

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)

$$C_1 = \text{μάζα ουσίας } C / \text{όγκος διαλύματος}$$

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

2. Ποσοστό μάζας (C_2)

$$(C_2) = \text{μάζα ουσίας } C / \text{μάζα διαλύματος}$$

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

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

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

3. Μοριακή Συγκέντρωση

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

(1 mole = μοριακό βάρος ουσίας σε gr πχ 1 mole O₂ = 32 gr)

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

4. Κανονικότητα (Normality)

Κανονικότητα = μάζα ουσίας/ l διαλύμ./ισοδύναμο βάρος

✓ Για ιόντα (Σ κατιόντων = Σ ανιόντων)

Ισοδύναμο βάρος = MB / φορτίο ιόντος

✓ Για οξέα – βάσεις

Ισοδύναμο βάρος = MB/η
(όπου η ο αριθμός των H⁺ ή OH⁻ που αντιδρούν)

✓ Για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Ισοδύναμο βάρος = MB/ η
(όπου η ο αριθμός των e που μεταφέρονται)

Παράδειγμα 1°

Νερό περιέχει 1% θειϊκό 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 νερό. Δίνεται πυκνότητα νερού, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=1 \text{ kg/l}$.

$$1\% \text{ CaSO}_4 \text{ κ.β.} = \frac{10 \text{ gr CaSO}_4}{1000 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr}}{1 \text{ l H}_2\text{O}} = 10000 \text{ mg/l}$$

$$1\% \text{ CaSO}_4 \text{ κ.β.} = \frac{1 \text{ gr CaSO}_4}{100 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 10000}{100 \times 10000} = \frac{10000}{1.000.000} = 10000 \text{ ppm}$$

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

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

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

Πώς αλλάζει η τιμή της συγκέντρωσης του CaSO_4 αν η πυκνότητα του νερού ισούται με 1,03 kg/l.

- Η συγκέντρωση σε όρους ppm παραμένει ίδια

$$\bullet \quad 1\% \text{ CaSO}_4 = \frac{10 \text{ gr}}{1000 \text{ gr H}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr}}{1000 / 1,03 \text{ l}} = 10300 \text{ mg/l H}_2\text{O}$$

Παράδειγμα 2°

Υπολογίστε την μοριακή συγκέντρωση M (molarity) και κανονικότητα N (normality) του διαλύματος που περιέχει 1% σε CaSO_4 κ.β.

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

$$\text{M}_{\text{CaSO}_4} = \frac{\text{moles CaSO}_4}{\text{l διαλύματος}} = \frac{10 \text{ gr/l} \times (1/136)}{1} = 0,07 \text{ M} \quad \text{ή} \quad 70 \text{ mM}$$

ΑΡΧΕΣ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Βασικές χημικές έννοιες

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) $120 \text{ mg/l CO}_3^{-2}$ με βάση τα ιόντα

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

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

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

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

B) $36,5 \text{ mg/l HCl}$

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

Άρα κανονική συγκέντρωση

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

Γ) 120 mg/l CO_3^- με βάση την αντίδραση $\text{CO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

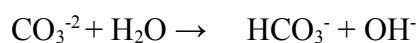
$$\text{MB CO}_3^{-2} = 60 \text{ gr}$$

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

Άρα κανονική συγκέντρωση

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

Δ) $120 \text{ mg/l CO}_3^{-2}$ με βάση την αντίδραση



1 HO^- αντιδρά με 1 mole CO_3^{2-}

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

Άρα κανονικότητα

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

Παράδειγμα 4^ο

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

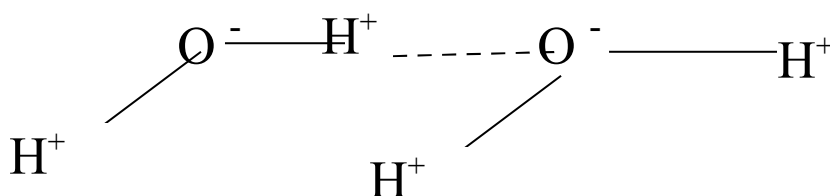
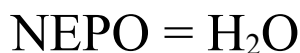


$$1 \text{ mole } \text{O}_2 = \text{MB } \text{O}_2/4\text{e}^- = 8 \text{ gr/eq} = 8 \text{ mg/meq}$$

Άρα

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

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

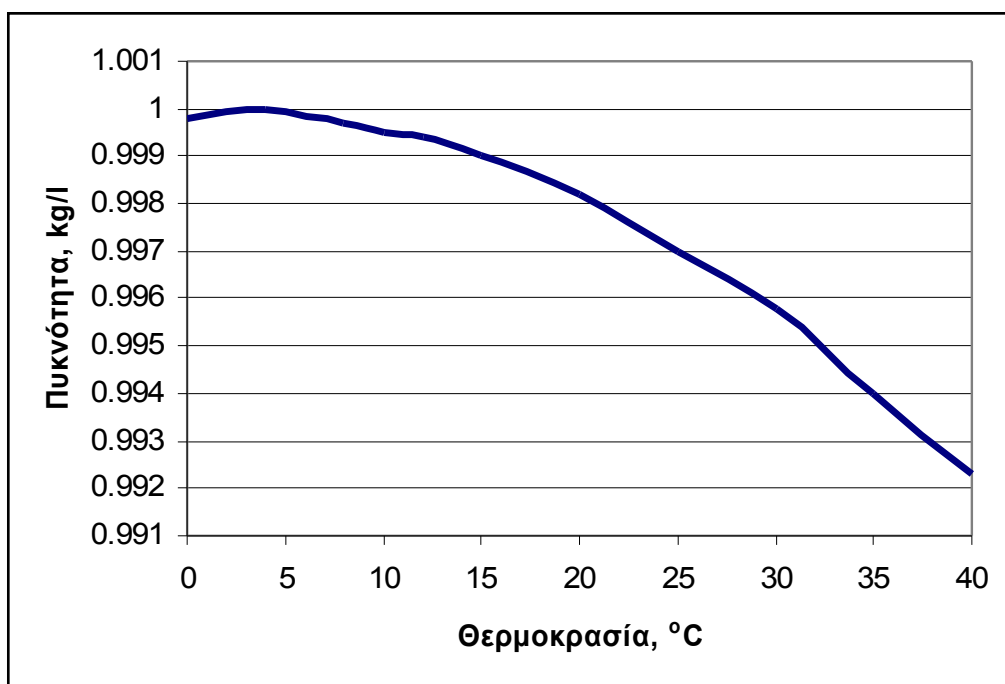


Στο μόριο του νερού και τα δύο άτομα του υδρογόνου βρίσκονται από την ίδια πλευρά του ατόμου του οξυγόνου και ενώνονται με αυτό με δεσμούς που σχηματίζουν μια γωνία 105° με το άτομο του οξυγόνου. Το κάθε άτομο του υδρογόνου έχει θετικό φορτίο ενώ το άτομο του οξυγόνου έχει αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα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

Η πολικότητα του νερού του επιτρέπει να είναι ένας πολύ καλός διαλύτης ικανός να διαλύει κατά ένα ποσοστό τουλάχιστον κάθε στερεό ή αέριο με το οποίο έρχεται σε επαφή. Με τον τρόπο αυτό το νερό μπορεί να διαλύει πολλά πετρώματα ή ρυπαντικές ουσίες με τις οποίες έρχεται σε επαφή. Τα περισσότερα πετρώματα είναι ανόργανα στερεά που αποτελούνται από ανιόντα και κατιόντα που συγκρατούνται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικούς δεσμούς. Το νερό έχει την ικανότητα να περιβάλλει τα θετικά φορτισμένα ιόντα με το αρνητικό φορτισμένο τμήμα του μορίου του (αντίστοιχα τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα με το θετικό φορτισμένο τμήμα του μορίου του νερού) απομονώνοντας με αυτό τον τρόπο τα ιόντα και εξουδετερώνοντας τις δυνάμεις έλξης λόγω των αντίθετων φορτίων. Με τον τρόπο αυτό τα ιόντα διαλύονται και μεταφέρονται με το νερό.

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

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



Στη 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 $10 \mu\text{m}$** , 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.

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.

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: $\text{pH} = 0$

Παράδειγμα 5^ο 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.

$$\text{Άρα } [\text{H}]^2 = 2,9 \times 10^{-15} \text{ M}^2$$

$$[\text{H}] = 5,4 \times 10^{-8} \text{ άρα } \text{pH} = -\log [5,4 \times 10^{-8}] = 7,27$$

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 CO_2 οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που επηρεάζουν την ολική αλκαλικότητα του νερού είναι οι ακόλουθες:

Υδροξυλίων $[\text{OH}^-]$

Ανθρακική ρίζα $[\text{CO}_3^{2-}]$

Όξινη ανθρακική ρίζα $[\text{HCO}_3^-]$

Πρωτόνια $[\text{H}^+]$

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

$$[\text{Alk}] = [\text{OH}^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]$$

όπου $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$ 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:

η ολική οξύτητα = - ολική αλκαλικότητα

$$[\text{Ολική οξύτητα}] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Σκληρότητα: Η περιεκτικότητα του νερού σε δισθενή μεταλλικά ιόντα κυρίως Ca^{++} και Mg^{++} .

$$\text{Σκληρότητα σε mg/l CaCO}_3 = \text{meq/l of M}^{+2} \times 50 \text{ mg/l}$$

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 6° Υπολογισμός σκληρότητας

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

$$\text{Σκληρότητα} = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] = \text{meq/l M}^{+2} \times 50 \text{ mg/meq CaCO}_3$$

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

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

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

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

Άρα συνολική σκληρότητα ως mg/l CaCO_3

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

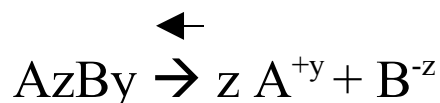
Αγωγιμότητα: Η αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ενός υδατικού διαλύματος. Το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το υδατικό διάλυμα μεταφέρεται μέσω των ιόντων και κατά συνέπεια η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ανάλογη του συνόλου των ιόντων που είναι διαλυμένα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

Αγωγιμότητα ($\mu\text{S/cm}$)

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

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 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:

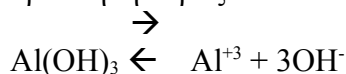
$$K_{sp} = [A^{+y}]^z \times [B^{-z}]^y$$

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

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

Παράδειγμα 7^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 $pH = 7$.



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

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

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

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 διαλυτό-

τητα 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. Αυξανόμενη 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 8° Νόμος του Henry για αέρια στο νερό

Υπολογίστε τη συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου στο νερό (S_{O_2}) 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} = mole O_2 / [moles O_2 + moles H_2O] = μοριακό κλάσμα του οξυγόνου στο νερό

P_{O_2} = μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα

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

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

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

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 $H_2O = 1000 \text{ gr} / 18 \text{ gr/mole} = 55,6 \text{ mole } H_2O/l$

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

Καθώς τα mole/l O_2 είναι πολύ λιγότερα των mole/l H_2O $\Rightarrow$

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

Άρα συγκέντρωση κορεσμού O_2 στο νερό $= 3,56 \times 10^{-4} \text{ moles/l} \times MB_{O_2}/\text{mole} =$
 $= 3,56 \times 10^{-4} \text{ moles/l} \times 32000 \text{ mg } O_2/\text{mole} =$
 $= 11,4 \text{ mg } O_2/l$

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

Άρα $X_{O_2} (20^\circ\text{C}) = 0,21 / (4,01 \times 10^4) = 5,2 \times 10^{-6}$

Άρα συγκέντρωση κορεσμού O_2 στο νερό $X_{O_2} (20^\circ\text{C}) = 9,3 \text{ mg } O_2 / l$

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

Ισχυρά και 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 $\text{p}K_A$ ως ακολούθως:

$$\text{p}K_A = -\log [K_A]$$

Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του $\text{p}K_A$ 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 $\text{p}K_A$ μικρότερες του 1, θεωρούνται ισχυρά οξέα. Ενδεικτικά δίνονται κατωτέρω κάποιες τιμές $\text{p}K_A$ για διάφορα οξέα.

Οξύ	$\text{p}K_A$
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 (HPO_4^{-2})	12,3

Ανάλογα με τη τιμή του pH και της pK_A σε διαλύματα που περιέχουν το οξύ διαλυμένο στο νερό μπορούμε να υπολογίσουμε προς την κατανομή μεταξύ του οξέος [HA] και της ρίζας αυτού $[A^-]$:

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

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

✓ Για $pH \gg pK_A$

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

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

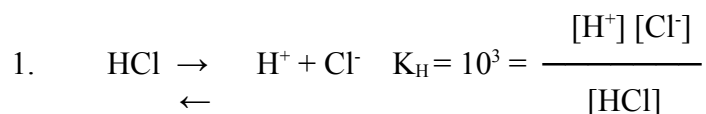
2. $[H_2O] \rightleftharpoons [H^+] + [OH^-] \quad K_W = 10^{-14} = [H^+] \times [OH^-]$

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

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

Παράδειγμα 9^ο Οξέα – Βάσεις: Ισχυρό οξύ

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



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

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

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

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

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

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 διάστασης του οξέος.

Παράδειγμα 10^ο Ασθενές οξύ

Υπολογίστε το pH και τα άλλα είδη που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει 10⁻² οξικού οξέος (CH₃COOH).

1. Ισορροπία οξικού οξέος



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

2. Ισορροπία νερού

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

3. Ισοζύγιο μάζας οξικού οξέος

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

4. Ισοζύγιο φορτίων

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

Θεωρούμε ότι καθώς το οξικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

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

Θεωρούμε ότι αφού προσθέτουμε κάποιο οξύ στο νερό:

$$[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

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

Αντικαθιστώντας στην 1^η σχέση έχουμε

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

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

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

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%)

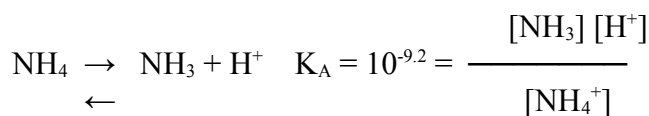
- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-2} - 4.47 \times 10^{-4} = 9.6 \times 10^{-3} \approx 10^{-2} \text{ mole/l}$ άρα αρχική παραδοχή σωστή
- 2) $[\text{H}^+] = 4.47 \times 10^{-4} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = 4.47 \times 10^{-4} + 10^{-10.65}$ άρα αρχική παραδοχή σωστή (η διαφορά είναι 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 11° Ασθενές οξύ ιόντα NH_4^+

Το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$) βρίσκεται στα νερά σε δύο μορφές NH_4^+ και NH_3 . Το μη ιονισμένο τμήμα του αμμωνιακού αζώτου δηλαδή 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 9.2, αντίστοιχα. Δίνεται σταθερά διάσπασης αμμωνιακού ιόντος $K_A = 10^{-9.2}$

1. Ισορροπία οξέος



2. Ισορροπία νερού

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

3. Ισοζύγιο ολικού αμμωνιακού αζώτου

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

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

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

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.1386 \times 10^{-4} \text{ moles/l} = 0.194 \text{ mg/l}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.2 \text{ mg/l} - 0.194 = 0.006 \text{ mg/l} \text{ άρα είμαστε κάτω από το όριο.}$$

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

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

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 ($\text{pH} = 9.2$) η λίμνη αντιμετωπίζει πρόβλημα τοξικότητας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της αμμωνίας.

Στοιχειομετρία αντιδράσεων

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

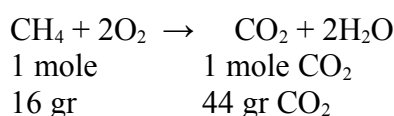
Η σημασία της στοιχειομετρίας δίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:

Παράδειγμα 12^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:

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

ΑΡΧΕΣ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Βασικές χημικές έννοιες

Με βάση τη στοιχειομετρία της καύσης του βιοαερίου

$$22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{CH}_4 \quad 1 \text{ mole CH}_4$$

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

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

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

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

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