

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΑΝΙΗΛ Σ. ΜΑΜΑΗΣ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ, 2022

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|--|----|
| 1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ | 3 |
| 2. ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ | 7 |
| 3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ | 9 |
| 4. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ | 16 |
| 5. ΙΣΧΥΡΑ & ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ..... | 21 |
| 6. ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ | 29 |
| 7. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ | 39 |

1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το νερό όπως και ο αέρας περιέχουν συνήθως πολλές προσμίξεις που ανάλογα με το είδος τους και τη συγκέντρωσή τους επηρεάζουν θετικά ή αρνητικά την ποιότητα του νερού. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ουσιών που βρίσκονται στο νερό αλλά και σε άλλα υγρά ή και στον αέρα χρησιμοποιούμε συνηθέστερα τις ακόλουθες μεθόδους:

1. Συγκέντρωση μάζας (C_1)

$$C_1 = \frac{\text{μάζα ουσίας } C}{\text{ογκος διαλυματος}}$$

$$1 \text{ mg/l} = 1 \text{ gr/m}^3 = 10^{-3} \text{ kg/m}^3$$

2. Ποσοστό μάζας (C_2)

$$(C_2) = \frac{\text{μάζα ουσίας } C}{\text{μάζα διαλυματος}}$$

$$C_2 \text{ σε ppm (εκατομμυριοστά)} = \frac{\text{μάζα ουσίας } C \text{ σε mg}}{\text{μάζα διαλυματος σε kg}}$$

$$C_2 (\%) = \frac{\text{μάζα ουσίας } C \text{ σε gr}}{\text{μάζα διαλυματος σε gr}} \times 100$$

σε περιπτώσεις όπως το νερό όπου πυκνότητα = 1 kg/l
1 ppm = 1 mg/l δηλ. C_1 (mg/l) = C_2 (ppm)

3. Μοριακή Συγκέντρωση

Molarity (mole/l) = moles ουσίας / l διαλύματος

(1 mole = μοριακό βάρος ουσίας σε gr πχ 1 mole O_2 = 32 gr)

Molality (mole/kg) = moles ουσίας/ kg διαλύματος

4. Κανονικότητα (Normality)

$$\text{Κανονικότητα} = \frac{\text{μαζα ουσιας}}{\text{Ι διαλυματος} \cdot \text{ισοδυναμο βαρος}}$$

- ✓ Για ιόντα (Σ κατιόντων = Σ ανιόντων)

$$\text{Ισοδύναμο βάρος} = \text{MB} / \text{φορτίο ιόντος}$$

- ✓ Για οξέα – βάσεις

$$\text{Ισοδύναμο βάρος} = \text{MB} / \eta$$

(όπου η ο αριθμός των H^+ ή OH^- που αντιδρούν)

- ✓ Για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

$$\text{Ισοδύναμο βάρος} = \text{MB} / \eta$$

(όπου η ο αριθμός των e^- που μεταφέρονται)

Παράδειγμα 1^ο

Νερό περιέχει 1% θειικό ασβέστιο (CaSO_4) κ.β. Εκφράσατε τη συγκέντρωση του CaSO_4 σε όρους mg/l και σε εκατομμυριστά (parts per million (ppm)) Πόσο ασβέστιο (Ca^{+2}) σε mg/l περιέχεται στο υδατικό διάλυμα. Δίνεται πυκνότητα διαλύματος, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=1$ kg/l.

$$1\% \text{ CaSO}_4 \text{ κ.β.} = \frac{10 \text{ gr CaSO}_4}{1000 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr}}{1 \text{ H}_2\text{O}} = 1000 \text{ mg/l}$$

$$1\% \text{ CaSO}_4 \text{ κ.β.} = \frac{1 \text{ gr CaSO}_4}{100 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 10000}{100 \times 10000} = 10.000 \text{ ppm}$$

Για να υπολογισθεί η συγκέντρωση του ασβεστίου στο νερό υπολογίζεται πρώτα το μοριακό βάρος (MB) του CaSO_4 :

$$\text{MB}_{\text{CaSO}_4} = 40 + 32 + 4 \times 16 = 136 \text{ gr}$$

$$\text{Άρα Ca}^{+2} \text{ (mg/l)} = 10000 \text{ mg/l} \times (40/136) = 2941 \text{ mg/l}$$

Πώς αλλάζει η τιμή της συγκέντρωσης του CaSO_4 σε όρους mg/l και σε εκατομμυριστά (ppm) αν η πυκνότητα του διαλύματος ισούται με 1,03 kg/l;

- Η συγκέντρωση σε όρους ppm παραμένει ίδια

$$\bullet \quad 1\% \text{ CaSO}_4 = \frac{10 \text{ gr CaSO}_4}{1000 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr}}{1000/1,03\text{l}} = 10.300 \text{ mg/l H}_2\text{O}$$

Παράδειγμα 2°

Υπολογίστε την μοριακή συγκέντρωση M (molarity) και κανονικότητα N (normality) του διαλύματος που περιέχει 1% σε CaSO₄ κ.β.

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

$$M_{\text{CaSO}_4} = \frac{\text{moles CaSO}_4}{\text{l διαλυματος}} = \frac{10 \text{ gr}}{\text{l H}_2\text{O}} \times (1/136) = 0,07 \text{ M}$$

Κανονικότητα με βάση τα φορτία

$$\text{Ca}^{+2} \quad \text{ισοδύναμο βάρος} = 136/2 = 68 \text{ gr}$$

$$N = 10\text{gr/l} \times (1/68) = 0,14 \text{ eq} \quad \text{ή} \quad 140 \text{ meq}$$

Παράδειγμα 3°

Βρείτε την κανονική συγκέντρωση των ακόλουθων διαλυμάτων:

A) 120 mg/l CO₃⁻² με βάση τα ιόντα

$$\text{Φορτίο ιόντων CO}_3^{-2} = 2$$

$$MB \text{ CO}_3^{-2} = 12 + 3 \times 16 = 60 \text{ gr}$$

$$\text{Ισοδύναμο βάρος } 60/2 = 30 \text{ gr/eq}$$

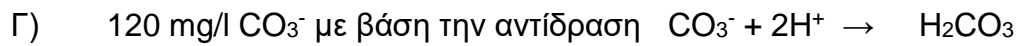
$$\text{Κανονική συγκέντρωση CO}_3^{-2} = \frac{120 \text{ mg/l}}{30000 \text{ mg/eq}} = 4 \times 10^{-3} \text{ eq/l} = 4 \text{ meq/l}$$

B) 36,5 mg/l HCl

$$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{άρα ισοδύναμο βάρος} = MB/1 = 36,5 \text{ g/eq} = 36,5 \text{ mg/meq}$$

Άρα κανονική συγκέντρωση:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{36,5 \text{ mg/l}}{36,5 \text{ mg/meq}} = 1 \text{ meq/l}$$

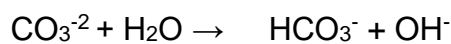
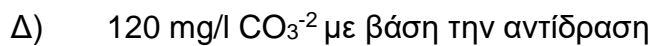


$$\text{MB } \text{CO}_3^{2-} = 60 \text{ gr}$$

$$\text{ισοδύναμο βάρος } 60/2 = 30 \text{ gr/eq} = 30 \text{ mg/meq}$$

Άρα κανονική συγκέντρωση

$$\text{Κανονική συγκέντρωση } \text{CO}_3^{2-} = \frac{120 \text{ mg/l}}{30 \text{ mg/meq}} = 4 \text{ meq/l}$$



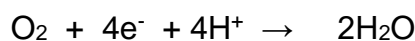
1 OH^- αντιδρά με 1 mole CO_3^{2-}

$$\text{ισοδύναμο βάρος } \text{CO}_3^{2-} = \frac{\text{MB}}{1 \text{ eq/mole}} = 60/1 = 60 \text{ gr/eq} = 60 \text{ mg/meq}$$

$$\text{Άρα κανονικότητα} = \frac{120 \text{ mg/l}}{60 \text{ mg/eq}} = 2 \text{ meq/l}$$

Παράδειγμα 4^ο

Να μετατραπούν 1,25 meq/l O_2 σε mg/l με βάση την ακόλουθη αντίδραση οξειδοαναγωγής:



$$1 \text{ eq } \text{O}_2 = \text{MB } \text{O}_2/4\text{e}^- \Rightarrow 8 \text{ gr/eq} = 8 \text{ mg/meq}$$

Άρα

$$1,25 \text{ meq/l } \text{O}_2 = 1,25 \text{ eq/l} \times 10^{-3} \times 8 \text{ gr/eq} = 10 \times 10^{-3} \text{ gr/l} = 10 \text{ mg/l.}$$

2. ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Μια χημική αντίδραση μας δίνει τα ακόλουθα σημαντικά ποιοτικά και ποσοτικά στοιχεία:

- ✓ Το είδος των αντιδρώντων και των προϊόντων
- ✓ Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, με βάση δηλαδή την αρχή της διατήρησης της μάζας όλων των αντιδρώντων και των προϊόντων, μπορούμε να υπολογίσουμε τη ποσότητα των αντιδρώντων σε moles ή σε gr που απαιτείται για να παραχθεί μια συγκεκριμένη ποσότητα προϊόντων

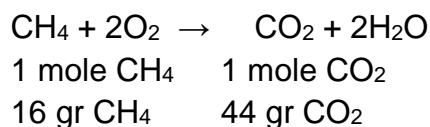
Η σημασία της στοιχειομετρίας δίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:

Παράδειγμα 5^ο Σημασία στοιχειομετρίας = ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΜΑΖΑΣ

Παγκοσμίως η καύση του φυσικού αερίου προσφέρει ενέργεια $10,9 \times 10^{16}$ kJ/έτος. Αν η ενέργεια που περιέχει το φυσικό αέριο είναι 39×10^3 kJ /m³, πόσο CO₂ παράγεται από την καύση του φυσικού αερίου, παγκοσμίως.

Εκφράστε επίσης σε τόννους /έτος C (Cπαρ) την παραγωγή CO₂.

Η στοιχειομετρία της καύσης του φυσικού αερίου που περιέχει κατά κύριο λόγο μεθάνιο (CH₄) εκφράζεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση:



Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης της καύσης του φυσικού αερίου έχουμε ότι 1 mole μεθανίου ή αντίστοιχα 16 gr μεθανίου αντιδρούν με 2 mole οξυγόνου και παράγουν 1 mole CO₂ ή 44 gr. Σημειώνεται ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα σημαντικότερα αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Ο όγκος του φυσικού αερίου που καίγεται για τη παραγωγή ενέργειας υπολογίζεται:

$$m^3 \text{ CH}_4 = \frac{10,9 \times 10^{16}}{39 \times 10^3} = 2,79 \times 10^{12} m^3 \text{ CH}_4/\text{έτος}$$

Με βάση τη στοιχειομετρία της καύσης του βιοαερίου



ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

Βασικές αρχές υδατικής χημείας

Άρα το $1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ περιέχει σε κανονικές συνθήκες την ακόλουθη ποσότητα μεθανίου σε mole:

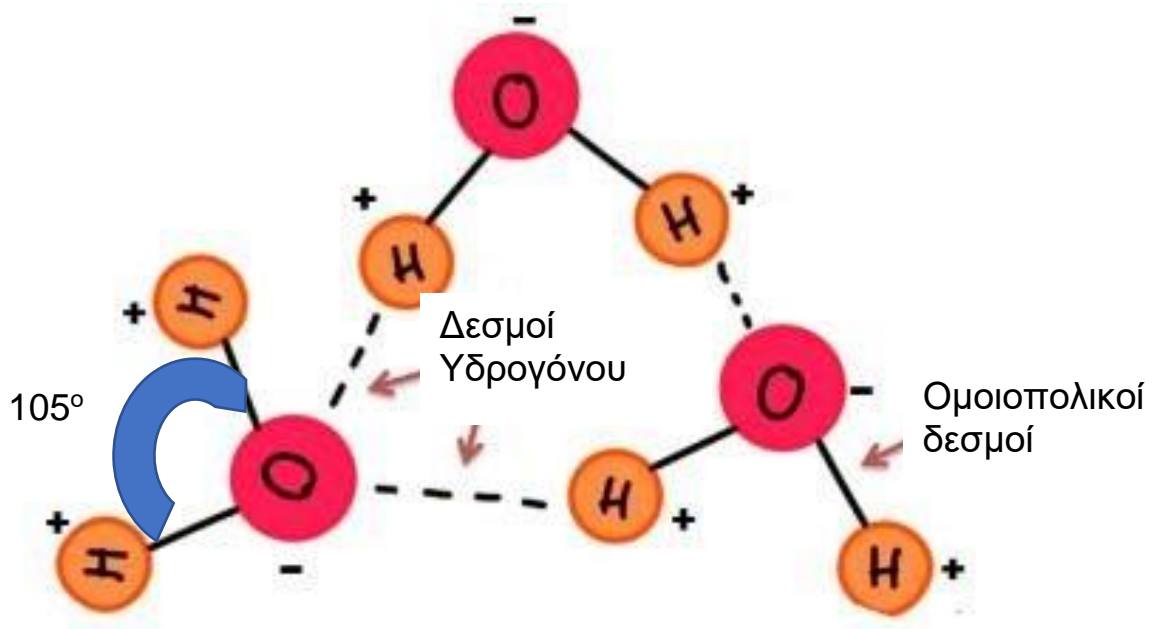
$$1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \qquad 1/22,4 \times 10^3 = 44,6 \text{ moles/m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{Άρα moles CO}_2 &= 2,79 \times 10^{12} \text{m}^3 \text{ CH}_4/\text{έτος} \times 44,6 \text{ moles/m}^3 = \\ &= 1,25 \times 10^{14} \text{ moles/έτος} \end{aligned}$$

$$\text{Άρα μάζα CO}_2 \text{ σε gr} = 1,25 \times 10^{14} \times 44 \text{ gr/mole} = 5,5 \times 10^{15} \text{ gr/έτος}$$

$$\text{Μάζα παραγόμενου άνθρακα Cπαρ} = 5,5 \times 10^{15} \times (12/44) = 1,5 \times 10^{15} \text{ grC/έτος.}$$

3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ



Στο μόριο του νερού και τα δύο άτομα του υδρογόνου βρίσκονται από την ίδια πλευρά του ατόμου του οξυγόνου και ενώνονται με αυτό με δεσμούς που σχηματίζουν μια γωνία 105° με το άτομο του οξυγόνου. Το κάθε άτομο του υδρογόνου έχει θετικό φορτίο ενώ το άτομο του οξυγόνου έχει αρνητικό φορτίο 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 σε ενιαίους σχηματισμούς.

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για πολλές από τις ασυνήθιστες ιδιότητες που έχει το νερό. Αν συγκρίνουμε το νερό (ένα διπλό υδρίδιο του οξυγόνου) με παρόμοια διπλά υδρίδια στοιχείων της ίδιας οικογένειας του περιοδικού πίνακα όπως το οξυγόνο, δηλαδή, υδρόθειο (H_2S), υδροσελήνιο (H_2Se), υδροτελλούριο (H_2Te), βρίσκουμε ότι πολλές από τις φυσικές του ιδιότητες είναι ανώμαλες. Σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 25°C , τα βαρύτερα μόρια (H_2S με Μοριακό Βάρος 34, H_2Se με MB 81 και H_2Te με MB 130) είναι όλα αέρια! Το νερό είναι υγρό που γίνεται αέριο σε θερμοκρασίες μόνο άνω των 100°C . Είναι πολύ πιο πυκνό από τα συγγενικά του μόρια σε κάθε θερμοκρασία, ενώ η μέγιστη πυκνότητά του είναι στους 4°C . Η επιφανειακή του τάση και διηλεκτρική του σταθερά είναι πολύ πιο υψηλές απ'ότι θα προβλέπαμε από τις ιδιότητες των άλλων διπλών υδριδίων. Το σημείο τήξης του είναι χαμηλότερο από ότι θα περιμέναμε, και κατά την τήξη του σχηματίζει πάγο, ένα υλικό «ανοιχτής δομής» που είναι χαμηλότερης πυκνότητας από το υγρό από το οποίο σχηματίζεται. Όλες αυτές οι ιδιότητες (και πολλές άλλες) προκαλούνται από τους

δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια νερού. Αυτή η τελευταία ιδιότητα του νερού—το ότι σχηματίζει στερεό χαμηλότερης πυκνότητας από το υγρό από το οποίο σχηματίζεται—έχει πολύ σοβαρές συνέπειες. Αν δεν ίσχυε αυτή η ιδιότητα του νερού, πάγος θα σχηματιζόταν στον πάτο των φυσικών υδάτινων πόρων κι όχι στην επιφάνεια. Οι λίμνες θα πάγωναν από κάτω προς τα επάνω κι έτσι, η υδρόβια ζωή που υπάρχει σε αυτά τα οικοσυστήματα δε θα επιζούσε τον παραμικρό παγετό.

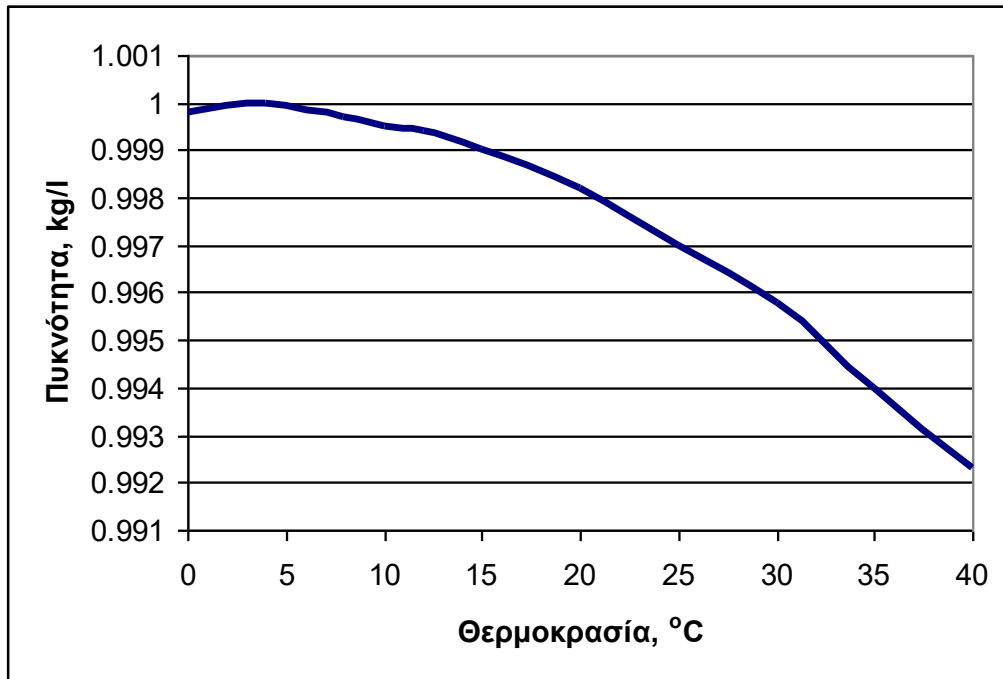
Η πολικότητα του νερού είναι σημαντικός παράγοντας στον καθορισμό των ιδιοτήτων του ως διαλύτης. Τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται η γη είναι ως επί το πλείστον ανόργανα στερεά μέσα στα οποία υπάρχουν θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα σε «δικτυωτή» δομή, κι έλκονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικούς δεσμούς. Το νερό, με το διπολικό του χαρακτήρα, έχει τη δυνατότητα να περικυκλώσει ένα θετικά φορτισμένο ιόν με το αρνητικά φορτισμένο μέρος του μορίου του (ή αντίστροφα να περικυκλώσει ένα αρνητικά φορτισμένο κρυσταλλικό ιόν με το θετικά φορτισμένο μέρος του μορίου του), κι έτσι να απομονώσει το ιόν από τα άλλα ιόντα γύρω του και να εξουδετερώσει τις ελκτικές δυνάμεις που διατηρούν την ακεραιότητα της κρυσταλλικής δομής. Το ιόν που περικυκλώθηκε (ή ενυδατώθηκε) από τα μόρια νερού, μπορεί μετά να φύγει από την κρυσταλλική δικτυωτή δομή και να μεταφερθεί στο διάλυμα—γίνεται δηλαδή ένα διαλυμένο ιόν.

Το νερό διαλύει σε κάποιο ποσοστό (μικρό ή μεγάλο) κάθε στερεό ή αέριο με το οποίο έρχεται σε επαφή. Στον κύκλο του νερού στη γη (τον υδρολογικό κύκλο), το νερό έρχεται σε επαφή με αέρια στην ατμόσφαιρα (αέριους ρυπαντές, ηφαιστειακές εκπομπές) και τα ορυκτά του εδάφους της γης. Σε μικρότερη κλίμακα, το νερό κυκλοφορεί σε ανθρωπογενή συστήματα (αγωγούς και σωληνώσεις κατασκευασμένους από συνθετικά υλικά, όπως τσιμέντο και μέταλλα όπως σίδηρο και χαλκό). Οι διαλυτικές ιδιότητες του νερού εξασκούνται σε αυτά τα συστήματα και οδηγούν σε γενικά φαινόμενα όπως η διάβρωση.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του νερού πολλές εκ των οποίων απορρέουν από το διπολικό του χαρακτήρα.

Φυσικά χαρακτηριστικά του νερού

Πυκνότητα: Η πυκνότητα του νερού εμφανίζει μέγιστο στους 4°C, ενώ μειώνεται σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες σύμφωνα με το κατωτέρω σχήμα.



Στην περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών που πλησιάζουν τους 0°C, η επιφάνεια του νερού σε μια λίμνη ψύχεται πιο γρήγορα λόγω της επαφής της με την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα το νερό στον πυθμένα της λίμνης να είναι βαρύτερο του επιφανειακού και να παραμένει σε υγρή μορφή ακόμη και αν η επιφάνεια της λίμνης έχει παγώσει.

Θερμοχωρητικότητα: Η θερμοχωρητικότητα του νερού είναι μεγαλύτερη από κάθε άλλο υγρό πλην της αμμωνίας (1 Kcal/°C/kg νερού). Για το λόγο αυτό το νερό εμποδίζει σημαντικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του στη μάζα του και κατά συνέπεια και στα περιοχές που είναι κοντά σε μεγάλες μάζες νερού.

Θερμότητα εξάτμισης: Για την εξάτμιση του νερού απορροφάται σημαντική ποσότητα ενέργειας με τη μορφή θερμότητας που ισούται με 586 kcal/kg. Η υψηλή απαίτηση σε ενέργεια για την εξάτμιση του νερού συμβάλλει στην αποβολή θερμότητας και στην ψύξη του αέρα.

Χρώμα: Η διάλυση ανόργανων ουσιών, χουμικών οξέων ή άλλων χρωστικών προσδίδει χρώμα στο νερό. Για να είναι το νερό αισθητικά ευχάριστο πρέπει να είναι πρακτικώς απαλλαγμένο από χρώμα. Εξάλλου, το χρώμα στα υδάτινα σώματα εμποδίζει την διέλευση του φωτός και συνεπώς την φωτοσύνθεση. Το νερό που περιέχει φυσικό χρώμα εμφανίζεται γενικώς ως κιτρινοκάστανο.

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

αισθητική των υδάτινων σωμάτων και εμποδίζει την διέλευση του ηλιακού φωτός προκαλώντας μείωση της παραγωγής φυτοπλαγκτού.

Στερεά: Ανάλογα με το μέγεθός τους τα στερεά στο νερό διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

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

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

Αιωρούμενα στερεά: $> 1 \mu\text{m}$

Από τα αιωρούμενα στερεά **καθιζήσιμα θεωρούνται τα στερεά που είναι μεγαλύτερα από 10 μm** , και αποτελούν καλή εκτίμηση των στερεών που απομακρύνονται κατά τη διαδικασία της καθίζησης σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας του νερού για παραγωγή πόσιμου νερού. Ενδεικτικά δίνονται τα μεγέθη μερικών μικροοργανισμών που συναντώνται στο νερό:

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

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

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

Οσμή και γεύση: Οι αισθήσεις της οσμής και γεύσης είναι στενά συνδεδεμένες έτσι ώστε οι σχετικές ανταποκρίσεις είναι δύσκολο να διακριθούν. Ουσίες που προσδίδουν οσμή ή/και γεύση στο νερό προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης, από ζωντανά άλγη, από διάφορα προϊόντα μεταλλικής διάβρωσης και από ποικιλία χημικών με κύρια προέλευση τη βιομηχανία. Ανάμεσα στα τελευταία σημαντική θέση κατέχουν οι φαινόλες.

Τυπικά Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων νερού

| Παράμετροι mg/l | Θάλασσα | Βροχή | Επιφανειακό (γρανίτες- ασβεστόλιθοι) | Υπόγειο |
|--|---------|-------|--|---------|
| 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 |
| Ολικά διαλυτά στερεά | 34500 | 20 | 34-165 | 434 |
| Ολική σκληρότητα, mg/l CaCO ₃ | 6700 | 6 | 14.6-123 | 369 |

Χημικά χαρακτηριστικά του νερού

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

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

αντίστοιχα:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Σε θερμοκρασία 25°C και με βάση τη σταθερά διάστασης του νερού σε $[\text{H}^+]$ και $[\text{OH}^-]$ ισχύει ότι:

$$10^{-14} \text{ mole/l} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \text{ ή} \\ \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Στο καθαρό, χωρίς προσμίξεις νερό, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ καθώς σε κάθε διάλυμα πρέπει το άθροισμα των θετικών φορτίων των κατιόντων να είναι ίσο με το άθροισμα αρνητικών φορτίων των ανιόντων.

Οξινο 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: $\text{pH} = 0$

Παράδειγμα 6° Οξέα – Βάσεις

Υπολογίστε το pH καθαρού νερού στους 10°C. Δίνεται $K_w 10^\circ\text{C} = 2,9 \times 10^{-15} \text{ M}^2$

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

2) $[\text{H}] = [\text{OH}]$ καθώς πρέπει το νερό να μην έχει φορτίο δηλαδή το άθροισμα των γινομένων των συγκεντρώσεων κάθε ανιόντος επί το φορτίο του να ισούται με το άθροισμα των γινομένων των συγκεντρώσεων κάθε κατιόντος επί το φορτίο του.

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

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

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 δίνεται ως ακολούθως

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

όπου [OH⁻], [CO₃⁻], [HCO₃⁻], [H⁺] σε mole/l

Άλλες βάσεις όπως των φωσφορικών, αμμωνίας, κ.α. συντελούν στην αλκαλικότητα ενός διαλύματος αλλά συνήθως στα φυσικά νερά είναι σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το ανθρακικό σύστημα.

Αντίστοιχα με την αλκαλικότητα ορίζεται η ολική οξύτητα σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\text{η ολική οξύτητα} = - \text{ολική αλκαλικότητα}$$

$$[\text{Ολική οξύτητα}] = [H^+] - [OH^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

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

Σκληρότητα σε mg/l CaCO₃ = meq/l of M⁺² x 50 mg/l

Μαλακά νερά = 0 - 50 mg/l CaCO₃

Σχετικά σκληρά νερά = 50 - 150 mg/l CaCO₃

Σκληρά νερά = 150 - 300 mg/l CaCO₃

Πολύ Σκληρά νερά = > 300 mg/l CaCO₃

Παράδειγμα 7^ο Υπολογισμός σκληρότητας

Δείγμα νερού περιέχει [Ca⁺²] = 92 mg/l και [Mg⁺²] = 34 mg/l. Ποια είναι η σκληρότητα του νερού σε mg/l CaCO₃ ;

Σκληρότητα = [Ca⁺²] + [Mg⁺²] = meq/l ([Ca⁺²] + [Mg⁺²])x 50 mg/meq CaCO₃

$$1 \text{ meq Ca} = \text{AB}_{\text{Ca}}/2 = 40/2 = 20 \text{ g/eq} = 20 \text{ mg/meq}$$

$$1 \text{ meq Mg} = \text{AB}_{\text{Mg}}/2 = 24,3/2 = 12,15 \text{ g/eq} = 12,15 \text{ mg/meq}$$

$$\text{Άρα } \text{meq [Ca]} = 92/20 = 4,6 \text{ meq/l.}$$

$$\text{meq [Mg}^{+2}] = 34/12,15 = 2,8 \text{ meq/l}$$

Άρα συνολική σκληρότητα ως mg/l CaCO₃

$$\text{CaCO}_3 = 7,4 \text{ meq/l} \times 50\text{mg/meq CaCO}_3 = 370 \text{ mg/l CaCO}_3.$$

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.

Αγωγιμότητα (μS/cm)

| | |
|------------------------|------------|
| Αποσταγμένο νερό | 0,1 – 4 |
| Νερό βροχής | 20 – 100 |
| Επιφανειακό γλυκό νερό | 100 - 1000 |
| Υπόγειο νερό | 200 – 1500 |
| Θάλασσα | 40000 |

4. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Για την παρακάτω υποθετική αμφίδρομη αντίδραση που εξελίσσεται σε σταθερή θερμοκρασία,



τα αντιδρώντα A και B αντιδρούν και σχηματίζουν τα προϊόντα C και D. Επειδή η αντίδραση είναι αμφίδρομη, ομοίως τα προϊόντα C και D αντιδρούν και σχηματίζουν τα προϊόντα A και B. Οπότε, δεν ισχύουν οι αρχές στοιχειομετρίας αντίδρασης που θα έλεγαν ότι α μόρια A αντιδρούν με b μόρια B και σχηματίζουν c μόρια C και d μόρια D. Οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων καθορίζονται από τη σταθερά ισορροπίας K. Με άλλα λόγια, οι ποσότητες προϊόντων και αντιδρώντων μπορεί να μεταβάλλονται, αλλά όταν το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, θα ισχύει:

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

Στην έκφραση χημικής ισορροπίας, οι εκφράσεις σε αγγύλες [] είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ή προϊόντων σε mole/l (M). Για κάποιες συγκεκριμένες περιπτώσεις, οι εκφράσεις αυτές θεωρούνται ίσες με τη μονάδα και δεν μπαίνουν στην εξίσωση της σταθεράς ισορροπίας. Αυτές είναι οι παρακάτω:

- όταν ένα από τα αντιδρώντα (ή προϊόντα) είναι στερεό (έχει μετά τη χημική ένωση το δείκτη (s) for solid),
- όταν ένα από τα αντιδρώντα (ή προϊόντα) είναι το νερό (H₂O).

Επίσης όταν ένα από τα αντιδρώντα (ή προϊόντα) είναι αέριο (έχει μετά τη χημική ένωση το δείκτη (g) for gas), στην εξίσωση σταθεράς ισορροπίας βάζουμε τη μερική πίεση του αερίου, δηλαδή $[A_{(g)}] = P_{A(g)}$.

Διαλυτότητα στερεών: Τόσο στερεά όσο και αέρια έχουν την τάση να διαλύονται μέσα στο νερό. Για παράδειγμα το χλωριούχο νάτριο είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό ενώ ο χλωριούχος άργυρος είναι πρακτικά αδιάλυτος στο νερό. Στη περίπτωση που ένα στερεό AzBy διαλύεται στο νερό τότε η εξίσωση ισορροπίας του στερεού AzBy 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:

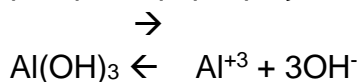
$$K_{sp} = [A^{+y}]^z \times [B^{-z}]^y$$

Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} τόσο πιο διαλυτό είναι το στερεό στο νερό. Συνήθως στη βιβλιογραφία δίνεται η σταθερά pK_{sp} που υπολογίζεται κατά αντιστοιχία του pH ως ακολούθως:

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

Παράδειγμα 8^ο – Διαλυτότητα στερεών στο νερό

Υπολογίστε τη συγκέντρωση του αργιλίου $[Al^{+3}]$ σε νερό που υπόκειται σε επεξεργασία με προσθήκη υδροξειδίου του αργιλίου $Al(OH)_3$ και έχει $pH = 7$.



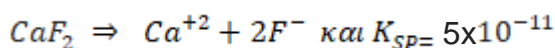
$$K_{SP} Al(OH)_3 = 10^{-32} = [Al^{+3}] \times [OH^-]^3$$

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

$$\text{Άρα } [Al^{+3}] = 10^{-11} \times AB_{Al} = 10^{-11} \times 27000 \text{ mg/mole} = 27 \times 10^{-6} \text{ mg/l} = 27 \text{ parts per trillion (ppt)}$$

Παράδειγμα 9^ο

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



Λύση

Έστω S η διαλυτότητα τότε για

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

$$\text{Έχουμε } [Ca^{+2}] = S, [F^-] = 2S$$

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

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

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

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

Παράδειγμα 10^ο

Νερό περιέχει συγκέντρωση ασβεστίου ίση με $400 \frac{mg}{L}$ και $C_T, CO_3^- = 10^{-3} M$ και έχει $pH=9,1$. Ποια θα είναι η τύχη του ασβεστίου; Δίνεται: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons [Ca^{+2}] + [CO_3^{-2}]$ και $K_{sp} = 10^{-8,5}$.

Λύση

$$[Ca^{+}] = \frac{400 \frac{mg}{L}}{4000 \frac{mg}{mole}} = 0,01 M = 10^{-2} M$$

Υπολογισμός $[CO_3^{-2}]$

$$10^{-10,3} = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow$$

$$\frac{[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = \frac{10^{-10,3}}{10^{-9,1}} = 10^{-1,2}$$

Άρα με βάση την σχέση $C_T, CO_3^- = H_2CO_3^* + HCO_3^- + CO_3^{-2} = 10^{-3} M$

Για $H_2CO_3^* \approx 0$ (σε αυτό το υψηλό pH η συγκέντρωση του $H_2CO_3^*$ είναι αμελητέα), προκύπτει $HCO_3^- = 9,4 \times 10^{-4} M$ και $[CO_3^{-2}] = 0,6 \times 10^{-4} M$

Συνεπώς το γινόμενο των συγκεντρώσεων $[Ca^{+2}]$ και $[CO_3^{-2}]$ ισούται με:

$$[10^{-2}] \cdot [0,6 \times 10^{-4}] = 10^{-6,2} \gg 10^{-8,5}$$

Άρα η συγκέντρωση του ασβεστίου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στη διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_{3(s)}$). Συνεπώς ένα μέρος του ασβεστίου θα καθιζάνει με την μορφή του $CaCO_{3(s)}$.

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

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. Αυξα-νομένης 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 11° Νόμος του Henry για αέρια στο νερό

Υπολογίστε τη συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου στο νερό (S_{O2}) στους 10°C και 20°C και ατμοσφαιρική πίεση ίση με 1 atm.

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

Όπου:

K_H = σταθερά του νόμου του Henry για το οξυγόνο

$X_{O_2} = \frac{\text{mole } O_2}{[\text{moles } O_2 + \text{moles } H_2O]} = \text{μοριακό κλάσμα του οξυγόνου στο νερό}$

P_{O_2} = μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα

Η μερική πίεση του O₂ στον αέρα είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του αέρα σε O₂

O₂ στον αέρα = 21% $P_{O_2} = 0,21 \times 1 \text{ atm} = 0,21 \text{ atm}$.

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

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

Σε 1 λίτρο νερού περιέχονται τα ακόλουθα mole H₂O = $\frac{1000 \text{ gr}}{18 \text{ gr/mole}} = 55,6 \text{ mole H}_2\text{O/l}$

$$\text{Άρα } 6,4 \times 10^{-6} = \frac{\text{mole } O_2/\text{l}}{\text{mole/l } O_2 + \text{mole/l } H_2O}$$

Καθώς τα mole/l O₂ είναι πολύ λιγότερα των mole/l H₂O =>

$\text{mole } O_2 = 6,4 \times 10^{-6} \times 55,6 \text{ moles/l} = 3,56 \times 10^{-4} \text{ moles/l } O_2$

Άρα συγκέντρωση κορεσμού O₂ στο νερό = $3,56 \times 10^{-4} \text{ moles/l} \times MB_{O_2} / \text{mole} =$

$$\begin{aligned} &= 3,56 \times 10^{-4} \text{ moles/l } 32000 \text{ mg O}_2/\text{mole} = \\ &= 11,4 \text{ mgO}_2/\text{l} \end{aligned}$$

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

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

$$\text{Άρα συγκέντρωση κορεσμού O}_2 \text{ στο νερό } X_{\text{O}_2} (20^\circ\text{C}) = 9,3 \text{ mg O}_2 / \text{l}$$

5. ΙΣΧΥΡΑ & ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ

Ορισμοί

- *Θεωρία Arrhenius*

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^- .

- *Οξέα -Βάσεις κατά Brønsted – Lowry*

Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brønsted – Lowry, 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. Επίσης, σύμφωνα με τη θεωρία αυτή δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος. Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ).

Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ. Όσο μάλλον ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο) και αντίστροφα. Συνεπώς, τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα.

Ιοντισμός οξέων-βάσεων

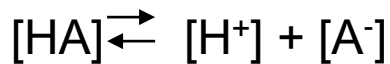
Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυση τους στο νερό δίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3 . Σε αυτές ο ιοντισμός (χρησιμοποιείται συνηθέστερα αντί της διάστασης) μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά Brønsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να δίστανται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς

Ένα μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού (α). Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό). Η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα.

Ισχυρά οξέα

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος π.χ. HCl ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) είναι μονόδρομη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι ίσος με τη μονάδα.

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 δίνει περισσότερα υδρογόνα. 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 [HA]. Γενικά, οξέα με τιμές της σταθεράς pK_A μικρότερες του 1, θεωρούνται ισχυρά οξέα. Ενδεικτικά δίνονται κατωτέρω κάποιες τιμές pK_A για διάφορα 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_2S) | 7,1 |
| Αμμώνιο (NH_4) | 9,2 |
| Δύσόξινη φωσφορική ρίζα (HPO_4^{2-}) | 7,2 |
| Όξινο φωσφορική ρίζα (H_2PO_4^-) | 12,3 |

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⁻]:

✓ Για $\text{pH} = pK_A$ $K_A = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

$[\text{A}^-] / [\text{HA}] = 1$ άρα $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

✓ Για $\text{pH} \gg pK_A$

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

✓ Για $pH \ll pK_A$

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

Για να βρούμε την ακριβή τιμή του pH ενός διαλύματος οξέος χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:

$$1. [HA] \rightleftharpoons [H^+] + [A^-] \quad K_A = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

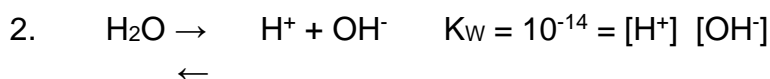
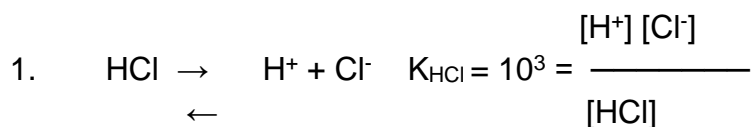
$$2. [H_2O] \rightleftharpoons [H^+] + [OH^-] \quad K_W = 10^{-14} = [H^+] \times [OH^-]$$

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

$$4. \text{ Ισοζύγιο μάζας: ολική συγκέντρωση ουσίας A με την μορφή του οξέος ή της ρίζας (C}_A\text{) ισούται με } C_A = [HA] + [A^-]$$

Παράδειγμα 12^ο Οξέα – Βάσεις: Ισχυρό οξύ

10^{-2} M υδροχλωρικού οξέος (HCl) προστίθενται σε αποσταγμένο νερό. Να βρεθεί το pH του υδατινού διαλύματος.



$$3. \quad \text{Ουδετερότητα διαλύματος (ισοζύγιο φορτίων): } [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

$$4. \quad \text{Ισοζύγιο μάζας Cl: } C_{Cl} = [HCl] + [Cl^-] = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

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 $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mole/l}$

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

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

Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$

$$K_{\text{A HCl}} = 10^3 = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

$$\rightarrow [\text{HCl}] = \frac{[10^{-2}][10^{-2}]}{10^3} = [10^{-7}] \text{ mole/l}$$

Ελέγχουμε την υπόθεσή μας και βλέπουμε ότι πράγματι ισχύει $[\text{HCl}] = 10^{-7} \ll [\text{Cl}^-] = 10^{-2}$

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 13^ο 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



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

2. Ισορροπία νερού

$$K_w = 10^{-14} = [H^+] [OH^-]$$

3. Ισοζύγιο μάζας οξικού οξέος

$$C_{TCH_3COO} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

4. Ισοζύγιο φορτίων

$$[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$

Θεωρούμε ότι καθώς το οξικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ:

$$[CH_3COOH] \gg [CH_3COO^-]$$

Άρα από την 3^η σχέση έχουμε $CH_3COOH \approx 10^{-2} \text{ mole/l}$

Θεωρούμε ότι αφού προσθέτουμε κάποιο οξύ στο νερό:

$$[H^+] \gg [OH^-]$$

Άρα από την 4^η σχέση $[H^+] \approx [CH_3COO^-]$

Αντικαθιστώντας στην 1^η σχέση έχουμε

$$10^{-4.7} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]} \Rightarrow CH_3COOH \approx 10^{-2} \text{ mole/l}$$

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

$$\text{Άρα και } [CH_3COO^-] = 10^{-3.35} \text{ mole/l}$$

Από την 2^η σχέση προκύπτει:

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

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

1) $CH_3COOH = 10^{-2} - 4.47 \times 10^{-4} = 9.6 \times 10^{-3} \approx 10^{-2} \text{ mole/l}$ άρα αρχική παραδοχή σωστή

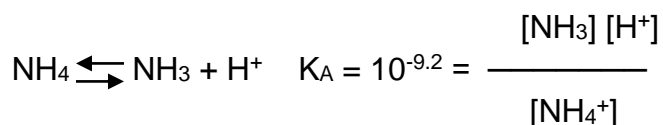
2) $[H^+] = 4.47 \times 10^{-4} = [CH_3COO^-] + [OH^-] = 4.47 \times 10^{-4} + 10^{-10.65}$ άρα αρχική παραδοχή σωστή (η διαφορά είναι κάτω από 5%)

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

Παράδειγμα 14^ο Ασθενές οξύ, ιόντα NH₄⁺

Το αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N) βρίσκεται στα νερά σε δύο μορφές NH₄⁺ και NH₃. Το μη ιονισμένο τμήμα του αμμωνιακού αζώτου δηλαδή η αμμωνία NH₃ 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 NH₄-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}

1. Ισοροπία οξέος



2. Ισοροπία νερού

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

3. Ισοζύγιο ολικού αμμωνιακού αζώτου

$$C_{NH_4-N} = 0.2 \text{ mg/l} = 0.2 \text{ mg/l} \times \text{moleN/AB}_N = 0.2/14000 \text{ moles/l} = 0.14 \times 10^{-4} \text{ moles/l} = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$\text{Για pH} = 7.2 \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-7.2}} = 10^{-2}$$

$$\text{Άρα } [NH_4^+] + 10^{-2} \times [NH_4^+] = 0.14 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$\Rightarrow [NH_4^+] = 0.1386 \times 10^{-4} \text{ moles/l} = 0.194 \text{ mg/l}$$

$$[NH_3] = 0.2 \text{ mg/l} - 0.194 = 0.006 \text{ mg/l} \text{ άρα είμαστε κάτω από το όριο.}$$

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

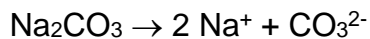
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$$

Άρα $[\text{NH}_4] = [\text{NH}_3] = 0.1 \text{ mg/l}$. 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.

Σύνοψη

Για την επίλυση προβλημάτων οξεοβασικής χημείας, έχουμε υπόψιν τα παρακάτω:

Τα άλατα όπως και τα ισχυρά οξέα (όπως το HCl) και οι ισχυρές βάσεις (όπως το NaOH) δίστανται πλήρως. Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε σε υδατικό διάλυμα το άλας Na₂CO₃, θα έχουμε:



Στο διάλυμά μας θα έχουμε μόνο τα προϊόντα της αντίδρασης (Na⁺ και CO₃²⁻), και όχι το άλας Na₂CO₃ μια και έχει διασταθεί πλήρως. Σε αυτή την περίπτωση, αν προσθέταμε 2 moles Na₂CO₃ θα παίρναμε 4 moles Na⁺ και 2 moles CO₃²⁻, όπως υπαγορεύει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

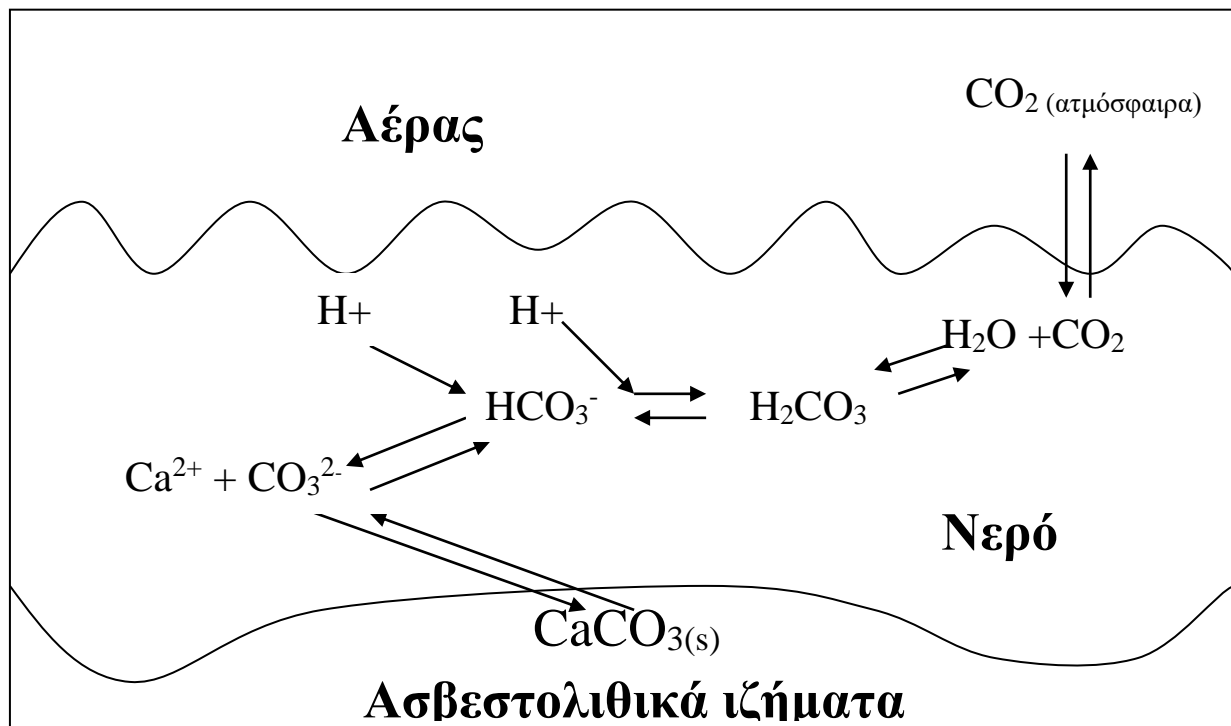
Ξεκινούμε καταγράφοντας ποια είναι τα χημικά είδη που υπάρχουν στο διάλυμά μας. Δεν ξεχνούμε ότι αν προσθέσουμε ασθενή οξέα ή βάσεις, υπάρχουν και τα συζυγή προϊόντα και τα αντιδρώντα στο διάλυμά μας, μια και οι αντιδράσεις αυτών είναι χημικές ισορροπίες και όχι πλήρεις διαστάσεις. Αν για παράδειγμα προσθέσουμε CO₃²⁻ σε υδατικό διάλυμα, θα σχηματιστούν και οι ενώσεις HCO₃⁻ και H₂CO₃. Δεν ξεχνούμε ποτέ και τα πρωτόνια και υδροξύλια που υπάρχουν πάντα στα υδατικά διαλύματα λόγω της διάστασης του νερού. Μετρούμε τον αριθμό των χημικών ειδών και ξέρουμε ότι χρειαζόμαστε ίσο αριθμό εξισώσεων για να βρούμε τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στο υδατικό διάλυμα. Οι εξισώσεις αυτές ανήκουν στις παρακάτω κατηγορίες:

Χημικές Ισορροπίες: Για κάθε ασθενές οξύ/βάση, γράφουμε τις χημικές ισορροπίες και τις εξισώσεις σταθερών ισορροπίας που προκύπτουν. Φυσικά δεν ξεχνούμε και τη χημική ισορροπία του νερού.

Ισοζύγια Μάζας: Με βάση την αρχή διατήρησης μάζας μπορούμε να καταμετρήσουμε όλα τα χημικά είδη που βρίσκονται σε ένα διάλυμα όταν γνωρίζουμε την ολική μάζα των ειδών αυτών.

Ισοζύγια Φορτίου: Συντάσσουμε το ισοζύγιο φορτίου για το διάλυμα, εξισώνοντας το άθροισμα όλων των αρνητικών φορτίων με τα θετικά. Δεν ξεχνούμε να πολλαπλασιάσουμε τις συγκεντρώσεις δισθενών ιόντων επί 2, τρισθενών επί 3, κλπ.

6. ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



Το ανθρακικό σύστημα στα φυσικά νερά αποτελείται από τα ακόλουθα είδη:

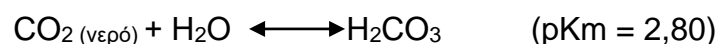
- Διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα CO₂ (ατμόσφαιρα)
- Διοξείδιο του άνθρακα στο νερό CO₂ (νερό)
- Ανθρακικό οξύ H₂CO₃
- Όξινη ανθρακική ρίζα HCO₃⁻
- Ανθρακική ρίζα CO₃²⁻
- Ανθρακικό ασβέστιο με τη μορφή ιζήματος CaCO_{3(s)}

Το ανθρακικό σύστημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα υδατικά οικοσυστήματα γιατί:

1. Καθορίζει κατά μεγάλο ποσοστό το pH των φυσικών υδάτων.
2. Επηρεάζει την συσσώρευση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα λόγω καύσης ορυκτών καυσίμων
3. Παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην πρόσληψη άνθρακα από παραγωγικούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και άλλους αυτοτροφικούς οργανισμούς.

Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ανθρακικών ειδών υπολογίζονται με βάση τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

1. Διοξείδιο του άνθρακα, CO₂ (νερό), και ανθρακικό οξύ, H₂CO₃



$$K_m = 10^{-2,8} = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2 \text{ (νερό)}]$$

Συνήθως επειδή είναι δύσκολο να προσδιορίσουμε ξεχωριστά τη συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος και του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό, υπολογίζουμε συνήθως το σύνολο των δύο και το συμβολίζουμε ως H_2CO_3^* .

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2 \text{ (νερό)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{CO}_2 \text{ (νερό)} [1 + 10^{-2,8}]$$

Επειδή το $10^{-2,8} \ll 1$ θεωρούμε ότι πρακτικά το $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ είναι ίσο με το $[\text{CO}_2 \text{ (νερό)}]$.

Για να υπολογίσουμε το $[\text{CO}_2 \text{ (νερό)}]$ χρησιμοποιούμε το νόμο του Henry:

$$P(\text{αερ}) \times K_H = [\text{CO}_2 \text{ (νερό)}]$$

Όπου:

K_H = σταθερά του νόμου του Henry = 0.034 M atm^{-1}

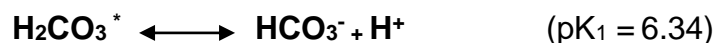
$P(\text{αερ})$ = μερική πίεση CO_2 στην ατμόσφαιρα

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

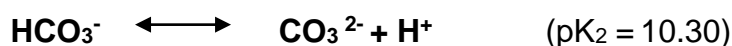
Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί από 280 ppm, που ήταν στη προβιομηχανική περίοδο σε περίπου 350 ppm, σήμερα. Κατά συνέπεια η μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα ανέρχεται σε $350 \times 10^{-6} \text{ atm}$. Άρα η συγκέντρωση του CO_2 στο νερό ισούται:

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

2. Ώξινη ανθρακική ρίζα HCO_3^- και ανθρακική ρίζα HCO_3^{2-}

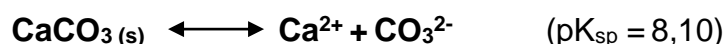


$$K_1 = 10^{-6.34} = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$



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

3. Ισορροπία με ανθρακικό ασβέστιο

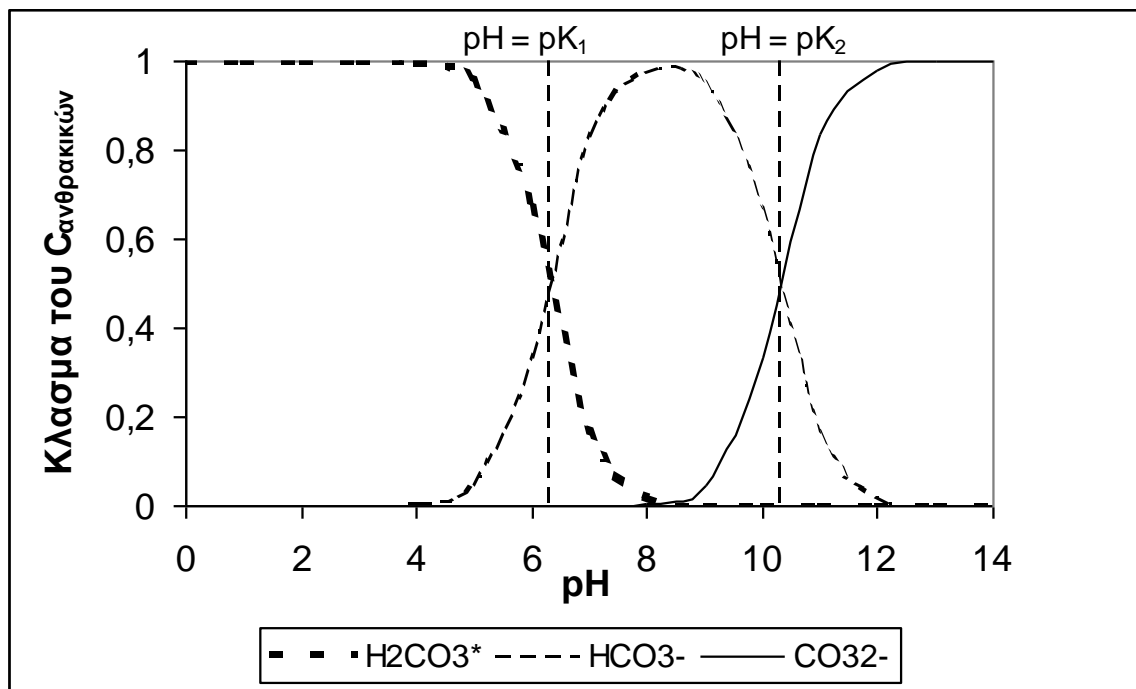


$$K_{sp} = 10^{-8,10} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]$$

Η συνολική ποσότητα των ανθρακικών ειδών που είναι διαλυμένη στο νερό υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$C_{ανθρακικών} = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Λύνοντας τις ανωτέρω σχέσεις για διάφορες τιμές του pH μπορούμε να φτιάξουμε το ακόλουθο διάγραμμα κατανομής των ανθρακικών ειδών συναρτήσει του pH:



pH < 4,5 όλα τα ανθρακικά είδη έχουν μετατραπεί σε $H_2CO_3^*$

4,5 < pH < 8,3 κυρίως $H_2CO_3^*$ και HCO_3^-

pH = 8,3 όλα τα ανθρακικά είδη έχουν μετατραπεί σε HCO_3^-

8,3 < pH < 12,3 κυρίως HCO_3^- και CO_3^{2-}

pH > 12,3 όλα τα ανθρακικά είδη έχουν μετατραπεί σε CO_3^{2-}

Συνεπώς με βάση το ανωτέρω διάγραμμα στα φυσικά νερά που έχουν συνήθως pH μεταξύ 7 – 8,5 κυρίαρχη μορφή των ανθρακικών είναι η όξινη ανθρακική ρίζα.

Παράδειγμα 15°

Ποιό είναι το pH του νερού της βροχής;

Με βάση το νόμο του Henry

$$P(\text{αερ}) \times K_H = [\text{CO}_2(\text{νερό})]$$

Όπου:

$$K_H = \text{σταθερά του νόμου του Henry} = 0.034 \text{ M atm}^{-1}$$

$P(\text{αερ})$ = μερική πίεση CO_2 στην ατμόσφαιρα

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

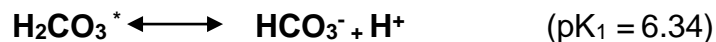
Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα ισούται με περίπου 350 ppm. Κατά συνέπεια η μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα ανέρχεται σε $350 \times 10^{-6} \text{ atm}$. Άρα η συγκέντρωση του CO_2 στο νερό ισούται:

$$[\text{CO}_2(\text{νερό})] = P(\text{αερ}) \times K_H = 350 \times 10^{-6} \times 0,034 = 12 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Άρα και η συγκέντρωση του $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ είναι ίση με $12 \times 10^{-6} \text{ M}$

Για να βρούμε το pH χρησιμοποιούμε τις ακόλουθες σχέσεις:

1. Εξίσωση διάστασης H_2CO_3^*



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

2. Θεωρώντας ότι το pH του νερού της βροχής είναι σχετικά χαμηλό γράφουμε το ισοζύγιο των φορτίων θεωρώντας ότι τόσο οι συγκεντρώσεις των $[\text{OH}^-]$ και $[\text{CO}_3^{2-}]$ είναι αμελητέες σε σχέση με τη συγκέντρωση των $[\text{HCO}_3^-]$:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι

$$10^{-6.34} \times [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2$$

$$\text{Άρα } [\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-6}$$

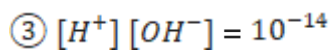
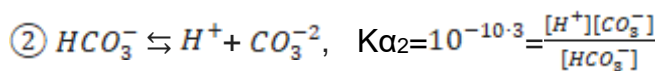
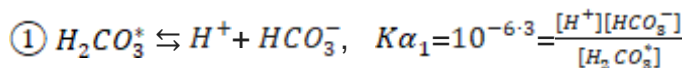
$$\text{Συνεπώς pH} = 5.6$$

Παράδειγμα 16°

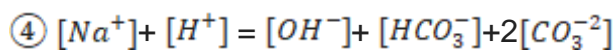
Αποσταγμένο νερό ανοικτό στην ατμόσφαιρα προσθέτουμε 10^{-5} M NaHCO_3 τι pH έχει μετά από ισορροπία;

Λύση

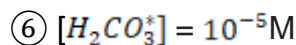
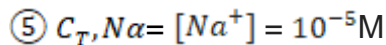
- 1) Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: Na^+ , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- . Άρα έχουμε έξι αγνώστους και για να βρούμε τις αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων όλων των ιόντων θα χρειασθούμε έξι εξισώσεις
- 2) Από τις χημικές αντιδράσεις και τις αντίστοιχες σταθερές διάσπασης προκύπτουν:



- 3) Ουδετερότητα φορτίων



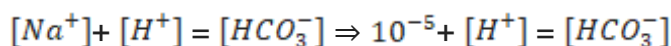
- 4) Ισοζύγια μάζας



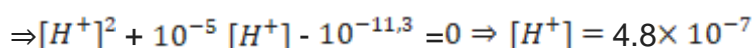
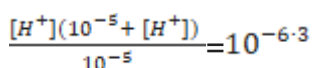
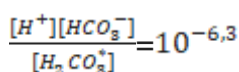
Για να απλοποιήσουμε την επίλυση του συστήματος των έξι εξισώσεων με έξι αγνώστους προχωρούμε σε κάποιες παραδοχές. Θεωρούμε ότι το ανοικτό σύστημα σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα (ασθενές οξύ) της ατμόσφαιρας θα έχει pH ουδέτερο ή ελαφρά όξινο. Προχωράμε στις ακόλουθες παραδοχές:

Παραδοχές: $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{OH}^-], [\text{CO}_3^{2-}]$

Άρα από $\textcircled{4}$ έχουμε:



Από $\textcircled{2}$ έχουμε:



Άρα $pH = 6.3$

Έλεγχος παραδοχών

$$[HCO_3^-] = 10^{-5} + 10^{-6.3} CO_3^{2-} = 10^{-4.98}$$

$$[HCO_3^-] = 10^{-4.98} \gg [OH^-] = 10^{-7.7} \gg [CO_3^{2-}] = 10^{-9}$$

Άρα όλες οι παραδοχές είναι αποδεκτές

Παράδειγμα 17°

Αποσταγμένο νερό σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Προσθέτουμε 10^{-5} M Na_2CO_3 . Ποιο είναι το pH του διαλύματος αφού επέλθει ισορροπία με την ατμόσφαιρα.

Λύση

Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: $[Na^+]$, $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$, $[H^+]$

Ίδιες εξισώσεις με προηγούμενο παράδειγμα:

$$(1) K\alpha_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6.3}$$

$$(2) K\alpha_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$(3) [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Ουδετερότητα φορτίων

$$(4) [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Ισοζύγιο μαζών $H_2CO_3^* = 10^{-5}$ M

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

Αλλαγή στις παραδοχές: Έστω $[HCO_3^-]$, $[OH^-] \gg [CO_3^{2-}]$

$$\text{Από την σχέση (4)} \Rightarrow [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-]$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-] = 2 \cdot 10^{-5} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$\text{Άρα από (1)} \quad \frac{[H^+][2 \cdot 10^{-5} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6.3}$$

$$[H^+]^2 + 2 \cdot 10^{-5}[H^+] - 10^{-11.3} = 0$$

$$[H^+] = 2.48 \times 10^{-7} = 10^{-6.6}$$

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

Βασικές αρχές υδατικής χημείας

Άρα $pH=6,6$

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-5} \cdot 10^{-6.3}}{[H^+]} = 10^{-4.7}$$

Έλεγχος παραδοχών:

$[HCO_3^-] = 10^{-4.7}$, $[OH^-] = 10^{-7.4} \gg [CO_3^{2-}] = 10^{-8.4}$ Οριακά οι παραδοχές γίνονται αποδεκτές

Παράδειγμα 18°

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

Λύση

Τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα είναι: $[Na^+]$, $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H^+]$, $[OH^-]$

Ίδιες εξισώσεις με προηγούμενα παραδείγματα:

$$K\alpha_1 = 10^{-6.3} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (1)$$

$$K\alpha_2 = 10^{-10.3} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

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

Ουδετερότητα φορτίων

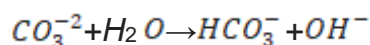
$$[H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (4)$$

Διατήρηση μαζών

$$C_T, C_{O_3} = 10^{-5} = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

$$C_T, Na = 2 \times 10^{-5} \quad (6)$$

Λόγω της προσθήκης Na_2CO_3 θεωρώ ότι θα κυριαρχεί η βάση:



1^η Παραδοχή $[Na^+] = 2 \cdot 10^{-5} \gg [H^+]$

2^η Παραδοχή Λόγω αλκαλικών συνθηκών $H_2CO_3^* \approx \emptyset$

$$(4) \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (A)$$

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

Βασικές αρχές υδατικής χημείας

$$(5) \Rightarrow C_T, C_{O_3} = 10^{-5} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (B)$$

$$\text{Από (A) - (B)} \Rightarrow 10^{-5} = [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$\text{Από (2)} \Rightarrow K_{a2} = 10^{-10,3} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$\text{όπου } [CO_3^{2-}] = 10^{-5} - [OH^-]$$

και

$$[HCO_3^-] = 10^{-5} - 10^{-5} + [OH^-]$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-] = [OH^-]$$

Άρα

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

$$10^{-5} \cdot [H^+] - 10^{-14} [H^+] - 10^{-24,3} = 0$$

$$[H^+] = 10^{-9} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$$

$$pH=9, pOH=5$$

Έλεγχος Παραδοχών

$$[HCO_3^-] = 10^{-5}$$

$$10^{-6,3} = \frac{[10^{-9}][10^{-5}]}{H_2CO_3^*}$$

$$[H_2CO_3^*] = 10^{-7,7}$$

$$10^{-10,3} = \frac{[10^{-9}][CO_3^{2-}]}{10^{-5}} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 10^{-6,3}$$

Άρα παραδοχές είναι αποδεκτές

$$[HCO_3^-] = 10^{-5}, [CO_3^{2-}] = 10^{-6,3} \gg [H_2CO_3^*] = 10^{-7,7}$$

Παράδειγμα 19^ο

Ποτάμι παροχής $10000 \text{ m}^3/\eta\mu$, έχει $\text{pH}=8,3$ και $C_T, \text{CO}_3 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Πόσα απόβλητα που περιέχουν θειικό οξύ συγκέντρωσης $1 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$, μπορεί να δεχθεί σε $\frac{\text{m}^3}{\eta\mu}$ ώστε να μην πέσει το pH κάτω από 6,7;

Λύση

Στο $\text{pH}=8,3$ όλα τα ανθρακικά είδη είναι με την μορφή του $[\text{HCO}_3^-]$

Άρα $[\text{HCO}_3^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$

Μετά την εισροή των δεικτών αποβλήτων $\text{pH}=6,7$

Έχουμε:

$$\alpha) C_T, \text{CO}_3 = 3 \times 10^{-3} = \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{-2} \quad (1)$$

$$\beta) 10^{-6,3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (2)$$

από τις σχέσεις (1) και (2) με την παραδοχή ότι $[\text{CO}_3^{-2}] = \text{αμελητέο}$ έχουμε:

$$10^{-6,3} = \frac{10^{-6,7} [\text{HCO}_3^-]}{[3 \cdot 10^{-3} - \text{HCO}_3^-]}$$

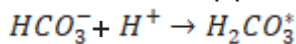
Άρα $[\text{HCO}_3^-] = 2,14 \times 10^{-3} \text{ M}$

Άρα $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{αρχ}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{τελ}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M} - 2,14 \times 10^{-3} \text{ M} = 0,86 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$ κατανάλωση

Άρα συνολική μάζα $[\text{HCO}_3^-]$ που θα καταναλωθεί

$$M_{\text{HCO}_3^-} = 0,86 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \times 10000 \frac{\text{m}^3}{\eta\mu} \times 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} = 8600 \frac{\text{moles}}{\eta\mu\epsilon\rho\alpha}$$

Η κατανάλωση γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση



1 mole 1 mole

Άρα απαιτούμενο $[\text{H}^+] = 8600 \text{ mole } [\text{H}^+]$

1 mole H_2SO_4 όταν διασπάται δίνει \rightarrow 2 mole $[\text{H}^+]$

Άρα:

$$4300 \frac{\text{moles}}{\eta\mu} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{δίνουν} \quad 8600 \frac{\text{moles}}{\eta\mu} [\text{H}^+]$$

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ
Βασικές αρχές υδατικής χημείας

$$MH_2SO_4 = 4300 \frac{\text{μοίεσ}}{\eta\mu} = Q_{\text{αποβλήτου}} \times 1 \times 10^{-2} \frac{\text{μοίεσ}}{L}$$

$$\text{Άρα } Q_{\text{αποβλήτου}} = 430,000 \frac{L}{\eta\mu} = 430 \frac{m^3}{\eta\mu}$$

$$\text{Άρα επιθυμητή αραίωση } \frac{Q_{\text{αποβλήτου}}}{Q_{\text{αποβλήτου}} + Q_{\text{πστ}}} = \frac{430}{10430} = \frac{4}{100} = 4\%$$

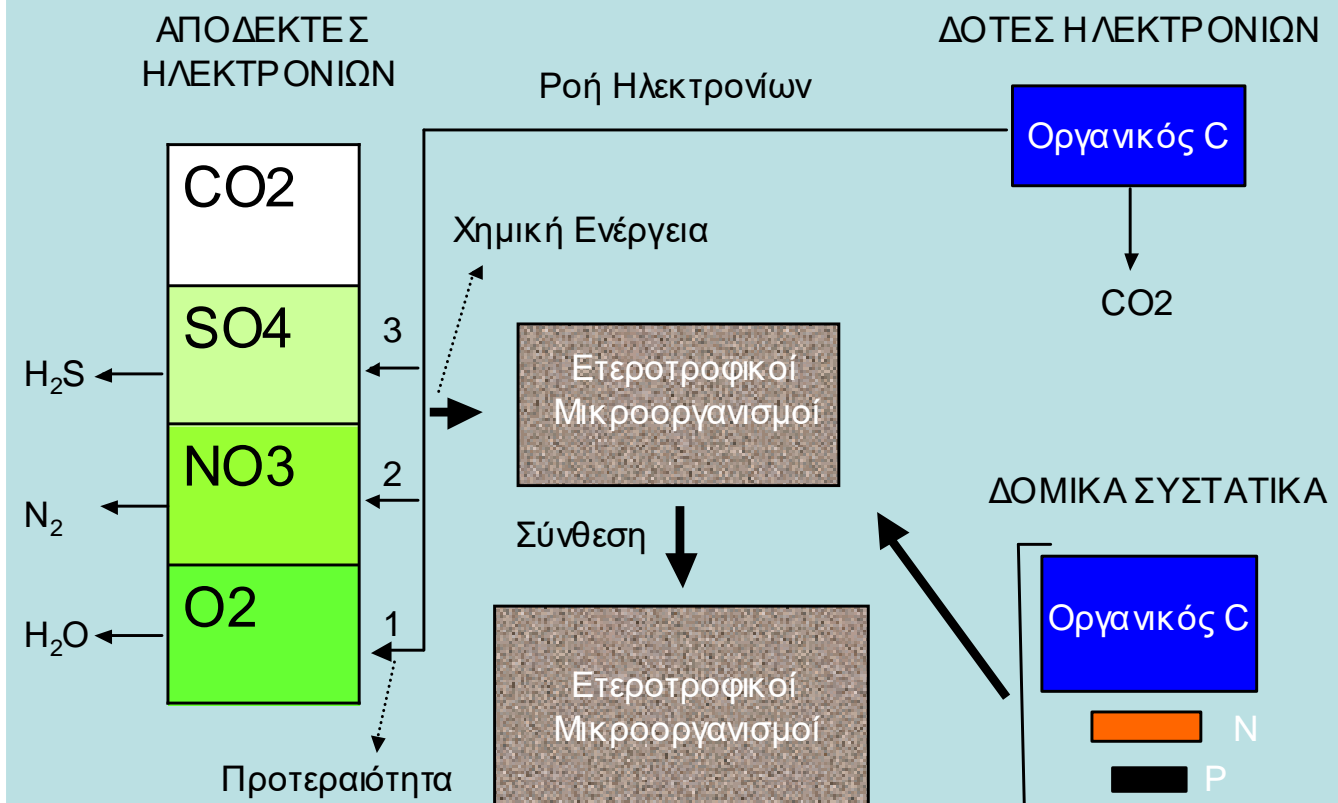
7. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1. ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΑΕΡΟΒΙΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Μέσω των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οι οργανισμοί έχουν την δυνατότητα να παράγουν ενέργεια οξειδώνοντας κάποιες οργανικές ενώσεις. Κατά την οξείδωση αυτή των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα οι οργανικές ενώσεις δίνουν ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια οξειδώνονται. Παράλληλα με τις αντιδράσεις οξείδωσης κάτω από αερόβιες συνθήκες το οξυγόνο δρά ως αποδέκτης των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια καταναλώνεται καθώς ανάγεται σε νερό. Λόγω του ότι στη φύση δεν είναι δυνατό να έχουμε ελεύθερα ηλεκτρόνια μια αντίδραση οξείδωσης θα πρέπει πάντα να συνοδεύεται από μια αντίδραση αναγωγής. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που πραγματοποιούνται στη φύση από αερόβιους χημικοσυνθετικούς οργανισμούς για την παραγωγή ενέργειας που τη χρησιμοποιούν οι οργανισμοί για να ικανοποιήσουν τις ενεργειακές απαιτήσεις του μεταβολισμού τους, περιγράφονται ποιοτικά κατωτέρω:

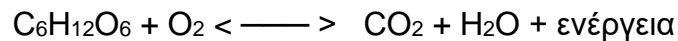
ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ (1. Αερόβιος, 2. Ανοξικός, 3. Αναγωγή Θεικών)



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Για την ποσοτική περιγραφή της ανωτέρω διεργασίας χρειάζεται να γραφούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που πραγματοποιούνται κατά τον αερόβιο χημικοσυνθετικό μεταβολισμό για την παραγωγή ενέργειας:

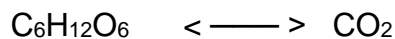
Αερόβια αναπνοή



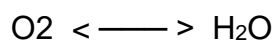
Τρόπος επίλυσης

Για να βρούμε την στοιχειομετρία της ανωτέρω αντίδρασης συνήθως χωρίζουμε την αντίδραση σε δύο ημιαντιδράσεις δηλαδή μια ημιαντίδραση οξειδωσης και μια ημιαντίδραση αναγωγής, π.χ. για την ανωτέρω αντίδραση προσδιορίζουμε τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις

Ημιαντίδραση οξειδωσης



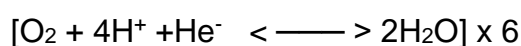
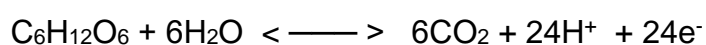
Ημιαντίδραση αναγωγής

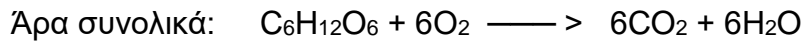
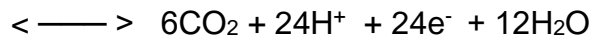
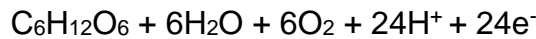


Στη συνέχεια η στοιχειομετρία των αντιδράσεων επιτυγχάνεται ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

1. Ισοστάθμιση ατόμων άλλων από O_2 και υδρογόνο
2. Ισοστάθμιση οξυγόνου με νερό
3. Ισοστάθμιση υδρογόνου με άτομα υδρογόνου
4. Ισοστάθμιση φορτίων με ηλεκτρόνια
5. Ισοστάθμιση ημιαντιδράσεων.

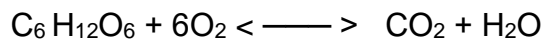
Εφαρμόζοντας τα ανωτέρω:





Παράδειγμα 20°

Υπολογίστε την κατανάλωση O_2 για την πλήρη οξείδωση 300 mg/l γλυκόζης, σε CO_2 από βακτήρια με βάση την ακόλουθη αντίδραση οξειδοαναγωγής:



Άρα τα βακτήρια για να οξειδώσουν 1 mole $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ καταναλώνουν 6 moles O_2 .

$$\text{MB γλυκόζης} = 6 \times 12 + 12 + 6 \times 16 = 180 \text{ gr}$$

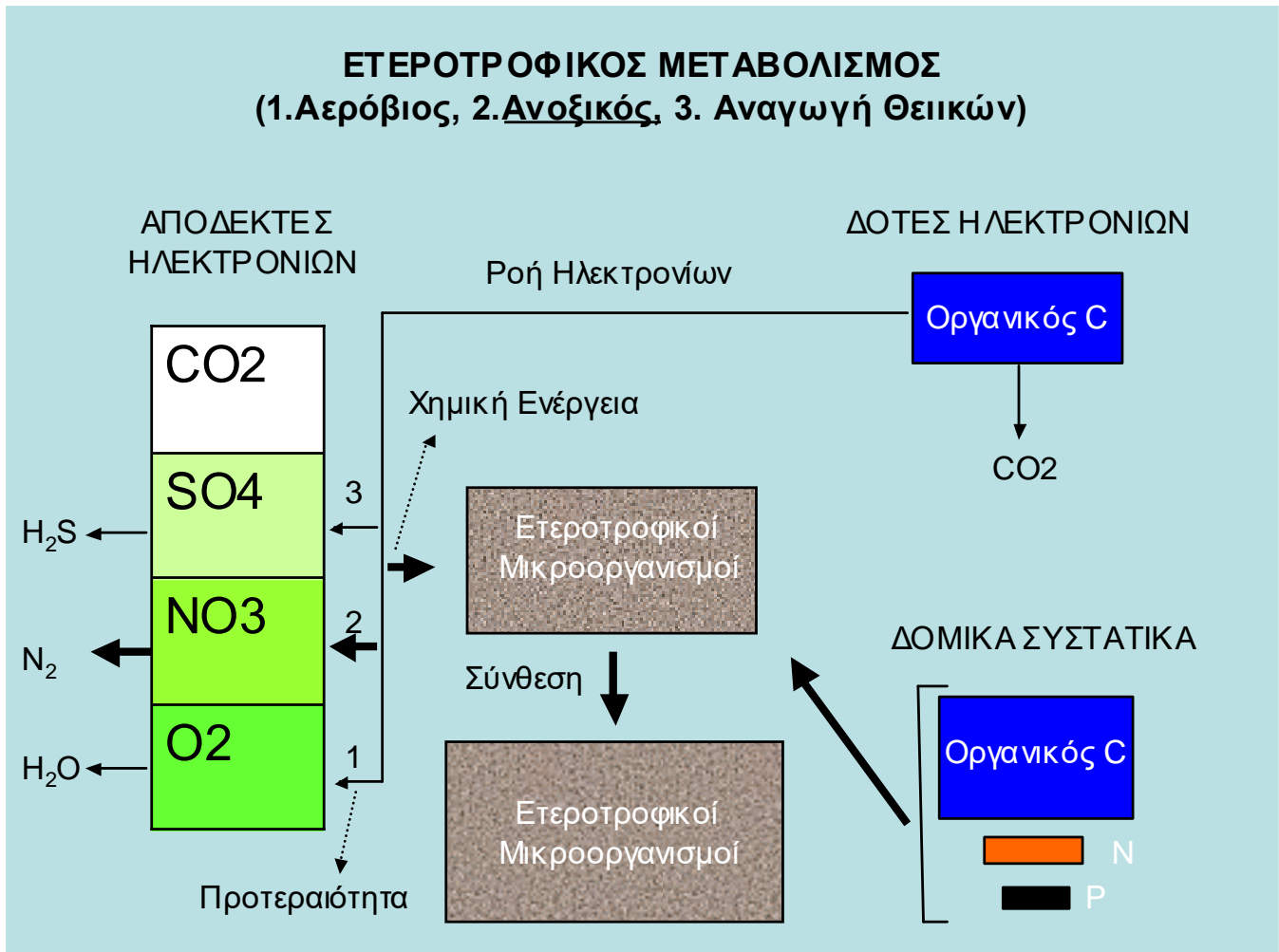
Άρα η οξείδωση 180 gr γλυκόζης από βακτήρια κάτω από αερόβιες συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση $6 \times 32 \text{ gr } \text{O}_2$.

Κατά συνέπεια για την οξείδωση 300 mg/l γλυκόζης, απαιτούνται:

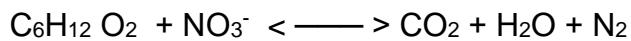
$$300 \text{ mg/l} \times 192/180 = 321 \text{ mg/l } \text{O}_2.$$

Άρα το αναμενόμενο αποτέλεσμα της παρουσίας γλυκόζης στο νερό είναι η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο νερό (αποξυγόνωση).

2. ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΑΝΟΞΙΚΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ – ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ

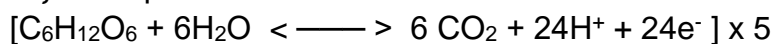


ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

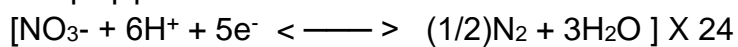


Ημιαντιδράσεις

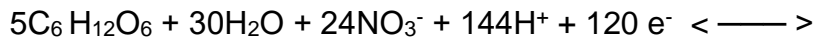
Οξείδωση



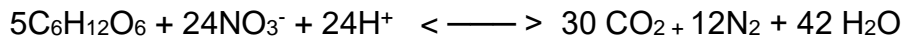
Αναγωγή NO_3^-



Προσθέτουμε

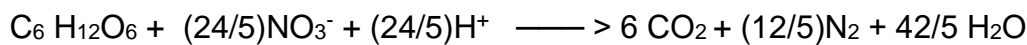


Τελικά



Παράδειγμα 21^ο

Υπολογίστε την κατανάλωση σε NO_3^- -N στη περίπτωση νερού που περιέχει 300 mg/l γλυκόζης κατά την ακόλουθη αντίδραση απονιτροποίησης:



Άρα τα βακτήρια για να οξειδώσουν 1 mole $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ καταναλώνουν 24/5 moles NO_3^- .

MB γλυκόζης = $6 \times 12 + 12 + 6 \times 16 = 180$ gr

MB νιτρικών = $14 + 16 \times 3 = 62$ gr

MB νιτρικού αζώτου = 14 gr

Άρα η οξείδωση 180 gr γλυκόζης από βακτήρια κάτω από ανοξικές συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση:

$$24/5 \times 62 \text{ gr } \text{NO}_3^- \text{ ή } 24/5 \times 14 \text{ gr } \text{NO}_3^- \text{-N} = 67,2 \text{ gr } \text{NO}_3^- \text{-N}$$

Κατά συνέπεια για την οξείδωση 300 mg/l γλυκόζης, απαιτούνται:

$$300 \text{ mg/l} \times 67,2/180 = 112 \text{ mg/l } \text{NO}_3^- \text{-N}$$

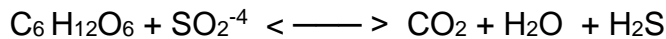
Στη περίπτωση που είναι δυνατή η αερόβια και η ανοξική αναπνοή, μεταξύ της αερόβιας οξείδωσης της γλυκόζης και της ανοξικής οξείδωσης της γλυκόζης τα βακτήρια θα πραγματοποιήσουν αυτή την αντίδραση που θα τους δώσει περισσότερη ενέργεια. Η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας δίνεται από την παράμετρο ΔG που ονομάζεται ελεύθερη ενέργεια μιας αντίδρασης.

- ΔG αερόβιας οξείδωσης γλυκόζης = -2880 kJ/mole γλυκόζης
- ΔG ανοξικής οξείδωσης γλυκόζης = -2720 kJ/mole γλυκόζης

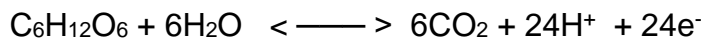
Αρνητικές τιμές της ελεύθερης ενέργειας υποδηλώνουν ότι η αντίδραση είναι αυθόρμητη και αποδίδει ενέργεια. Κατά συνέπεια η αερόβια οξείδωση της γλυκόζης αποδίδει περισσότερη ενέργεια στα βακτήρια και για το λόγο αυτό είναι η μόνη αντίδραση οξειδοαναγωγής που αναμένεται να πραγματοποιείται σε ένα υδάτινο σώμα που περιέχει γλυκόζη, οξυγόνο και νιτρικά. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατή η απονιτροποίηση παρουσία οξυγόνου.

3. ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΘΕΙΪΚΩΝ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΑΝΑΠΝΟΗ

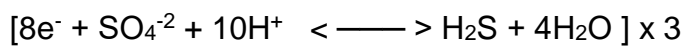
ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ



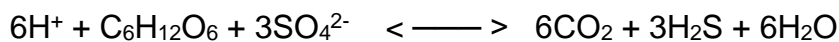
Ημιαντίδραση οξειδωσης



Ημιαντίδραση αναγωγής



Συνολικά:

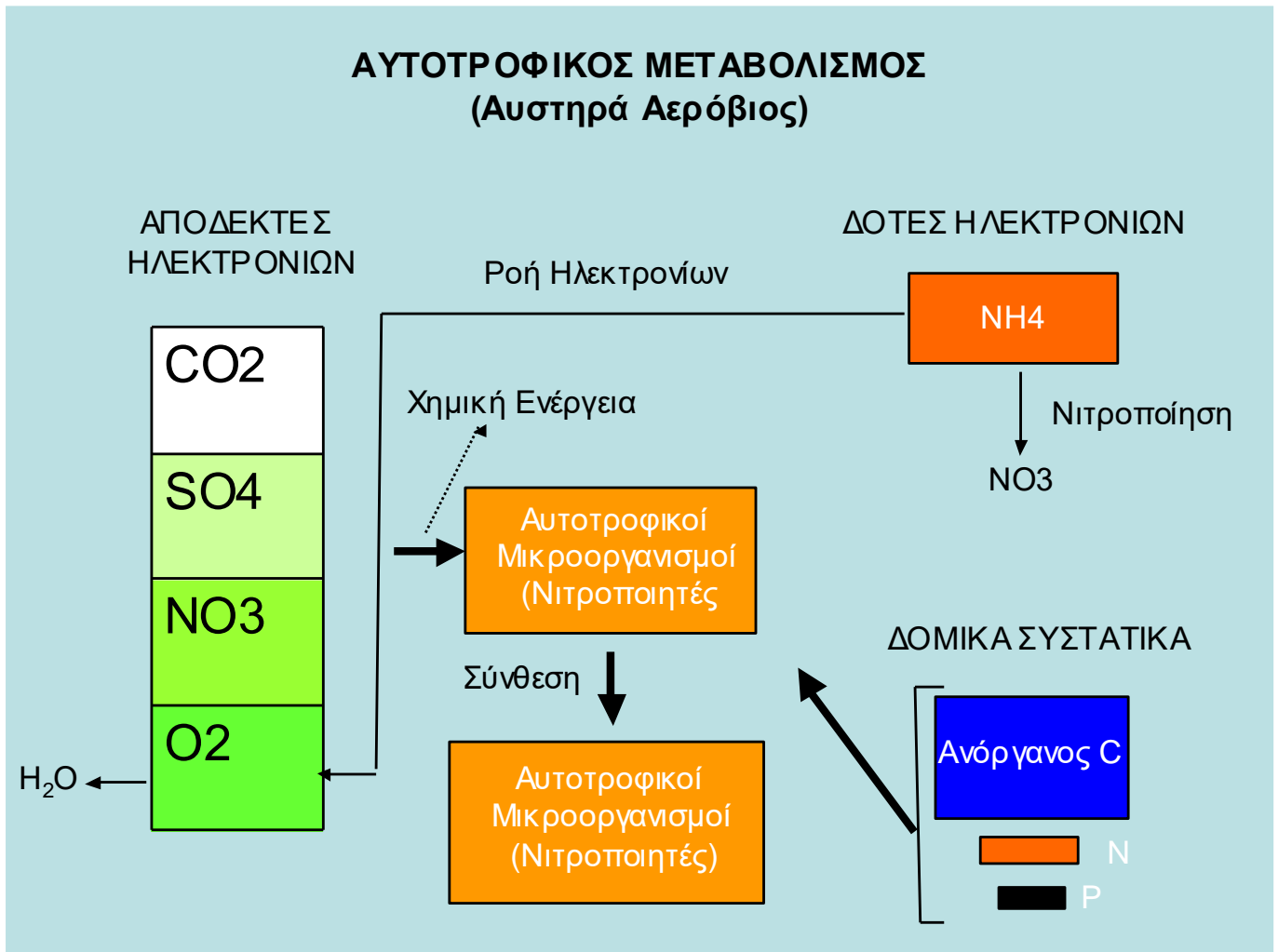


$$\Delta G = -492 \text{ KJ/mole γλυκόζης}$$

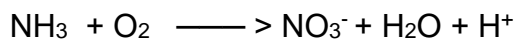
Η ανωτέρω αντίδραση αναμένεται να πραγματοποιείται από βακτήρια μόνο στη περίπτωση απουσίας οξυγόνου και νιτρικών καθώς η παραγόμενη ενέργεια από την οξείδωση της γλυκόζης και την αναγωγή των θειϊκών είναι πολύ μικρότερη.

ΔG αερόβια = - 2880 KJ/mole γλυκόζης > ΔG ανοξικά = - 2720 KJ/mole γλυκόζης > ΔG αναερόβια με θειϊκά = - 492 KJ/mole γλυκόζης

4. ΑΥΤΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΑΕΡΟΒΙΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ - ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ – ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ

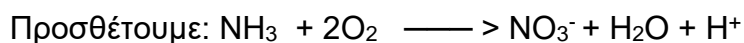
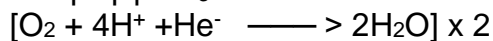


Ημιαντιδράσεις

Οξείδωση



Αναγωγή NO₃⁻



Άρα τα βακτήρια κατά τη νιτροποίηση για να οξειδώσουν 1 mole $\text{NH}_3\text{-N}$ καταναλώνουν 2 moles O_2 .

Ατομικό βάρος αμμωνιακού αζώτου = 14

Άρα η οξείδωση 14 gr αμμωνιακού αζώτου από βακτήρια κάτω από αερόβιες συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση 2×32 gr O_2 , δηλαδή για κάθε gr αμμωνιακού αζώτου που νιτροποιείται απαιτούνται $64/14 = 4,57$ gr O_2