

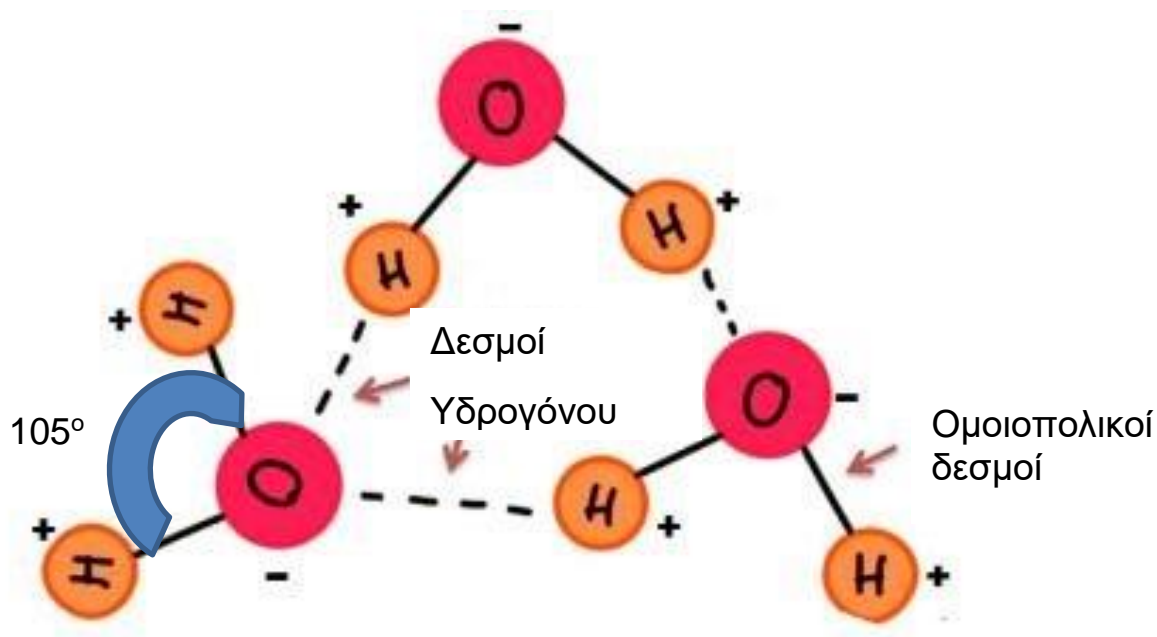
ΥΔΑΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Περιεχόμενο σημερινού μαθήματος:

1. Φυσικές ιδιότητες του νερού που το καθιστούν παγκόσμιο διαλύτη
2. Πως μετράμε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού
3. Χημικές ιδιότητες του νερού
4. Πως υπολογίζουμε πόσο στερεό μπορεί να διαλυθεί μέσα στο νερό
5. Πως υπολογίζουμε πόσο αέριο που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα μπορεί να διαλυθεί μέσα στο νερό
6. Πως υπολογίζουμε το pH σε όξινα ή αλκαλικά υδατικά διαλύματα
7. Πολλά παραδείγματα εφαρμογών

Φυσικές Ιδιότητες Νερού

Νερό – Ένα μόριο με ασυνήθιστες ιδιότητες

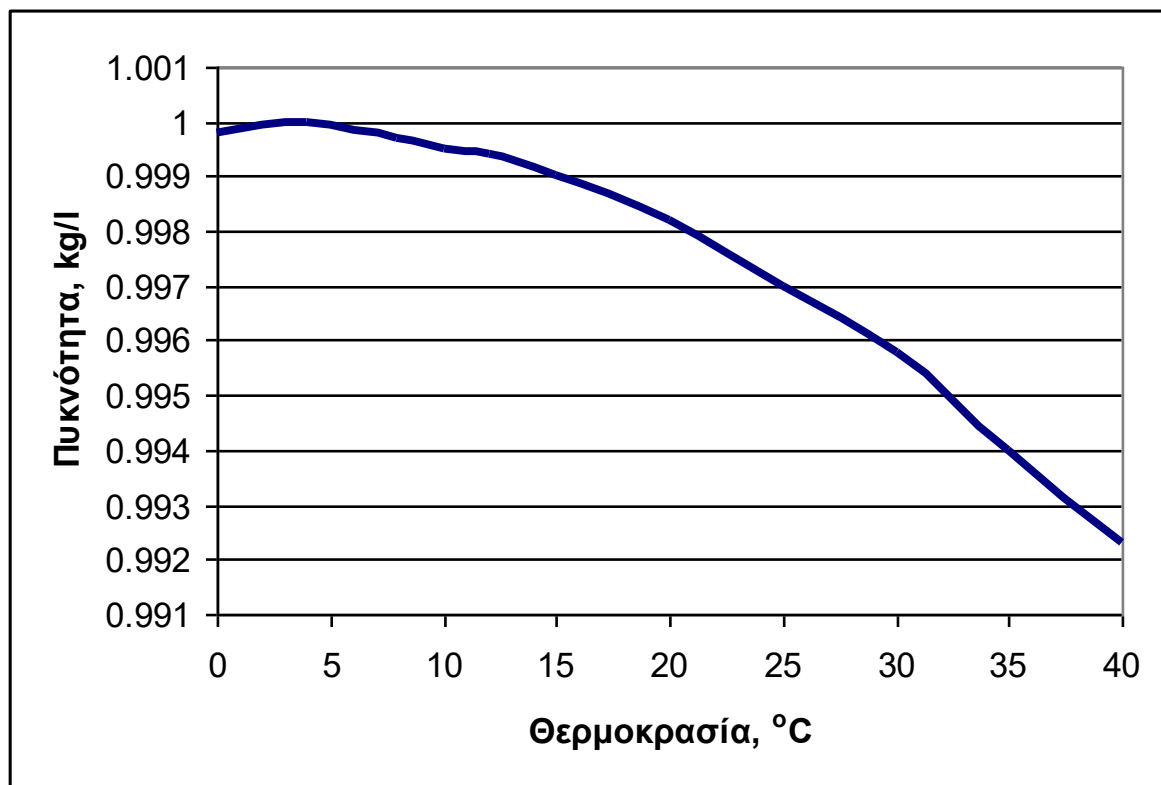


- Στο μόριο του νερού και τα δύο άτομα του υδρογόνου βρίσκονται από την απέναντι πλευρά του ατόμου του οξυγόνου με αποτέλεσμα το μόριο του νερού να έχει διπολικό χαρακτήρα.
- Τα δίπολα μόρια του νερού αναπτύσσουν δεσμούς μεταξύ των μορίων του νερού, γνωστούς ως δεσμούς υδρογόνου. Σε κανονικές θερμοκρασίες μέχρι και 100 μόρια νερού μπορεί να ενώνονται μεταξύ τους.
- Ως αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού, το νερό είναι υγρό ενώ κανονικά θα έπρεπε με βάση άλλες παρόμοιες ενώσεις (H₂S) να είναι αέριο.
- Η πολικότητα του νερού είναι σημαντικός παράγοντας στον καθορισμό των ιδιοτήτων του ως διαλύτης. Το νερό θεωρείται ένας παγκόσμιος διαλύτης. Αποσπά από τα πετρώματα ανιόντα και κατιόντα που έλκονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Τυπικά Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων νερού

| Παράμετροι mg/l | Θάλασσα | Βροχή | Επιφανειακό (γρανίτες- ασβεστόλιθοι) | Υπόγειο |
|--|--------------|-----------|--|------------|
| Ολικά διαλυτά Στερεά σε mg/l | 34500 | 20 | 34-165 | 434 |
| SiO ²⁺ | - | 0.8 | 9.5-1.2 | 10 |
| Fe ³⁺ | - | - | 0.07-0.02 | 0.09 |
| Ca ²⁺ | 400 | 0.65 | 4-36 | 92 |
| Mg ²⁺ | 1350 | 0.14 | 1.1-8.1 | 34 |
| Na ⁺ | 10500 | 0.56 | 2.6-9.5 | 8.2 |
| K ⁺ | 380 | 0.11 | 0.6-1.2 | 1.4 |
| HCO ₃ ⁻ | 142 | 7 | 18.3-119 | 339 |
| SO ₄ ⁻ | 2700 | 2.2 | 1.6-22 | 84 |
| Cl ⁻ | 19000 | 5 | 2-13 | 9.6 |
| NO ₃ ⁻ | - | 0.3 | 0.4-0.1 | 13 |
| Ολική σκληρότητα, mg/l CaCO ₃ | 6700 | 6 | 14.6-123 | 369 |
| pH | 8 | 5,6 | 6,5 – 8,5 | 6 – 8,5 |

➤ Πυκνότητα



- Το νερό περιέχει πολλά στερεά που ανάλογα με το μέγεθός τους διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Διαλυτά στερεά: $< 10^{-3} \mu\text{m}$

Κολλοειδή στερεά: $10^{-3} \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$

Αιωρούμενα στερεά: $> 1 \mu\text{m}$

Ιοί: $10^{-2} \mu\text{m} - 0.1 \mu\text{m}$

Βακτήρια: $0,5 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$

Άλγη: $1 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$

- Θολότητα: Η θολότητα στο νερό οφείλεται κυρίως στη παρουσία αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών που διαχέουν και απορροφούν φως.

Χημικές Ιδιότητες του νερού

pH: Το pH ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$



1) Στους 25°C: $10^{-14} \text{ M}^2 = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$

Στο καθαρό νερό ισχύει: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

Όξινο νερό: $\text{pH} < 7$

Ουδέτερο νερό: $\text{pH} = 7$

Αλκαλικό νερό: $\text{pH} > 7$

Τα περισσότερα φυσικά νερά έχουν $\text{pH} = 6 - 9$. Οι περισσότεροι υδρόβιοι οργανισμοί αναπτύσσονται σε pH μεταξύ 6.5 – 8.5.

Αποσταγμένο νερό: $\text{pH} = 7$

Θάλασσα: $\text{pH} = 8$

Βρόχινο νερό: $\text{pH} = 5.6$

Λεμονάδα: $\text{pH} = 3$

Συγκεντρωμένο Νιτρικό οξύ: $\text{pH} = 0$

2) Σύνολο αρνητικών φορτίων = Σύνολο θετικών φορτίων

Παράδειγμα 1°

Υπολογίστε το pH καθαρού νερού στους 10°C.

Δίνεται K_w 10°C = $2,9 \times 10^{-15} \text{ M}^2$

1) Από χημική ισορροπία $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 2.9 \times 10^{-15} \text{ M}^2$

2) Από ισοστάθμιση φορτίων ανιόντων και κατιόντων

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ καθώς πρέπει το νερό να μην έχει φορτίο

Άρα $[\text{H}^+]^2 = 2.9 \times 10^{-15} \text{ M}^2$

$[\text{H}^+] = 5.4 \times 10^{-8}$ άρα $\text{pH} = -\log [5.4 \times 10^{-8}] = 7.27$

Αγωγιμότητα: Η αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ενός υδατικού διαλύματος. Το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το υδατικό διάλυμα μεταφέρεται μέσω των ιόντων και κατά συνέπεια η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ανάλογη του συνόλου των ιόντων που είναι διαλυμένα σε αυτό. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι το αντίστροφο της αντίστασης στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος με μονάδες:

$$1/(\text{ohm} \times \text{cm}) \text{ ή } \text{ohm}^{-1}/\text{cm} \text{ ή } \text{mho}/\text{cm} \text{ ή } \text{S}(\text{Siemens}) /\text{cm}$$

| | Αγωγιμότητα (μS/cm) | TDS |
|------------------------|----------------------------|------------|
| Αποσταγμένο νερό | 0,1 – 4 | 0 |
| Νερό βροχής | 20 – 100 | 10 - 50 |
| Επιφανειακό γλυκό νερό | 100 – 1000 | 40 - 500 |
| Υπόγειο νερό | 400 – 1500 | 250 - 800 |
| Θάλασσα | 40000 | 34000 |

Σε κάθε υδατικό διάλυμα θα πρέπει το σύνολο των θετικών φορτίων να ισούται με το σύνολο των αρνητικών φορτίων.

Παράδειγμα 2°

Εξετάστε αν η χημική ανάλυση νερού είναι σωστή (δίνονται ΑΒ
Ca, Mg, Na, H, Cl, S, O = 40, 24, 23, 1, 35.5, 32, 16)

pH=8, $Ca^{+2}=65\text{mg/L}$ $Mg^{+2}=18,2\frac{\text{mg}}{\text{L}}$, $SiO_2=19\text{mg/L}$

$Na^+=76\text{ mg/L}$, $HCO_3^-=286,7\text{ mg/L}$ $SO_4^{-2} = 28\frac{\text{mg}}{\text{L}}$,
 $Cl^-=98\frac{\text{mg}}{\text{L}}$

Με βάση την ουδετερότητα των φορτίων θα πρέπει
 Σ θετικών φορτίων = Σ αρνητικών φορτίων

| | Φορτίο ιόντος | mmole/L |
|------------------------------|---------------|-----------------------------|
| $Ca^{+2} = 65\text{ mg/L}$ | +2 | $65/40 = 1,625$ |
| $Mg^{+2} = 18,2\text{ mg/l}$ | +2 | $18,2/24,3 = 0,748$ |
| $Na^+ = 76\text{ mg/l}$ | +1 | $76/23 = 3,3$ |
| $[H^+]$ | | $10^{-8} \approx \emptyset$ |

Συνολικά θετικά φορτία= $1,625 \times 2 + 0,748 \times 2 + 3,3 \times 1 = 8,04$ θετικά φορτία/L

| | Φορτίο ιόντος | mmole/L |
|---|---------------|------------------|
| $Cl^- = 98\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | -1 | $98/35.5 = 2,76$ |
| $SO_4^{-2} = 28\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | -2 | $28/96 = 0,29$ |
| $HCO_3^- = 286,7\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | -1 | $286,7/61 = 4,7$ |
| OH^- | -1 | 10^{-6} |

Συνολικά αρνητικών φορτίων = $2,76 \times 1 + 0,29 \times 2 + 4,7 \times 1 + 10^{-6} = 8,04$
αρνητικά φορτία/L. **Άρα η ανάλυση ΟΚ**

Σκληρότητα: Η περιεκτικότητα του νερού σε δισθενή μεταλλικά ιόντα κυρίως ασβεστίου (Ca^{++}) και μαγνησίου (Mg^{++})

$$\text{Σκληρότητα σε mg/l CaCO}_3 = \text{mmol/l of M}^{+2} \times 100 \text{ mg CaCO}_3/\text{mmol}$$

Μαλακά νερά = 0 - 50 mg/l CaCO_3

Σχετικά σκληρά νερά = 50 - 150 mg/l CaCO_3

Σκληρά νερά = 150 - 300 mg/l CaCO_3

Πολύ Σκληρά νερά = > 300 mg/l CaCO_3

Παράδειγμα 3°

Υπολογισμός σκληρότητας

Δείγμα νερού περιέχει $[Ca^{+2}] = 92 \text{ mg/l}$ και $[Mg^{+2}] = 34 \text{ mg/l}$. Ποια είναι η σκληρότητα του νερού σε mg/l CaCO_3 ;

$\text{Σκληρότητα} = [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] = \text{mmol} ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) \times 100 \text{ mg/mmol CaCO}_3$

$1 \text{ mol Ca} = AB_{Ca} = 40 \text{ g}$

$1 \text{ mol Mg} = AB_{Mg} = 24,3 \text{ g}$

Άρα $\text{mmol } [Ca^{+2}] = 92/40 = 2,3 \text{ mM}$

$\text{mmol } [Mg^{+2}] = 34/24,3 = 1,4 \text{ mM}$

Άρα συνολική σκληρότητα ως mg/l CaCO_3

$\text{CaCO}_3 = 3,7 \text{ mmol} \times 100 \text{ mg CaCO}_3 / \text{mmol} = 370 \text{ mg/l CaCO}_3$.

Παράδειγμα 4°

Υπολογίστε την σκληρότητα του διαλύματος σε mg/l CaCO_3 που περιέχει 1% σε CaSO_4 κ.β. σε υδατικό διάλυμα με πυκνότητα 1 kg/L.

α) Συγκέντρωση 1% σε CaSO_4 κ.β. = 10000 mg/kg υδατικού διαλύματος = 10000 mg/L υδατικού διαλύματος

$$\text{MB } \text{CaSO}_4 = 136 \text{ g}$$

β) Μοριακή συγκέντρωση 1% σε CaSO_4 κ.β. = 10000 mg/136000 mg/mol/l = 0,07 M

$$\text{mol } \text{Ca}^{+2} = 0,07 \text{ M}$$

$$\text{mol } \text{Mg}^{+2} = 0 \text{ M}$$

Άρα συνολική σκληρότητα ως mg/l CaCO_3

$$\text{CaCO}_3 = 0,07 \text{ mol/l} \times 100 \text{ g } \text{CaCO}_3 / \text{mol} = 7 \text{ g/l}$$

$$\text{CaCO}_3 = 7000 \text{ mg/l } \text{CaCO}_3.$$

Αλκαλικότητα: Αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα. Αντίστοιχα οξύτητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει βάσεις. Στη περίπτωση νερού που περιέχει μόνο διαλυμένο CO₂ οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που επηρεάζουν την ολική αλκαλικότητα του νερού είναι οι ακόλουθες:

Υδροξυλιόν [OH⁻]

Ανθρακική ρίζα [CO₃⁻²]

Όξινη ανθρακική ρίζα [HCO₃⁻]

Πρωτόνια [H⁺]

Σε αυτή τη περίπτωση η ολική αλκαλικότητα του νερού σε ισοδύναμα/l (eq/l) δίνεται ως ακολούθως:

$$[Alk] = [OH^-] + 2 [CO_3^{-2}] + [HCO_3^-] - [H^+]$$

όπου [OH⁻], [CO₃⁻²], [HCO₃⁻], [H⁺] σε mol/l και

1 ισοδύναμο αλκαλικότητας (eq/L) δέχεται 1 mol H⁺

Συχνά η αλκαλικότητα εκφράζεται και σε mg/l CaCO₃ όπου 1 eq/L αλκαλικότητας ισοδυναμεί με 50 g/L CaCO₃

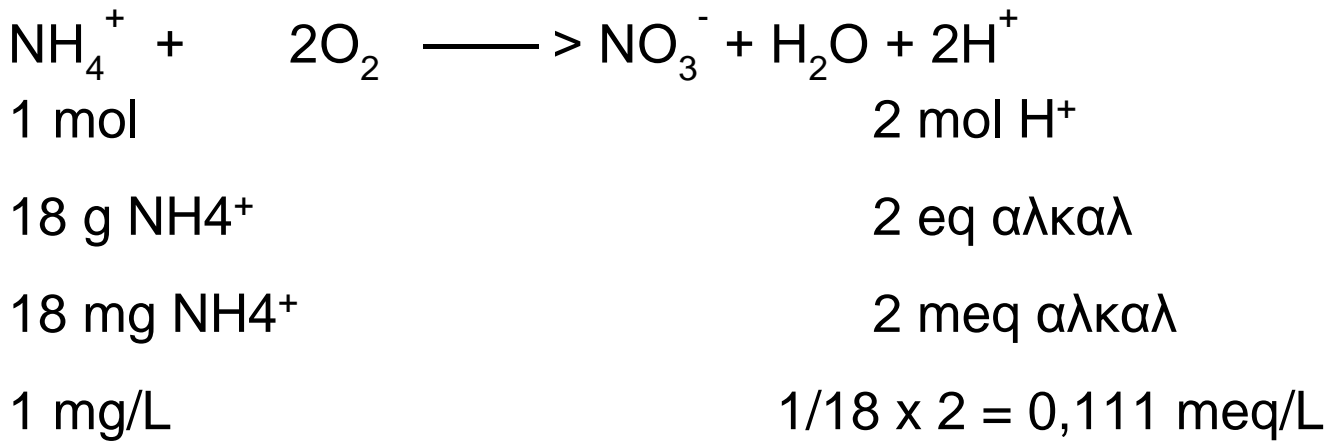
Αντίστοιχα με την αλκαλικότητα ορίζεται η ολική οξύτητα σε ισοδύναμα/l (eq/l) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$[Ολική\ οξύτητα] = [H^+] + [HCO_3^-] + 2 [H_2CO_3^*] - [OH^-]$$

Όπου: [OH⁻], [H₂CO₃*], [HCO₃⁻], [H⁺] σε mol/L

Παράδειγμα 5°

Υπολογίστε την μεταβολή της αλκαλικότητας σε meq/l και mg/l CaCO₃ κατά την νιτροποίηση 1 mg/L NH₄⁺



Άρα η αλκαλικότητα που καταναλώνεται σε mg/l CaCO₃ κατά την νιτροποίηση ισούται:

$$0,111 \text{ meq/L} \times 50 \text{ mg CaCO}_3/\text{meq αλκαλ} = 5,6 \text{ mg/L CaCO}_3$$

Διαλυτότητα στερεών: Τόσο στερεά όσο και αέρια έχουν την τάση να διαλύονται μέσα στο νερό. Στη περίπτωση που ένα στερεό A_zB_y διαλύεται στο νερό τότε η εξίσωση ισορροπίας του στερεού A_zB_y με τα ιόντα A^{+y} και B^{-z} δίνεται από την ακόλουθη σχέση:



Στη περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων η συγκέντρωση των ιόντων μπορεί να υπολογισθεί με βάση το γινόμενο διαλυτότητας που δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$K_{sp} = [A^{+y}]^z \times [B^{-z}]^y$$

Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} τόσο πιο διαλυτό είναι το στερεό στο νερό.

Συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρεται η σταθερά pK_{sp} που υπολογίζεται κατά αντιστοιχία του pH ως ακολούθως:

$$pK_{sp} = -\log K_{sp}$$

Επίσης η διαλυτότητα ενός στερεού ορίζεται ως $[S]$:

$[S] = \text{mol/L}$ του στερεού που διαλύονται στο νερό

Παράδειγμα 6°

Κατά την επεξεργασία για την παραγωγή πόσιμου νερού χρησιμοποιείται συχνά υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Το όριο του αργιλίου στο πόσιμο νερό είναι $200 \mu\text{g/L}$. Εκτιμήστε αν αυτή η πρακτική δημιουργεί πρόβλημα στην δημόσια υγεία. Υπολογίστε τη συγκέντρωση του αργιλίου $[\text{Al}^{+3}]$ σε νερό που υπόκειται σε επεξεργασία με προσθήκη υδροξειδίου του αργιλίου $\text{Al}(\text{OH})_3$ και έχει $\text{pH} = 7$. Δίνεται $K_{\text{SP}} \text{Al}(\text{OH})_3 = 10^{-32}$



$$K_{\text{SP}} \text{Al}(\text{OH})_3 = 10^{-32} = [\text{Al}^{+3}] \times [\text{OH}^-]^3$$

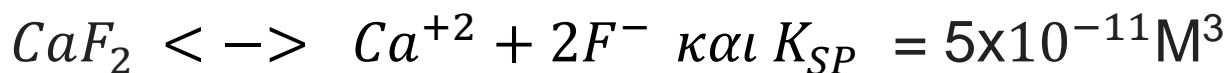
$$\text{Άρα } [\text{Al}^{+3}] = 10^{-32} / [10^{-7}]^3 = 10^{-11} \text{ mole/l}$$

$$\begin{aligned} \text{Άρα } [\text{Al}^{+3}] &= 10^{-11} \times \text{AB}_{\text{Al}} = 10^{-11} \text{ mole/l} \times 27000 \text{ mg/mole} = \\ &= 27 \times 10^{-8} \text{ mg/l} = 27 \times 10^{-5} \mu\text{g/l} \text{ άρα δεν υπάρχει} \\ &\text{πρόβλημα} \end{aligned}$$

Πως αλλάζει η επικινδυνότητα αν έχουμε όξινο διάλυμα ($\text{pH} = 4$);

Παράδειγμα 7°

Υπολογίστε την διαλυτότητα του CaF_2 σε $\frac{mg}{L}$. Δίνεται



ΛΥΣΗ

Έστω S η διαλυτότητα τότε για

$$[Ca^{+2}][F^{-}]^2 = 5 \times 10^{-11} M^3$$

Έχουμε $[Ca^{+2}] = S, [F^{-}] = 2S$

$$\text{Άρα } [S] \cdot [2S]^2 = 5 \times 10^{-11} M^3$$

$$\text{Άρα } [S] = 2,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{L}$$

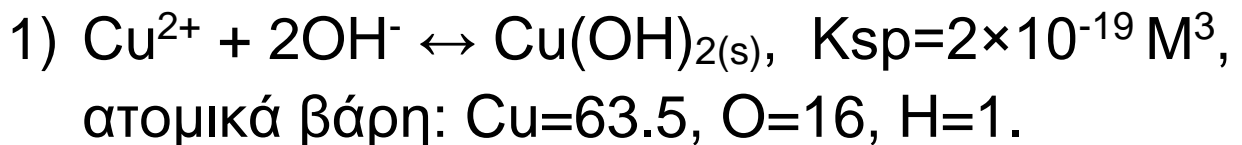
$$MB \text{ } CaF_2 = 40 + 2 \times 19 = 78 \text{ gr}$$

$$\text{Διαλυτότητα } CaF_2 = 2,32 \times 10^{-4} \frac{\text{moles}}{L} \cdot 78000 \frac{\text{mg}}{\text{mole}} = 18,1 \frac{\text{mg}}{L}$$

Παράδειγμα 8°

Σε δεξαμενή πόσιμου νερού από ατύχημα βυθίζεται στον πυθμένα της δεξαμενής 1 kg στερεού υδροξειδίου του χαλκού ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)_(s).

I. Υπολογίστε τη διαλυμένη συγκέντρωση του χαλκού στο νερό σε ουδέτερο pH και εκτιμήστε αν το νερό είναι ακατάλληλο για πόση. Πως μεταβάλλεται η επικινδυνότητα αν το pH ελαττωθεί. Δίνονται:



2) Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση διαλυμένου χαλκού στο πόσιμο νερό = 2 mg/L

II. Τι θα αλλάξει ως προς την επικινδυνότητα του νερού της δεξαμενής στις ακόλουθες περιπτώσεις:

a) Λόγω του ατυχήματος, το pH του νερού της δεξαμενής μειώνεται σε pH = 6 και

b) Στον πυθμένα της δεξαμενής καταλήγουν 10 kg στερεού υδροξειδίου του χαλκού και το pH παραμένει ουδέτερο.

ΛΥΣΗ

I) Υπολογισμός διαλυμένης συγκέντρωσης χαλκού για $pH = 7$

$$K_{SP} \text{ Cu(OH)}_{2(s)} = 2 \times 10^{-19} \text{ M}^3 = [\text{Cu}^{+2}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{Άρα } [\text{Cu}^{+2}] = 2 \times 10^{-19} / [10^{-7}]^2 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{Άρα } [\text{Cu}^{+2}] = 2 \times 10^{-5} \times AB_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-5} \times 63500 \text{ mg/mole} = 1,27 \text{ mg/l} \text{ άρα παραμένει κάτω από το όριο}$$

II) Υπολογισμός νέας διαλυμένης συγκέντρωσης χαλκού για $pH = 6$

$$[\text{Cu}^{+2}] = 2 \times 10^{-19} / [10^{-8}]^2 = 2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\text{Άρα } [\text{Cu}^{+2}] = 2 \times 10^{-3} \times AB_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-3} \times 63500 \text{ mg/mole} = 127 \text{ mg/l}$$

Η προσθήκη περισσότερου ιζήματος υδροξειδίου του χαλκού δεν αλλάζει την διαλυτότητα, άρα η διαλυμένη συγκέντρωση του χαλκού παραμένει ίδια.

Διαλυτότητα αερίων: Όπως και τα στερεά έτσι και τα αέρια έχουν την τάση να διαλύονται κατά ένα ποσοστό μέσα στο νερό. Για παράδειγμα η αμμωνία είναι πολύ διαλυτή στο νερό ενώ το οξυγόνο πολύ λίγο. Η διαλυτότητα των αερίων στο νερό περιγράφεται ικανοποιητικά από το νόμο του Henry που δίνεται κατωτέρω:

«Η διαλυτότητα ενός αερίου στο νερό είναι για ορισμένη θερμοκρασία ανάλογη της μερικής πίεσης του αερίου στην ατμόσφαιρα».

Σε αλγεβρική μορφή ο νόμος του Henry εκφράζεται:

$$P(\text{αερ}) = K_H \times X_{\text{αερίου}} \text{ ή}$$

$$X_{\text{αερίου}} = P(\text{αερ})/K_H$$

Όπου:

K_H = σταθερά του νόμου του Henry

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

$X_{\text{αερίου}}$ = μοριακό κλάσμα του αερίου στο νερό =

$$= \frac{\text{mole X/l}}{\text{mole/l X} + \text{mole/l H}_2\text{O}}$$

Σε αραιά υδατικά διαλύματα =

$$X_{\text{αερίου}} = \frac{\text{mole X/l}}{\text{mol/l H}_2\text{O}}$$

Η διαλυτή συγκέντρωση ενός αερίου στο νερό εξαρτάται από την θερμοκρασία, τη μερική πίεση του αερίου στην ατμόσφαιρα, τη διαλυτότητα του αερίου στο νερό και το σύνολο των ιόντων που είναι διαλυμένα στο νερό. Αυξανομένης της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των ιόντων στο νερό η διαλυτότητα του αερίου μειώνεται.

Τιμές της σταθεράς Henry ($K_H \times 10^4$, atm)

| Θερμοκρασία, °C | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ S |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 0 | 5.29 | 2.55 | 0.073 | 0.027 |
| 10 | 6.68 | 3.27 | 0.104 | 0.037 |
| 20 | 8.04 | 4.01 | 0.142 | 0.048 |

Παράδειγμα 9ο Νόμος του Henry για αέρια στο νερό
Υπολογίστε τη συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου
στο νερό (C_{SO_2}) στους 10°C και 20°C και
ατμοσφαιρική πίεση ίση με 1 atm .

$$\text{Νόμος του Henry: } P_{O_2} = K_H \times X_{O_2}$$

Όπου:

K_H = σταθερά του νόμου του Henry για το οξυγόνο

$$T = 20^\circ\text{C} \quad K_H = 4,01 \times 10^4 \text{ atm}$$

$$T = 10^\circ\text{C} \quad , \quad K_H (10^\circ\text{C}) = 3,27 \times 10^4 \text{ atm}$$

$X_{O_2} = \text{mole } O_2 / [\text{moles } H_2O] = \text{μοριακό κλάσμα του}$
οξυγόνου στο νερό επειδή είναι αραιό διάλυμα

$P_{O_2} = \text{μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα}$

ΛΥΣΗ

Η μερική πίεση του O_2 στον αέρα είναι ανάλογη της
περιεκτικότητας του αέρα σε O_2

$$O_2 \text{ στον αέρα} = 21\% \quad P_{O_2} = 0,21 \times 1 \text{ atm} = 0,21 \text{ atm.}$$

$$T = 10^\circ\text{C} \quad , \quad K_H (10^\circ\text{C}) = 3,27 \times 10^4 \text{ atm}$$

$$\text{Άρα } X_{O_2} (10^\circ\text{C}) = 0,21 \text{ atm} / (3,27 \times 10^4 \text{ atm}) = 6,4 \times 10^{-6}$$

Σε 1 λίτρο νερού περιέχονται τα ακόλουθα mole $H_2O =$
 $1000 \text{ gr} / 18 \text{ gr/mol} = 55,6 \text{ mol } H_2O/L$

$$\text{Άρα } 6,4 \times 10^{-6} = \frac{\text{mol O}_2/\text{L}}{\text{mol/L H}_2\text{O}}$$

Καθώς θεωρούμε ότι είναι αραιό υδατικό διάλυμα

$$\text{mol O}_2/\text{L} = 6,4 \times 10^{-6} \times 55,6 \text{ mol/L} = 3,56 \times 10^{-4} \text{ mol/L O}_2$$

$$\text{Άρα O}_2 \text{ στο νερό} = 3,56 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } C_{\text{SO}_2} (10^\circ\text{C}) = 3,56 \times 10^{-4} \text{ M} \times 32000 \text{ mg O}_2/\text{mole} = 11,4 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

$$\text{Αντίστοιχα στους } 20^\circ\text{C } K_H = 4,01 \times 10^4 \text{ atm}$$

$$\text{Άρα } X_{\text{O}_2} (20^\circ\text{C}) = 0,21 / (4,01 \times 10^4) = 5,2 \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned} \text{Άρα συγκέντρωση κορεσμού O}_2 \text{ στο νερό } X_{\text{O}_2} (20^\circ\text{C}) &= \\ &= 5,2 \times 10^{-6} \times 55,6 \text{ mol/L} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

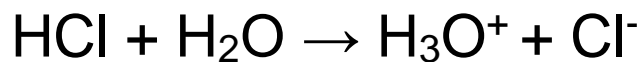
$$\begin{aligned} \text{Άρα } C_{\text{SO}_2} (20^\circ\text{C}) &= 2,9 \times 10^{-4} \text{ M} \times 32000 \text{ mg O}_2/\text{mole} = \\ &= 9,3 \text{ mg O}_2 / \text{l} \end{aligned}$$

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ

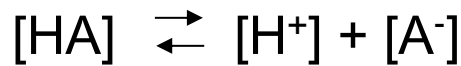
- Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης H^+ . Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης OH^- .
- Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια και βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Ισχυρά οξέα

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά.



Ασθενή οξέα



Η σταθερά ισορροπίας $K_A = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

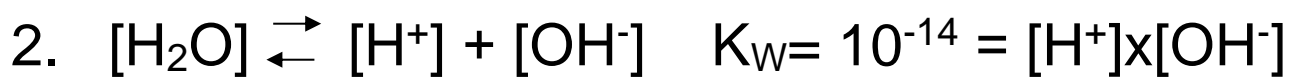
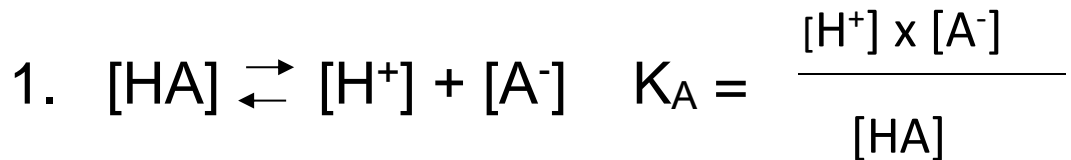
Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_A τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ, άρα ιοντίζεται περισσότερο στο νερό. Συνήθως κατά αντιστοιχία με το pH ορίζουμε την pK_A ως ακολούθως:

$$pK_A = -\log [K_A]$$

Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του pK_A τόσο πιο ασθενές είναι ένα οξύ και έχει την τάση να βρίσκεται στο νερό με τη μορφή $[\text{HA}]$. Γενικά, οξέα με τιμές της σταθεράς pK_A μικρότερες του 1, θεωρούνται ισχυρά οξέα.

| Οξύ | pK_A |
|--|-----------------------|
| Υδροχλωρικό οξύ | - 3 |
| Θειϊκό οξύ | - 3 |
| Νιτρικό οξύ | -1 |
| Φωσφορικό οξύ | 2,1 |
| Οξικό οξύ | 4,7 |
| Προπιονικό οξύ | 4,9 |
| Υδρόθειο (H ₂ S) | 7,1 |
| Αμμώνιο (NH ₄) | 9,2 |
| Δυσόξινη φωσφορική ρίζα (H ₂ PO ₄ ⁻¹) | 7,2 |
| Όξινο φωσφορική ρίζα (HPO ₄ ⁻²) | 12,3 |

Για να βρούμε την τιμή του pH ενός υδατικού διαλύματος οξέος **[HA]** και των ιόντων που βρίσκονται στο νερό (**[H⁺]**, **[OH⁻]**, **[HA]**, **[A⁻]**) χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:



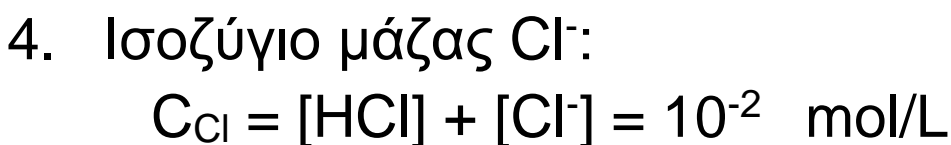
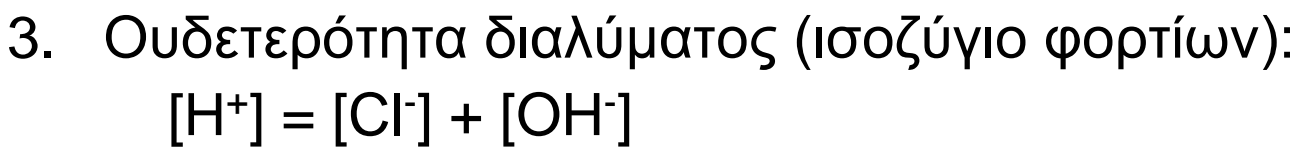
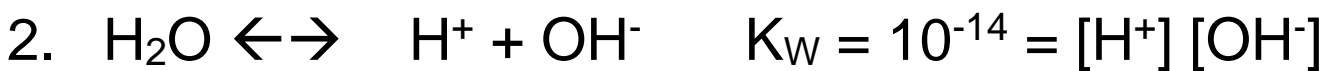
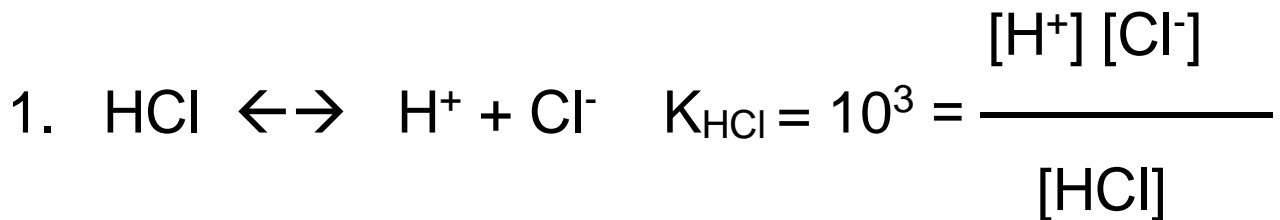
3. Ουδετερότητα διαλύματος δηλ. συνολικά φορτία μηδέν: $\text{ [H}^+ \text{]} = \text{ [OH}^- \text{]} + \text{ [A}^- \text{]}$

4. Ισοζύγιο μάζας: ολική συγκέντρωση ουσίας A με την μορφή του οξέος ή της ρίζας (C_A) ισούται με:

$$C_A = \text{ [HA] } + \text{ [A}^- \text{]}$$

Παράδειγμα 10^ο: Ισχυρό οξύ

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



Για να λύσουμε το ανωτέρω σύστημα των εξισώσεων κάνουμε την υπόθεση ότι, καθώς το υδροχλωρικό οξύ είναι ένα ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση των χλωριόντων είναι σημαντικά μεγαλύτερη της συγκέντρωσης του υδροξυλίου δηλαδή:

$$[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

Άρα από τη 3^η σχέση προκύπτει ότι $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$

Επίσης λαμβάνοντας υπόψη ότι το HCl είναι ένα ισχυρό οξύ θεωρούμε ότι $[\text{Cl}^-] \gg [\text{HCl}]$

Από την 4^η σχέση προκύπτει $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

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

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

Έλεγχος υποθέσεων

- 1) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[Cl^-] \gg [OH^-]$

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

- 2) Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[HCl] \ll [Cl^-] = 10^{-2}$

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

Γενικά παρατηρούμε ότι στη περίπτωση των ισχυρών οξέων το pH **εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του οξέος που προσθέτουμε** και όχι από την σταθερά διάστασης του οξέος.

Παράδειγμα 11° - Ισχυρή βάση

Έστω ότι προσθέτουμε στο νερό 10^{-4} M NaOH. Η διάσπαση του NaOH είναι πλήρης. Ποιες οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών

1. Χημική ισορροπία

NaOH: πλήρης διάσπαση $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Νερό: $[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

2. Ισοζύγιο μάζας C_T , $\text{Na} = 10^{-4} = [\text{Na}^+]$

3. Ισοζύγιο φορτίων: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

Υποθέτουμε $\text{Na}^+ \gg \text{H}^+ \Rightarrow [\text{Na}^+] = 10^{-4} = [\text{OH}^-]$

Από νερό $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[10^{-4}]} = 10^{-10} \ll \text{Na}^+$

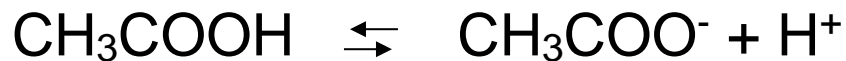
άρα OK η υπόθεση

Άρα $\text{pH} = 10$, $\text{pOH} = 4$, $[\text{Na}^+] = 10^{-4}$

Παράδειγμα 12° Ασθενές οξύ

Υπολογίστε το pH και τα άλλα είδη που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει 10^{-2} οξικού οξέος (CH_3COOH).

1. Ισορροπία οξικού οξέος:



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

2. Ισορροπία νερού:

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

3. Ισοζύγιο μάζας οξικού οξέος

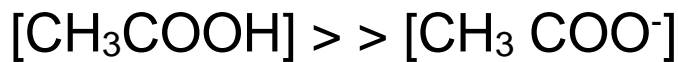
$$C_{\text{TCH}_3\text{COO}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

4. Ισοζύγιο φορτίων:

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

Παραδοχές

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



Άρα από την 3^η σχέση έχουμε $\text{CH}_3\text{COOH} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$

2^η Παραδοχή: Θεωρούμε ότι αφού προσθέτουμε κάποιο οξύ στο νερό:



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

Αντικαθιστώντας στην 1^η σχέση έχουμε:

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

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

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

Από την 2^η σχέση προκύπτει:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3.35}} = 10^{-10.65}$$

Έλεγχος παραδοχών (οι διαφορές δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 5%)

1) $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-2} - 4.47 \times 10^{-4} = 9.6 \times 10^{-3} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$
άρα αρχική παραδοχή σωστή

2) $[\text{H}^+] = 4.47 \times 10^{-4} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{OH}^-] = 10^{-10.65}$
άρα αρχική παραδοχή σωστή (η διαφορά είναι πολύ κάτω από 5%)

Βλέπουμε ότι στη περίπτωση των ασθενών οξέων το τελικό pH εξαρτάται τόσο από την ποσότητα του οξέος όσο και από την σταθερά διάσπασής του.

Σε ασθενή οξέα (ή ασθενείς βάσεις), ανάλογα με τη τιμή του pH και της pK_A σε διαλύματα που περιέχουν το οξύ διαλυμένο στο νερό μπορούμε να υπολογίσουμε την κατανομή μεταξύ του οξέος [HA] και της ρίζας αυτού $[A^-]$ με βάση την τιμή της σταθεράς pK_A και του pH. Για παράδειγμα για το οξικό οξύ:



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

$$\checkmark \text{ Για } \text{pH} = \text{p}K_{\text{HAc}} = 4.7 \quad K_{\text{HAc}} = 10^{-4.7} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

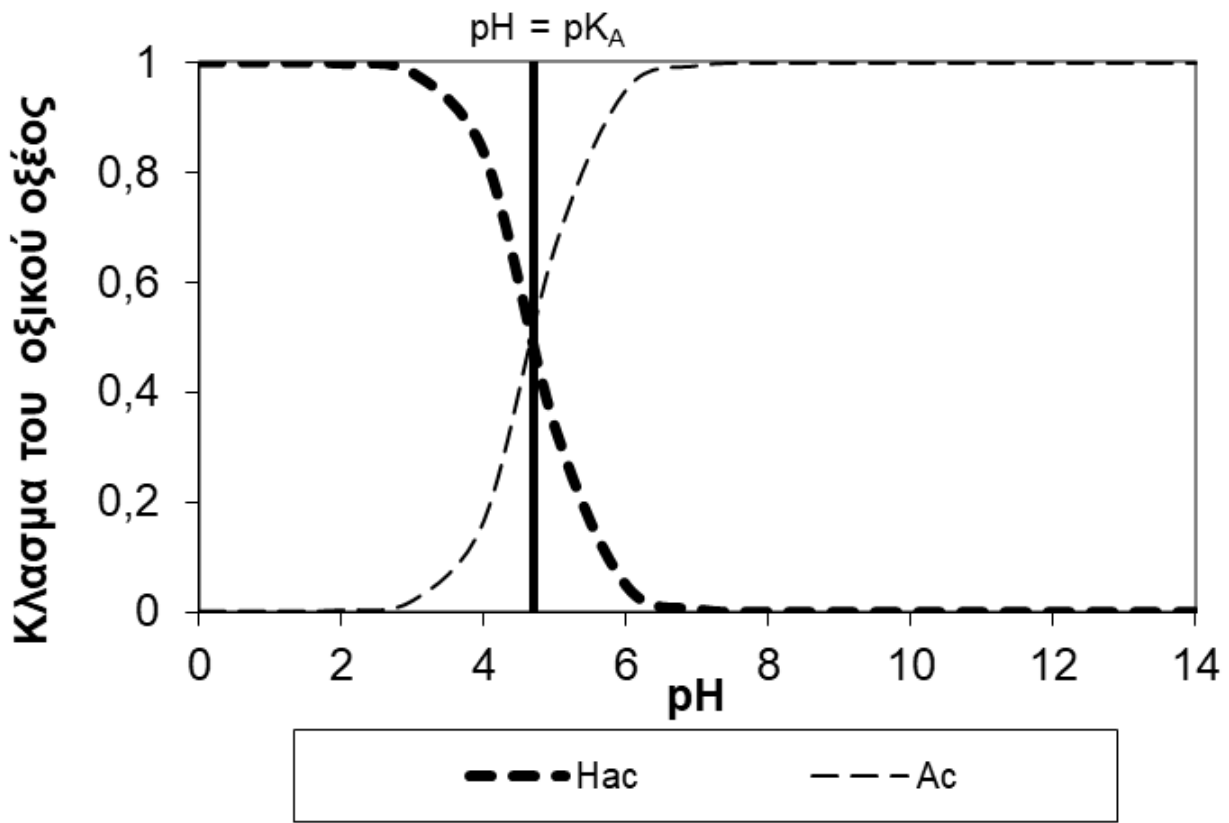
$$[\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = 1 \text{ άρα } [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$$

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

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

$$\checkmark \text{ Για } \text{pH} \ll \text{p}K_A \ll 4,7 \quad K_{\text{HAc}} / [\text{H}^+] \ll 1$$

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



Παράδειγμα 13° : Ασθενές οξύ, Ασθενής βάση

Το αμμωνιακό άζωτο είναι ασθενής βάση ή ασθενές οξύ ανάλογα με την ιονισμένη ή μη ιονισμένη μορφή που έχει:

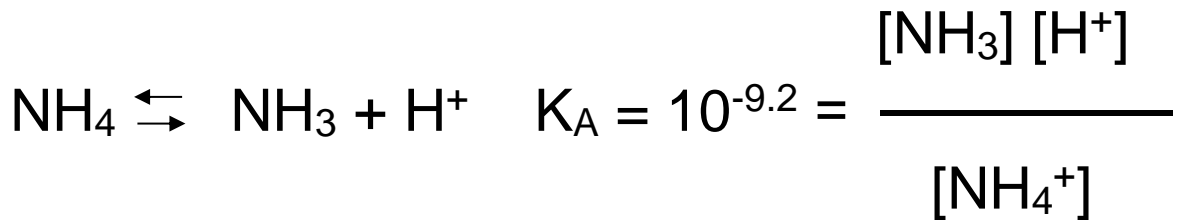
NH_4^+ : ασθενές οξύ

NH_3 : ασθενής βάση

Η αμμωνία NH_3 είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς και το όριο που θέτει η περιβαλλοντική νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα γλυκά νερά είναι περίπου 0.02 mg/l ως N. Βρείτε τα είδη του αμμωνιακού αζώτου στη περίπτωση που η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου $\text{NH}_4\text{-N}$ σε μια λίμνη είναι 0.2 mg/l στις περιπτώσεις που το pH είναι 7.2 και 9.2, αντίστοιχα. Δίνεται σταθερά διάσπασης αμμωνιακού ιόντος $K_A = 10^{-9.2}$

ΛΥΣΗ

1. Ισορροπία οξέος



2. Ισορροπία νερού

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

3. Ισοζύγιο ολικού αμμωνιακού αζώτου

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_4\text{-N}} &= 0.2 \text{ mg/l} = 0.2 \text{ mg/l} / 14000 \text{ mg/mol} = \\ &= 0.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \end{aligned}$$

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

$$\text{Άρα } [\text{NH}_4^+] + 10^{-2} \times [\text{NH}_4^+] = 0.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.1386 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3\text{-N}] = 0.1386 \times 10^{-6} \text{ moles/l} =$$

$$= 0.1386 \times 10^{-6} \text{ moles/l} \times 14000 \text{ mg/mole} = 0.002 \text{ mg/l}$$

άρα είμαστε κάτω από το όριο.

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

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0.07 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$\text{Άρα } [\text{NH}_3\text{-N}] = 0.07 \times 10^{-4} \text{ moles/l} \times 14000 \text{ mg/mole} = 0.098 \text{ mg/l.}$$

Συνεπώς λόγω της διάσπασης του αμμωνιακού αζώτου η παρουσία του μη ιονισμένου τμήματος του αμμωνιακού αζώτου αυξάνει με την αύξηση του pH. Στη δεύτερη περίπτωση που το pH είναι αυξημένο (pH = 9.2) η λίμνη αντιμετωπίζει πρόβλημα τοξικότητας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της αμμωνίας.