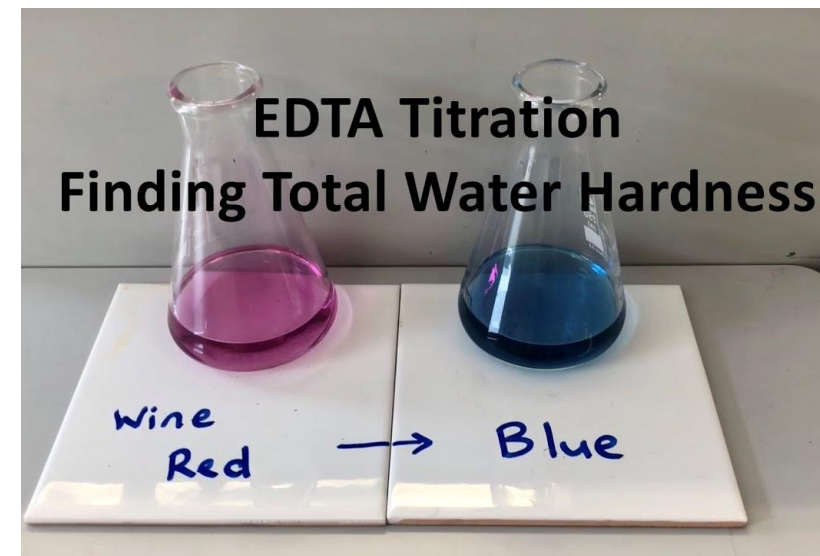
Επειδή το $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ και τα σύμπλοκά του με τα κατιόντα σκληρότητας είναι άχρωμα, χρησιμοποιείται ο δείκτης Eriochrome Black T (EBT) (διάλυμα μέλανος εριοχρώματος) για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου, ο οποίος επίσης σχηματίζει χηλικές ενώσεις με τα παραπάνω κατιόντα.

Ο δείκτης αυτός είναι ένα τριπρωτικό οξύ και σε pH 10 ευρίσκεται υπό τη μορφή HIn^{2-} (διπλά φορτισμένο ανιόν). Πριν την ογκομέτρηση προστίθενται μερικές σταγόνες EBT και σχηματίζεται ένα σύμπλοκο ερυθρού χρώματος με το Mg^{2+} :



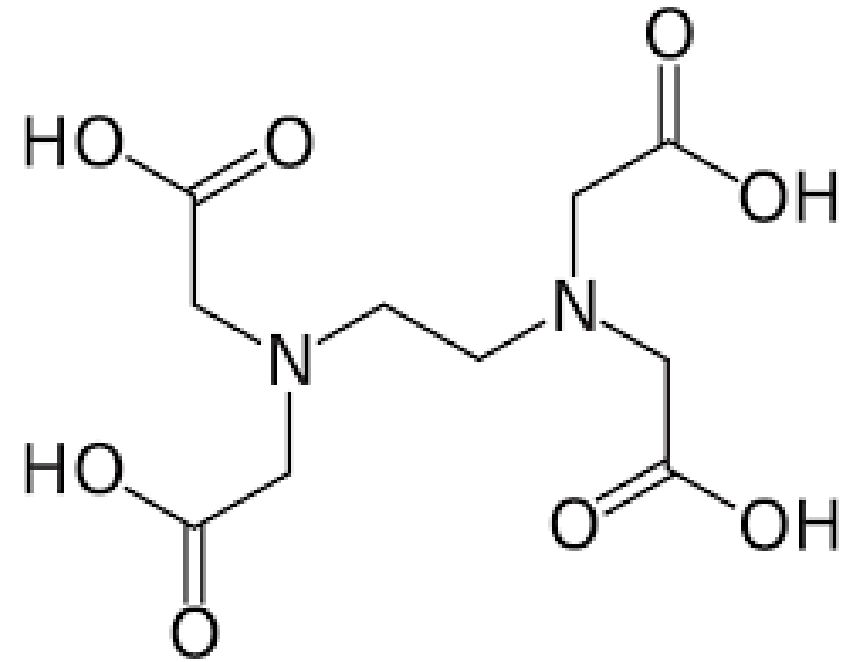
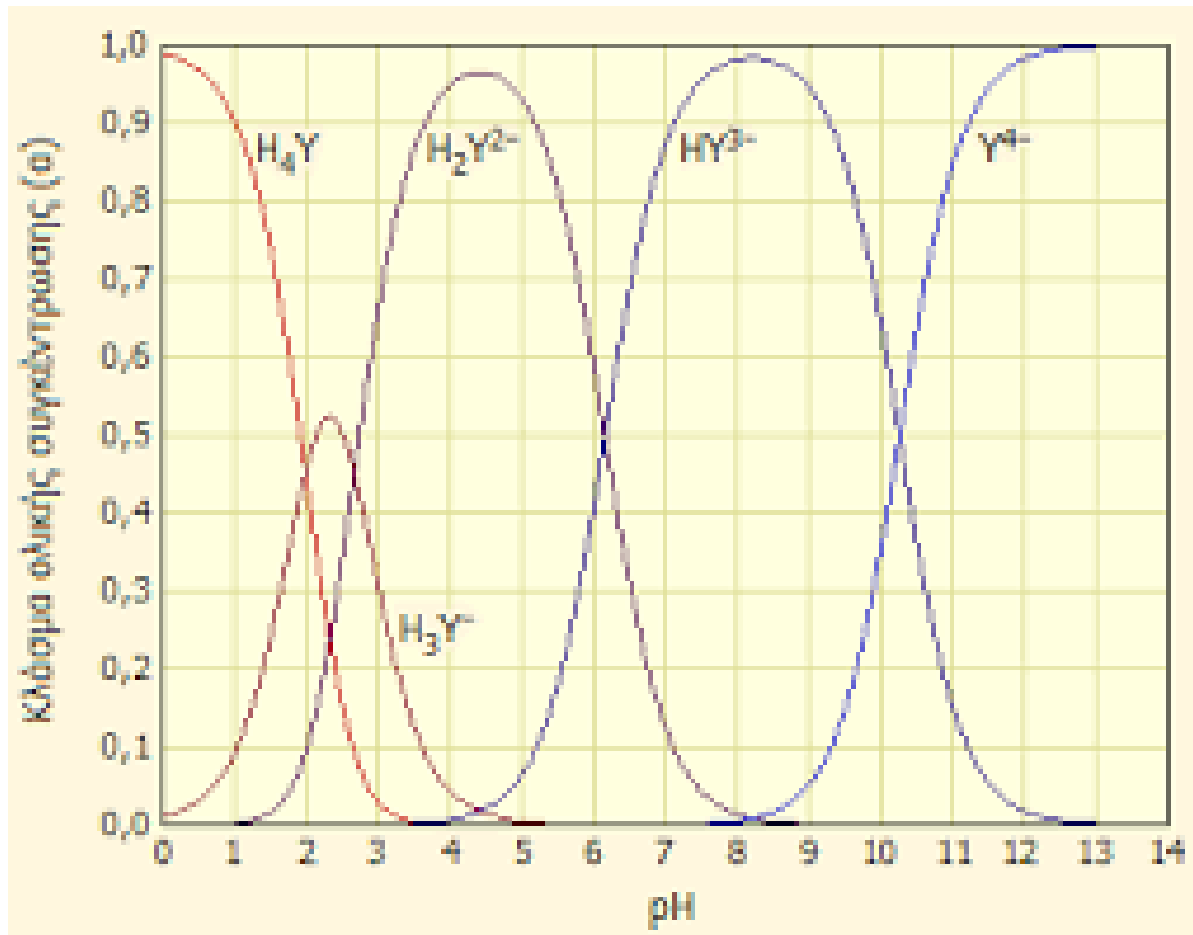
(κυανό)

(ερυθρό)



Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας

pH = 10, EDTA



Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας

Χρησιμοποιείται συνήθως το άλας $\text{Na}_2(\text{EDTA})$.

1) Αφού το EDTA αντιδράσει με όλο το ελεύθερο Mg^{2+} , θα δεσμεύσει το Mg^{2+} από το ερυθρό σύμπλοκο MgIn^- . Έτσι η ισορροπία της αντίδρασης

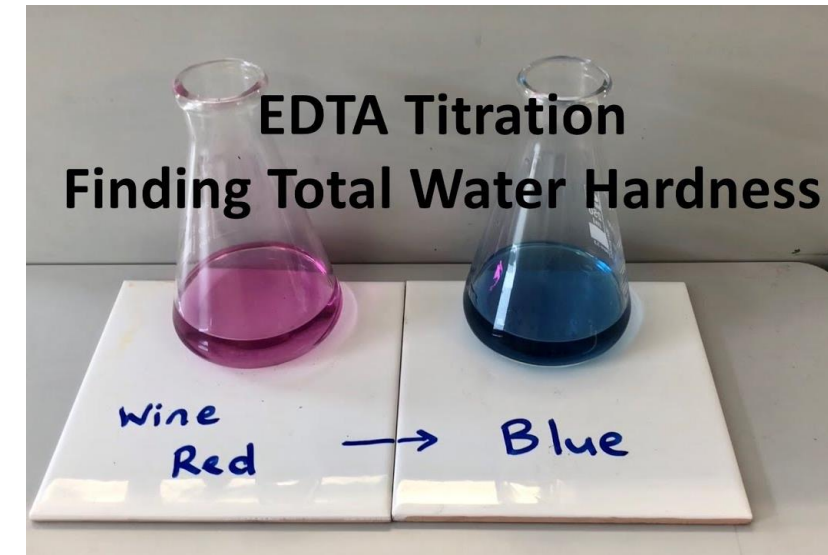


(κυανό)

(ερυθρό)

μετατοπίζεται αριστερά και ελευθερώνεται το κυανούν HIn^{2-} .

Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στον όγκο του $\text{Na}_2(\text{EDTA})$, για τον οποίο το διάλυμα από ερυθρό γίνεται απότομα κυανούν.



Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας Ca^{2+}

Χρησιμοποιείται συνήθως το άλας $\text{Na}_2(\text{EDTA})$.

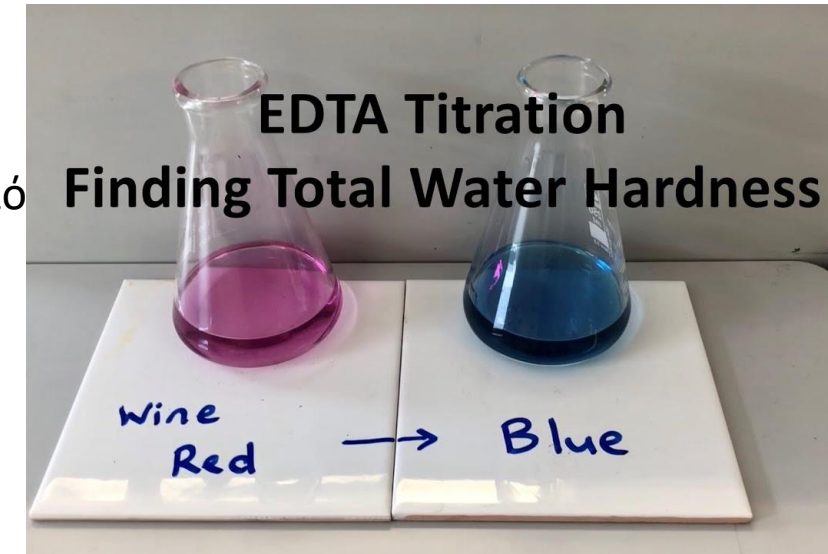
2) Η αρχή προσδιορισμού της συγκεντρώσεως Ca^{2+} είναι παρόμοια με αυτήν της ολικής σκληρότητας.

Χρησιμοποιείται όμως ο δείκτης Calcon σε **pH = 13**, όπου το Mg^{2+} καταβυθίζεται σαν $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και δεν αντιδρά με το EDTA.

Με την προσθήκη του δείκτη Calcon, το διάλυμα χρωματίζεται ερυθρό. Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στον όγκο του EDTA, για τον οποίο το διάλυμα από ερυθρό γίνεται απότομα κυανό.

Η συγκέντρωση Mg^{2+} προσδιορίζεται από τη διαφορά:

ολική σκληρότητα - σκληρότητα Ca^{2+}



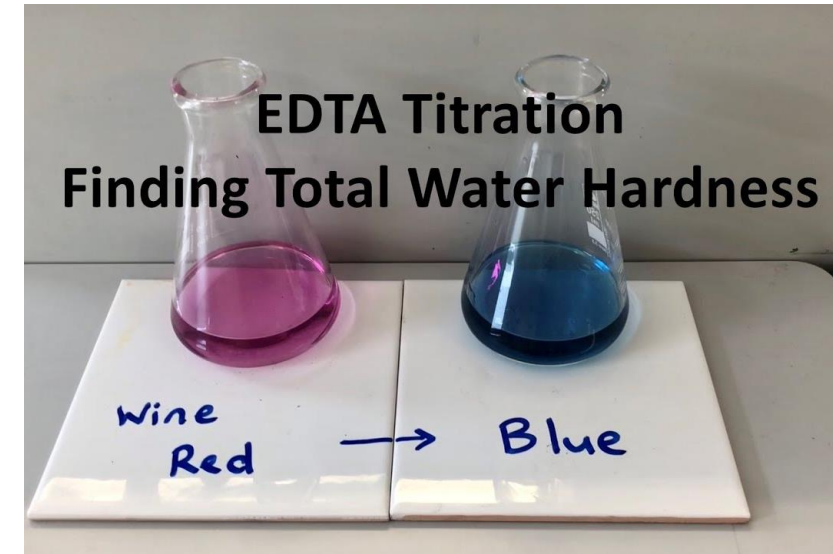
Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας Ca^{2+}

Η συγκέντρωση της ολικής σκληρότητας ή σκληρότητας Ca^{2+} δίδεται από τη σχέση :

$$\text{Σκληρότητα, mg/L CaCO}_3 = \frac{V_1}{V_2}(1000)$$

Όπου: V_1 = όγκος διαλύματος $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ 0,01M (mL)

V_2 = όγκος δείγματος (mL)

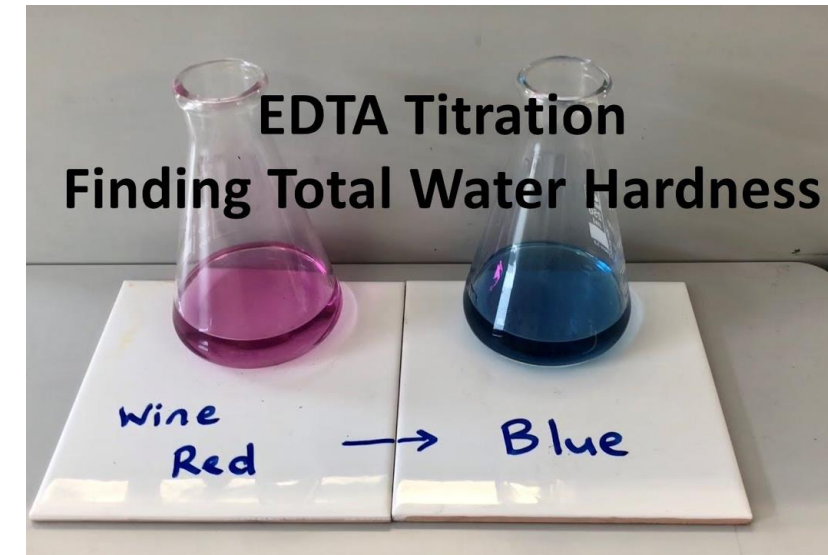


Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας Ca^{2+}

Πειραματικό μέρος

Προσδιορισμός ολικής σκληρότητας

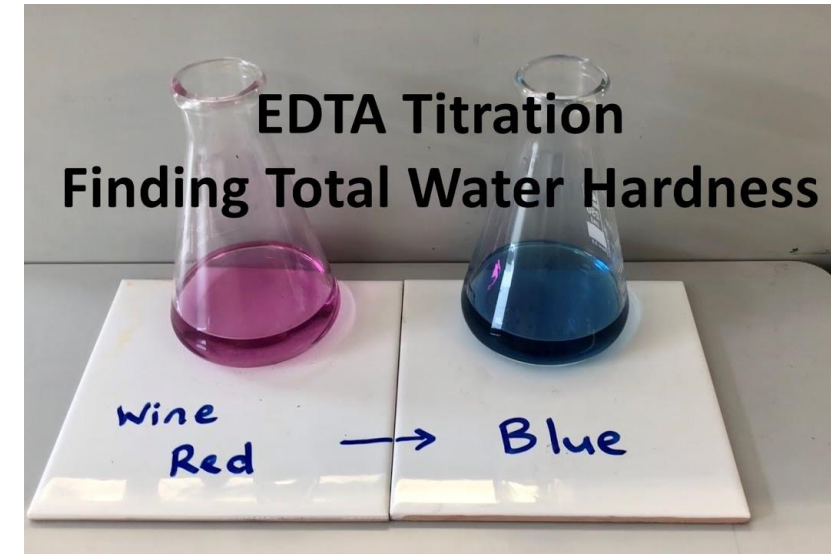
1. Με ογκομετρικό κύλινδρο μετρούμε 50 mL αγνώστου δείγματος, τα οποία κατόπιν μεταφέρουμε σε κωνική φιάλη.
2. Προσθέτουμε ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας, έτσι ώστε το pH να είναι στο 10,0.
3. Προσθέτουμε 2 - 3 σταγόνες δείκτη EBT. Το διάλυμα, λόγω σκληρότητας, αποκτά χρώμα ερυθρό.
4. Με προχοΐδα, προσθέτουμε διάλυμα $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ 0,01M μέχρις αλλαγής χρώματος από ερυθρό σε κυανούν.
5. Εκτελούμε λευκό προσδιορισμό (προσδιορίζουμε την ολική σκληρότητα του απιονισμένου ύδατος).



Ογκομέτρηση – Προσδιορισμός σκληρότητας Ca^{2+}

Προσδιορισμός σκληρότητας Ca^{2+}

1. Με ογκομετρικό κύλινδρο μετρούμε 50 mL αγνώστου δείγματος, τα οποία μεταφέρουμε σε κωνική φιάλη.
2. Προσθέτομε 2 mL διαλύματος NaOH 2N (ώστε $\text{pH} \sim 12$) και 4 - 5 σταγόνες δείκτη Calcon. Το διάλυμα χρωματίζεται ερυθρό.
3. Με προχοΐδα, προσθέτομε διάλυμα $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ 0,01M μέχρις αλλαγής του χρώματος.

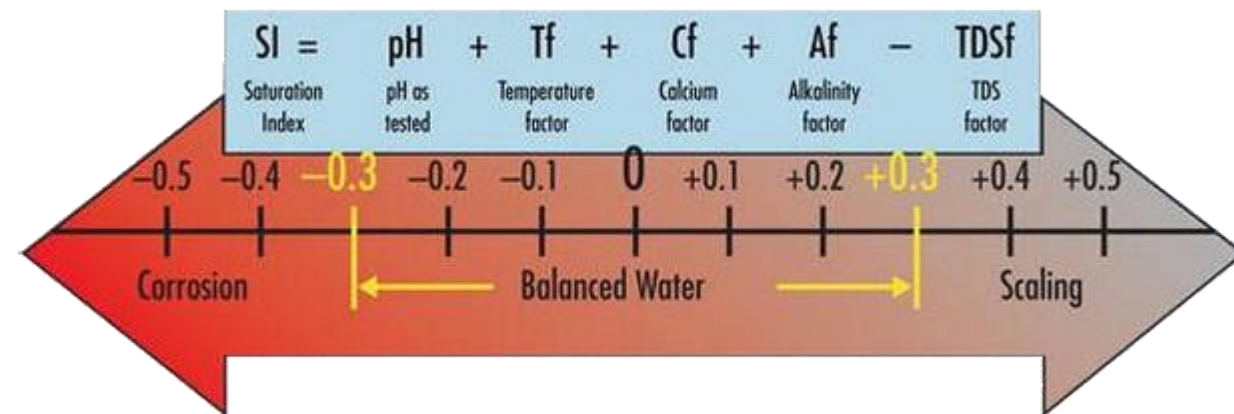
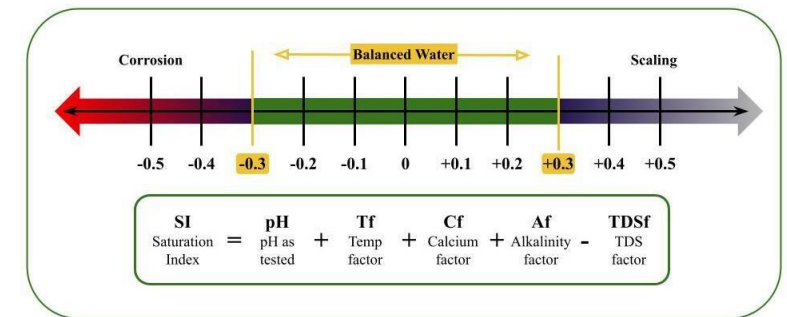


Ογκομέτρηση – Δείκτης κορεσμού

Η σκληρότητα του ύδατος είναι μια καθοριστική παράμετρος για τις διάφορες χρήσεις του.

Μια από τις συνέπειες της μεγάλης σκληρότητας ενός ύδατος είναι π.χ. η τάση να αποθέτει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα στους σωλήνες μέσα από τους οποίους διέρχεται και στις δεξαμενές όπου αποθηκεύεται.

Αντίθετα, υπάρχουν περιπτώσεις όπου το νερό διαλύει τα άλατα και παρουσιάζει διαβρωτικές τάσεις.



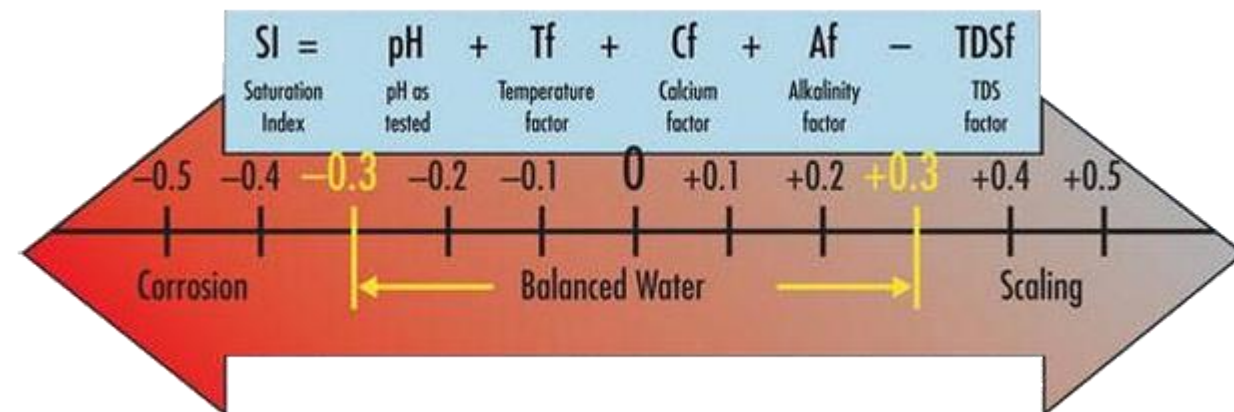
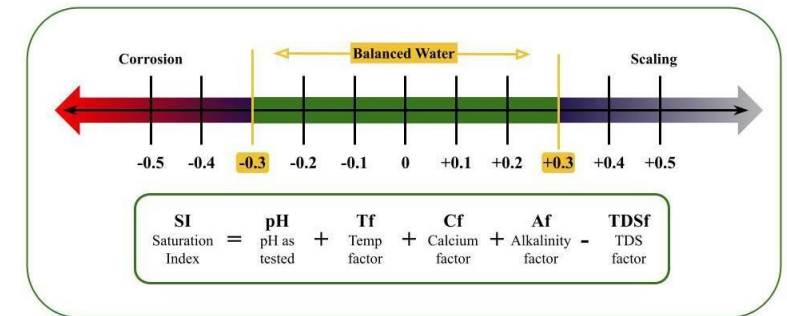
Ογκομέτρηση – Δείκτης κορεσμού

Τα δύο αυτά φαινόμενα έχουν ιδιαίτερη σημασία τόσο για τις χρήσεις του ύδατος, όσο και για τα υλικά κατασκευής των δικτύων και των δεξαμενών.

Για το λόγο αυτό έχουν γίνει μελέτες σχετικά με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες το νερό έχει διαβρωτικές ή αποθετικές τάσεις.

Διαπιστώθηκε ότι οι παράγοντες που καθορίζουν τις παραπάνω τάσεις είναι:

- το pH του ύδατος
- οι συγκεντρώσεις Ca^{2+} και CO_3^{2-}
- τα συνολικά διαλυμένα στερεά



Ογκομέτρηση – Δείκτης κορεσμού

Η διαβρωτική ή αποθετική τάση των υδάτων εκφράζεται με διάφορους δείκτες, ο πιο γνωστός από τους οποίους είναι ο Δείκτης Κορεσμού (*Saturation Index*),

Συμβολίζεται με SI και δίδεται από τη σχέση:

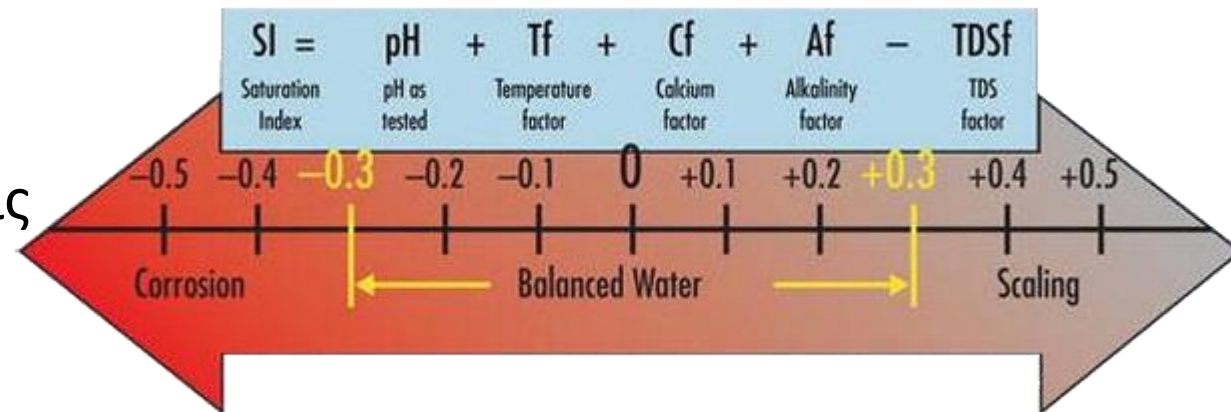
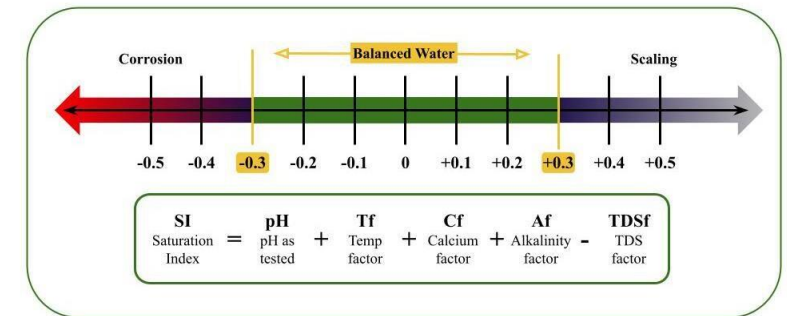
$$SI = pH - pH_S$$

Όπου: pH = το μετρούμενο pH του ύδατος

pH_s : το pH, στο οποίο το βνερό είναι κεκορεσμένο σε CaCO₃.

Όταν SI > 0 → το νερό έχει αποθετικές τάσεις

Όταν SI < 0 → το νερό έχει διαβρωτικές τάσεις



Υπολογισμός – Δείκτης κορεσμού

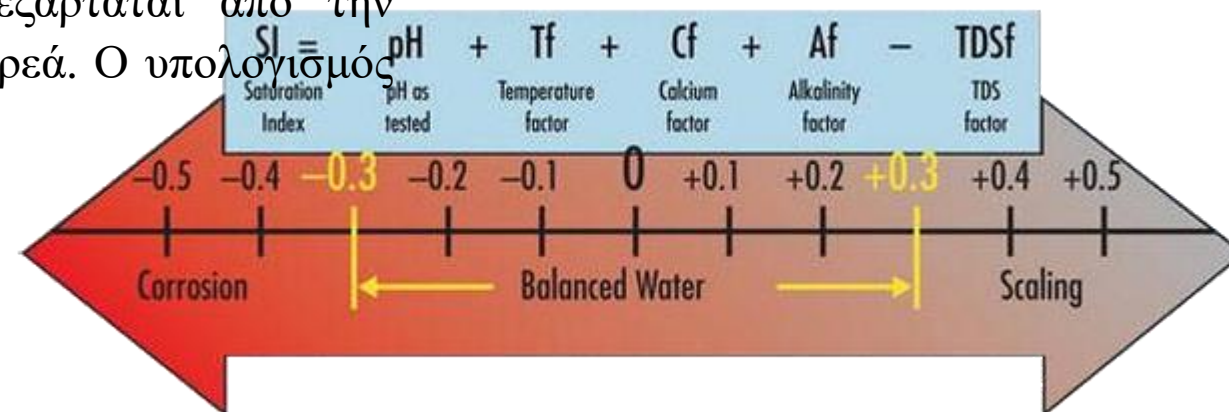
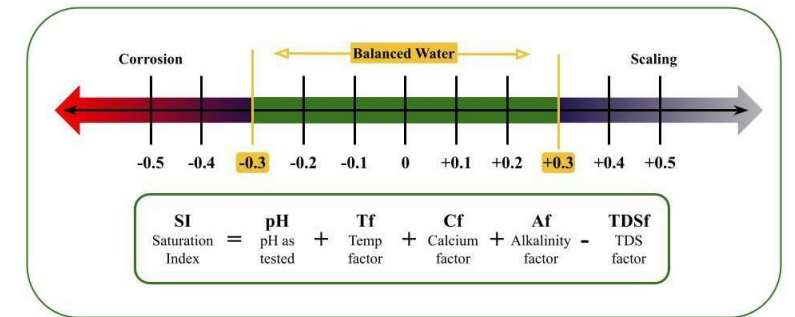
Προκειμένου να υπολογισθεί ο δείκτης κορεσμού SI ενός ύδατος, πρέπει να μετρηθεί το pH και να υπολογισθεί το pH_S. Το pH_S δίδεται από τη σχέση:

$$SI = pH - pH_S$$

$$pH_S = pK_2 - pK_s - \log[Ca^{2+}] - \log[Alk] + B$$

όπου: **K₂** = δεύτερη σταθερά διαστάσεως του H₂CO₃
K_s = σταθερά γινομένου διαλυτότητας του CaCO_{3(s)}
[Ca²⁺] = συγκέντρωση του Ca²⁺ σε mg/L CaCO₃
[Alk] = Αλκαλικότητα του ύδατος σε mg/L CaCO₃.

B = Σύνθετος συντελεστής. Η τιμή του B εξαρτάται από την θερμοκρασία του ύδατος και από τα ολικά διαλυμένα στερεά. Ο υπολογισμός του γίνεται με τη βοήθεια ειδικών πινάκων.



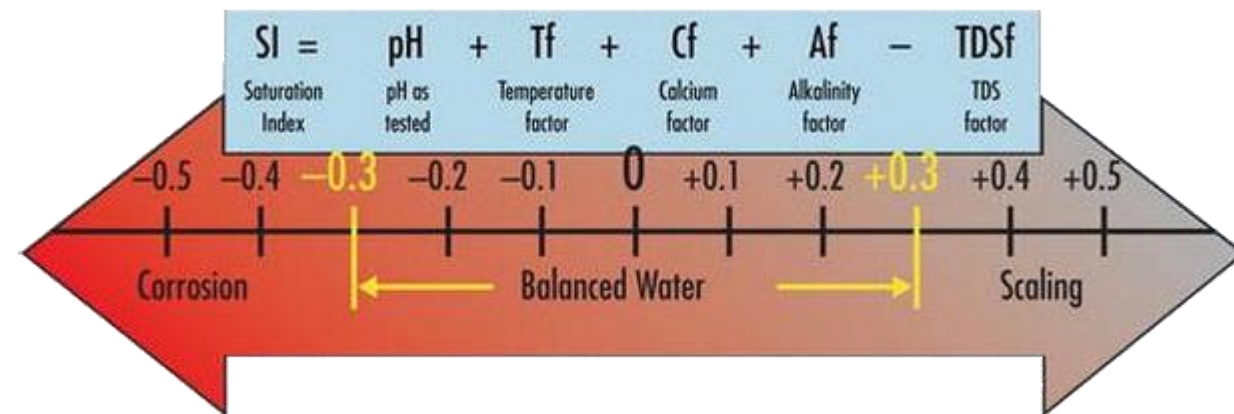
Υπολογισμός – Δείκτης κορεσμού

Για να υπολογίσουμε τον δείκτη κορεσμού ακολουθούμε:

1. Μετρούμε του pH του ύδατος.
2. Προσδιορίζουμε τις συγκεντρώσεις $[Ca^{2+}]$ και $[Alk]$.
3. Προσδιορίζουμε τα ολικά διαλελυμένα στερεά TDS.
4. Υπολογίζουμε τις τιμές pK_2 και pK_s από ειδικούς πίνακες ή διαγράμματα με βάση τη θερμοκρασία του ύδατος.
5. Υπολογίζουμε την τιμή B από ειδικούς πίνακες ή διαγράμματα, με βάση τις τιμές TDS.

T, °C	$pK_2 - pK_s$
0	2,30
4	2,24
8	2,18
12	2,13
19	2,07
20	2,01
25	1,93
30	1,86
40	1,71
50	1,56
60	1,41
70	1,25
80	1,20

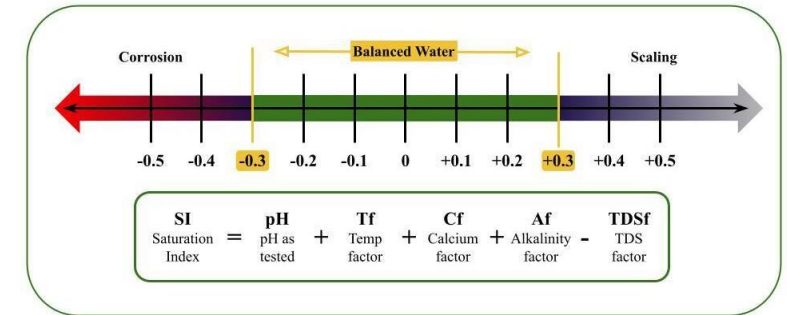
TDS, mg/L	B
0	9,70
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1000	9,90



Υπολογισμός – Δείκτης κορεσμού

Αλκαλικότητα

1. Με ογκομετρικό κύλινδρο μετρούμε 50 mL αγνώστου δείγματος και τα οποία μεταφέρουμε σε κωνική φιάλη ενώ μετρούμε την αρχική τιμή pH του δείγματος.
2. Προσθέτομε 5 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρούμε με πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,02 N. Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στην προσθήκη H_2SO_4 για την οποία το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται από ερυθρό σε άχρουν (όγκος V_p).
3. Στο ισοδύναμο σημείο φαινολοφθαλεΐνης μετρούμε το pH του διαλύματος.
4. Προσθέτομε στο ίδιο διάλυμα 5 σταγόνες ηλιανθίνης. Το διάλυμα γίνεται κίτρινο.
5. Συνεχίζομε την ογκομέτρηση με διάλυμα H_2SO_4 0,02 N μέχρις αλλαγής χρώματος από κίτρινο σε πορτοκαλόχρουν. Αυτό αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο της ηλιανθίνης (όγκος V_{mo}).
6. Στο ισοδύναμο σημείο της ηλιανθίνης μετρούμε το pH του διαλύματος.
7. Αν κατά την προσθήκη φαινολοφθαλεΐνης το διάλυμα παραμένει άχρουν, μετρούμε το pH του διαλύματος και συνεχίζομε με στάδια 5 - 7.
8. Υπολογίζομε την αλκαλικότητα από τη σχέση:



Αλκαλικότητα, mg/L CaCO_3 =

$$\frac{V_1 N}{V_2} (50000)$$

Όπου: V_1 = όγκος διαλύματος H_2SO_4 σε mL

V_2 = όγκος δείγματος σε mL

N = κανονικότητα διαλύματος H_2SO_4 σε gr-eq/L

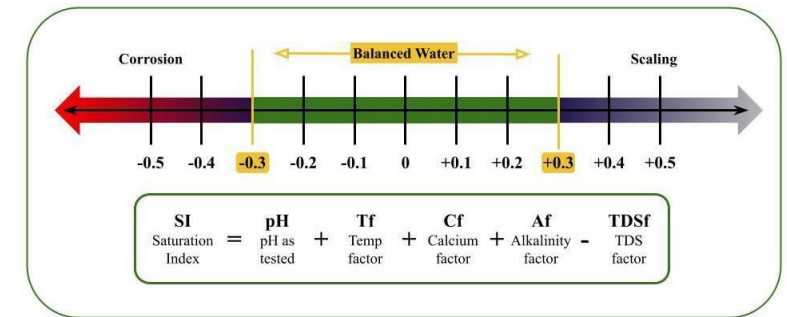
Υπολογισμός – Δείκτης κορεσμού

Δείκτης κορεσμού CaCO_3

1. Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση Ca^{2+} , χρησιμοποιώντας ογκομέτρηση με EDTA και δείκτη Calcon, σύμφωνα με τις οδηγίες της Ασκήσεως 3 (Προσδιορισμός Σκληρότητας).
2. Μετρούμε το pH του δείγματος.
3. Μετρούμε την θερμοκρασία του δείγματος.
4. Μετρούμε την αλκαλικότητα του δείγματος, όπως εξηγήθηκε ανωτέρω.
5. Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση των ολικών διαλελυμένων στερεών TDS.
6. Υπολογίζουμε την τιμή του δείκτη κορεσμού, όπως περιγράφηκε στο θεωρητικό μέρος.

$$SI = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_s - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log[\text{Alk}] + B$$



T, °C	pK ₂ - pK _s	TDS, mg/L	B
0	2,30	0	9,70
4	2,24	100	9,77
8	2,18	200	9,83
12	2,13	400	9,86
19	2,07	800	9,89
20	2,01	1000	9,90
25	1,93		
30	1,86		
40	1,71		
50	1,56		
60	1,41		
70	1,25		
80	1,20		