

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Παγκόσμια Αποθέματα και οι Χρήσεις του Νερού

Όλες οι μορφές ζωής εξαρτώνται από το νερό.

Ο ρυθμός αύξησης της χρήσης του νερού κατά τα τελευταία 100 χρόνια ήταν διπλάσιος του ρυθμού αύξησης του πληθυσμού – Στενή σχέση μεταξύ ανάπτυξης και κατανάλωσης νερού.

Λογική πρόσβαση σε νερό (ΠΟΥ): 20 λίτρα/κεφαλή/ημέρα εντός 1 Km από την κατοικία/έδρα

Πολύ μεγαλύτερες χρήσεις νερού παγκοσμίως στη γεωργία/κτηνοτροφία ($\approx 70\%$) και στη βιομηχανία ($\approx 20\%$)

Υδατικό αποτύπωμα (ΥΑ): Ο όγκος του νερού που απαιτείται για την παραγωγή 1 Kg προϊόντος.

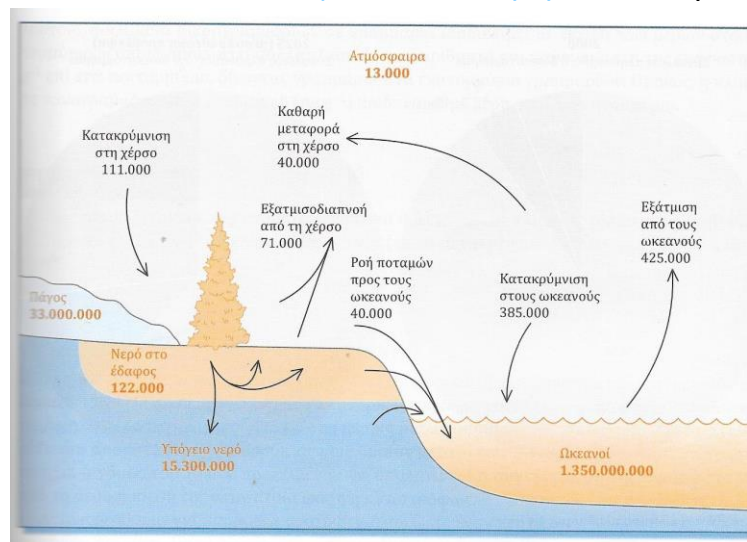
Έτσι το **βοδινό κρέας** έχει ΥΑ ≈ 15.000 L/Kg. Το πρόβειο, το χοιρινό και το κρέας των πουλερικών έχουν ΥΑ περίπου το 1/3 του βοδινού. Η παραγωγή ρυζιού (≈ 2.500 L/Kg), σίτου (≈ 1.800 L/Kg), καλαμποκιού (≈ 900 L/Kg) έχουν μικρότερο ΥΑ σε σχέση με το κρέας.

Το **γλυκό νερό** είναι **ιδιαίτερα περιορισμένο**. Περισσότερο από το **97%** του παγκόσμιου ύδατος είναι **θαλασσινό**. Το 75% του γλυκού νερού είναι δεσμευμένο σε παγετώνες-παγοκαλύμματα.

Οι λίμνες και τα ποτάμια αποτελούν μαζί λιγότερο από 0,01% του ολικού ύδατος στον πλανήτη. Το πόσιμο νερό προέρχεται περίπου κατά το ήμισυ από **το υπόγειο νερό**.

Οι **ετήσιες ροές νερού** (σε $\text{Km}^3/\text{έτος}$ – πορτοκαλί νούμερα) μεταξύ των παγκοσμίων αποθεμάτων του σε ωκεανούς, την ατμόσφαιρα και το έδαφος/υπέδαφος, **μαζί με το μέγεθος κάθε αποθέματος** (σε Km^3 – μαύρα νούμερα) παρουσιάζονται στο διπλανό σχήμα και αποτελούν τον **«Υδρολογικό Κύκλο»**.

Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε **τους τύπους των χημικών διεργασιών που επικρατούν στα φυσικά ύδατα** και πως η εφαρμογή της επιστήμης της χημείας μπορεί να αξιοποιηθεί στον **καθαρισμό νερού που προορίζεται για πόση**.



Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παράμετροι και μονάδες συγκέντρωσης της χημείας υδάτων

Οι βασικές χημικές αντιδράσεις της χημείας των φυσικών υδάτων ανήκουν σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **Οξέος-βάσεως και διαλυτότητας:** Ελέγχουν τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ανόργανων ιόντων, όπως των ανθρακικών, στο νερό
- **Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής:** Καθορίζουν το οργανικό περιεχόμενο του νερού

Συνήθεις μονάδες μέτρησης συγκεντρώσεων στην υγρή φάση: Κλίμακες τύπου «**μέρη ανά**» (πχ **μέρη ανά εκατομμύριο**, ppm ή **μέρη ανά δισεκατομμύριο**, ppb) εκφράζουν τον λόγο **της μάζας της διαλυμένης ουσίας προς τη μάζα του διαλύματος (ή του μέσου)** και όχι τον λόγο μορίων ή moles που χρησιμοποιούνται στην αέρια φάση. Επειδή η μάζα 1 L φυσικού ύδατος είναι πρακτικά ίση με 1 Kg, η διαλυτότητα μιας ουσίας σε mg/L διαλύματος είναι αριθμητικά ίση με τον αριθμό των mg/Kg διαλύματος.

Διαλυτότητα $\delta \text{ mg/Kg} = \delta \text{ mg}/1000 \text{ g} = \delta \times 10^{-3} \text{ g}/1000 \text{ g} = \delta \text{ g ουσίας}/1.000.000 \text{ g διαλύματος} = \delta \text{ ppm}$.

Γενικά, η τιμή της διαλυτότητας σε **ppm** μια οποιασδήποτε ουσίας που βρίσκεται σε ίχνη (μικρή συγκέντρωση) στο νερό ταυτίζεται με την τιμή αυτής σε μονάδες **mg ανά λίτρο**. Ομοίως, η κλίμακα **ppb** ισοδυναμεί με **μg ανά λίτρο** και η κλίμακα **ppt** σε **ng ανά λίτρο**.

Για ουσίες που ανιχνεύονται σε πολύ μικρές ποσότητες (ως ίχνη ή προσμίξεις) σε μέσα όπως το έδαφος ή βιολογικά υποστρώματα (πχ στο λιπαρό μέρος ενός ψαριού) χρησιμοποιούνται οι μονάδες **μg (της πρόμιξης) ανά g (του μέσου)**, πχ για ένα παρασιτοκτόνο στο χώμα 20 μg/g (= $20 \times 10^{-6} \text{ g πρόσμιξης/g χώματος} = 20 \text{ g}/1.000.000 \text{g} = 20 \text{ ppm}$). Οπότε **μg/g** ισοδυναμούν με **ppm**. Ομοίως **ng/g** ισοδυναμούν με **ppt**.

Διαλυτότητα αερίων και VOCs στο νερό

Αέρια (πχ O_2 ή CO_2) ή πτητικές ενώσεις (πχ VOCs) που βρίσκονται διαλυμένες σε φυσικά ύδατα δύναται να εξατμιστούν σταδιακά από την υγρή φάση προς τον υπερκείμενο αέρα. Αντιστρόφως, η παρουσία αυτών των ουσιών στον αέρα μπορεί να οδηγήσει στη μερική διαλυτοποίησή τους στα φυσικά ύδατα.

Αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων:

Νόμος του Henry: $K_H = [\text{Ουσία}]_{(aq)} / [\text{Ουσία}]_{(g)} = [\text{Ουσία}]_{(aq)} / P_{\text{ουσία}} \rightarrow [\text{Ουσία}]_{(aq)} = K_H P_{\text{ουσία}}$

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Διαλυτότητα αερίων και VOCs στο νερό

Παράδειγμα: Διαλυμένο βενζόλιο στο νερό σε συγκέντρωση 1000 ppm. Πόση είναι η μερική πίεση του βενζολίου στο υπερκείμενο νερό; Δίνονται η γραμμομοριακή μάζα του βενζολίου = 78,12 g/mol και η τιμή της σταθερά Henry του βενζολίου, $K_H = 0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Λύση: $[\text{Βενζόλιο}] = 1000 \text{ ppm} = 1000 \text{ mg/L} = 1 \text{ g/L} = 1/78,12 \text{ mol/L} = 0,013 \text{ mol/L}$

$P_{\text{Βενζόλιο}} = [\text{Βενζόλιο}]/K_H = 0,013 \text{ mol L}^{-1}/0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} = 0,07 \text{ atm}$

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Διαλυμένο Οξυγόνο

Για τη διάλυση του O_2 στο νερό ισχύει η ισορροπία $\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{aq})$ όπου η σταθερά ισορροπίας είναι η σταθερά Henry (K_H) η οποία στους 25°C είναι $K_H = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαλυμένου O_2 στο νερό λαμβάνουμε επίσης υπόψη ότι στον ξηρό αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας η μερική πίεση του O_2 στον αέρα είναι $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$.

Οπότε $[\text{O}_2](\text{aq}) = K_H \times P_{\text{O}_2} = 1,3 \times 10^{-3} \times 0,21 \text{ mol L}^{-1} = 1,3 \times 0,21 \times 32 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 8,7 \text{ mg/L} = \mathbf{8,7 \text{ ppm}}$

Η διάλυση του νερού είναι εξώθερμη διεργασία και κατά συνέπεια η K_H είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας T.

Για το λόγο αυτό, **όταν η θερμοκρασία αυξάνεται** η K_H μικραίνει και έτσι και **η διαλυτότητα του O_2 στο νερό μειώνεται** επίσης. Στους 35°C αυτή είναι γύρω στα **7 ppm** ενώ στους 0°C ισούται με **14,7 ppm**.

Νερό ποταμών ή λιμνών που έχει θερμανθεί τεχνητά θεωρείται ότι έχει υποστεί θερμική ρύπανση καθώς κατά την ισορροπία θα περιέχει λιγότερο διαλυμένο οξυγόνο το οποίο αν είναι μικρότερο από 5 ppm καθιστά προβληματική την επιβίωση των περισσότερων ειδών ψαριών.

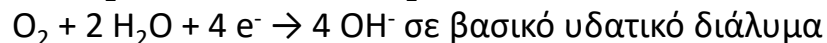
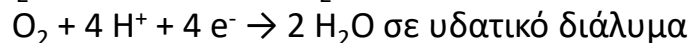
Η θερμική ρύπανση συμβαίνει σε **περιοχές εργοστασίων ηλεκτρικής ενέργειας** (είτε ορυκτών καυσίμων, είτε πυρηνικών, είτε ηλιακών) τα οποία αντλούν ψυχρό νερό από γειτονικά ποτάμια ή λίμνες και το χρησιμοποιούν για σκοπούς ψύξης και έπειτα το επιστρέφουν κατά πολύ θερμότερο πίσω στην πηγή του.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Διαλυμένο Οξυγόνο

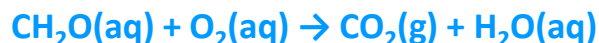
Το μοριακό οξυγόνο είναι ο σημαντικότερος οξειδωτικός παράγοντας στα φυσικά ύδατα. Κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση το O_2 ανάγεται είτε σε H_2O ή σε OH^- , σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Νερό σε αβαθείς χειμάρρους και ποταμούς υφίσταται αερισμό μέσω της ροής και έτσι εμπλουτίζεται διαρκώς με μοριακό οξυγόνο. Αντίθετα, στάσιμο νερό ή νερό κοντά στον πυθμένα μιας βαθιάς λίμνης στερείται σχεδόν πλήρως οξυγόνου λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με οργανική ύλη και ταυτόχρονα της έλλειψης μηχανισμού ταχείας αναπλήρωσής του (μέσω τυρβώδους ροής).

Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Η πιο συνήθης οξείδωση από το διαλυμένο οξυγόνο του νερού αφορά σε οργανική ύλη βιολογικής προέλευσης (νεκρή φυτική ύλη, ζωικά απόβλητα, αστικά οργανικά απόβλητα). Η απλοποιημένη αντίδραση που μπορεί να περιγράψει αυτή τη διαδικασία είναι η παρακάτω:



Επιπλέον στα φυσικά νερά το διαλυμένο οξυγόνο οξειδώνει διαλυμένη αμμωνία, NH_3 , και αμμώνιο, NH_4^+ (επίσης αποτέλεσμα βιολογικής δραστηριότητας) προς νιτρικό ιόν, NO_3^- .

Βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD) είναι η δυνατότητα της οργανικής και της βιολογικής ύλης ενός δείγματος φυσικού ύδατος να καταναλώνει οξυγόνο μέσω μιας διαδικασίας η οποία καταλύεται από την παρουσία βακτηρίων.

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο ισούται με την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται ως αποτέλεσμα της οξείδωσης της διαλυτής οργανικής ύλης ενός δείγματος.

Το BOD υπολογίζεται πειραματικά με προσδιορισμό της διαφοράς στη συγκέντρωση του διαλυμένου O_2 κατά την έναρξη και το τέλος μιας χρονικής περιόδου (συνήθως 5 ημέρες, BOD_5), κατά την οποία ένα σφραγισμένο υδατικό δείγμα παρούσα βακτηρίων διατηρείται στο σκοτάδι σε σταθερή θερμοκρασία ($20^\circ C$ ή $25^\circ C$) σε σταθερό pH.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Αν το δείγμα αναμένεται να έχει υψηλή τιμή BOD ($> 8,7 \text{ mg O}_2/\text{L}$ στους 25°C που είναι η μέγιστη διαλυτότητα του O_2), αραιώνεται αρχικά με καθαρό νερό κορεσμένο σε O_2 , προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκές O_2 για την οξείδωση του συνόλου της οργανικής ύλης εντός του δείγματος.

Το BOD_5 αντιστοιχεί σε μια τιμή περίπου 80% εκείνης που θα προσδιοριζόταν αν η πειραματική διαδικασία συνεχιζόταν για μεγάλο χρονικό διάστημα (τουλάχιστον 20 μέρες) για πλήρη οξείδωση.

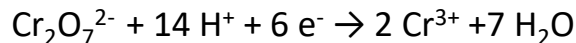
Για μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα μια τυπική τιμή BOD είναι $0,7 \text{ mg O}_2/\text{L}$, ενώ σε ύδατα ρυπασμένα με οργανικές ενώσεις από ζωικά απόβλητα, απόβλητα τροφίμων ή λύματα το BOD μπορεί να είναι αρκετές εκατοντάδες mg O_2 ανά λίτρο. Αν αυτό το νερό δεν υφίσταται συνεχή αερισμό σύντομα θα απωλέσει το διαλυμένο οξυγόνο του και τα ψάρια που διαβιούν σε αυτό θα πεθάνουν.

Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

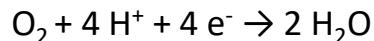
Η χημική απαίτηση σε οξυγόνο (chemical oxygen demand, COD) ενός δείγματος νερού, είναι η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από το δείγμα όπως αυτή προσδιορίζεται μέσω της ογκομέτρησής του δείγματος με έναν ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα (όπως το διχρωμικό ιόν, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, μέσω ενός αλατός του πχ διχρωμικό κάλιο, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Η οξείδωση της διαλυτής οργανικής ύλης του νερού γίνεται από τον χημικό οξειδωτικό παράγοντα και όχι από το O_2 . Το πείραμα ολοκληρώνεται πολύ πιο γρήγορα.

Ένα mole $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ χρειάζεται 6 ηλεκτρόνια για να αναχθεί



ενώ αντίστοιχα ένα mole O_2 χρειάζεται 4 ηλεκτρόνια για να αναχθεί



Επομένως, τα moles του O_2 που θα απαιτούνταν για την οξείδωση της οργανικής ύλης του υδατικού δείγματος ισούνται με 1,5 φορές τον αριθμό των moles του διχρωμικού ιόντος που χρησιμοποιούνται στην πράξη.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο

Πρόβλημα: Δείγμα νερού όγκου 25 ml ογκομετρήθηκε με 0,001 M $K_2Cr_2O_7$ και απαιτήθηκαν 8,3 ml μέχρι το τελικό σημείο. Ποια είναι η χημική απαίτηση σε οξυγόνο του δείγματος;

Λύση: Ο αριθμός των moles του διχρωμικού ιόντος που χρησιμοποιήθηκαν είναι $0,001 \text{ mol/L} \times 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ (για δείγμα 25 ml).

Για δείγμα 1000 ml ο αριθμός αυτός είναι $8,3 \cdot 10^{-6} \times (1000/25) = 332 \cdot 10^{-6} \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}/L$.

Κατά συνέπεια θα απαιτούνταν $1,5 \times 332 \cdot 10^{-6} = 498 \cdot 10^{-6} \text{ mol } O_2/L$ δηλ. $32 \times 498 \cdot 10^{-6} \text{ gr } O_2/L = 15936 \cdot 10^{-6} \text{ gr } O_2/L = 15,936 \cdot 10^{-3} \text{ gr } O_2/L = 15,936 \text{ mg } O_2/L$.

Σημείωση για μέτρηση COD: Το διχρωμικό ιόν είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και οξειδώνει ουσίες που χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα βραδεία κατανάλωση οξυγόνου σε φυσικά ύδατα και οι οποίες κατά συνέπεια δεν αποτελούν ουσιαστικό κίνδυνο ως προς τη δυνατότητά να μειώσουν το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό. Τέτοιες ουσίες είναι για παράδειγμα η κελλουλόζη (cellulose) και τα ιόντα Cl^- οι οποίες δεν θα οξειδώνονταν ποτέ από το O_2 σε μία μέτρηση προσδιορισμού του BOD.

Έτσι η τιμή του COD σε ένα υδατικό δείγμα προκύπτει κατά κανόνα ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του BOD.

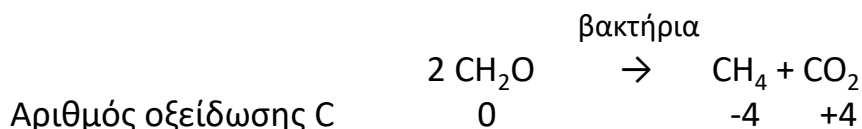
Σημείωση για μέτρηση BOD: Υπάρχουν αρκετές οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι τοξικές και ανθεκτικές στη βιοαποικοδόμηση όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω μιας μέτρησης BOD, η οποία μπορεί έτσι να προκύψει χαμηλή, χωρίς όμως το δείγμα νερού να είναι καθαρό! Αν υπάρχει υποψία για την ύπαρξη τέτοιων ενώσεων σε ένα δείγμα νερού πρέπει να γίνει οπωσδήποτε και μέτρηση COD.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Αποσύνθεση οργανικής ύλης στο νερό

Η διαλυμένη οργανική ύλη θα αποσυντεθεί στο νερό όταν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (απουσία O_2) και εφόσον είναι παρόντα κατάλληλα βακτήρια. Αναερόβιες συνθήκες συνήθως σε έλη και πυθμένες βαθέων λιμνών. Τα βακτήρια επιδρούν στον άνθρακα της διαλυμένης οργανικής ύλης (CH_2O) για την αυτό-οξείδωση της



Η παραπάνω είναι παράδειγμα **αντίδρασης ζύμωσης**, που είναι μια αντίδραση όπου τόσο οι οξειδωτικοί όσο και οι αναγωγικοί παράγοντες είναι οργανικά υλικά.

Το μεθάνιο είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό. Σχηματίζει φυσαλίδες που μπορεί να γίνουν ορατές ανερχόμενες στην επιφάνεια ελών και κάποιες φορές αναφλέγονται. (Μεθάνιο: αέριο των βάλτων).

Η ίδια αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μονάδες χώνευσης (πχ σε αγροτικές περιοχές αναπτυσσόμενων χωρών) για την μετατροπή ζωικών αποβλήτων σε αέριο μεθάνιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Επίσης η αντίδραση ζύμωσης λαμβάνει χώρα σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

Οι αναερόβιες συνθήκες συνιστούν αναγωγικά περιβάλλοντα.

Έτσι οι αδιάλυτες ενώσεις Fe^{3+} που βρίσκονται σε ιζήματα στον πυθμένα λιμνών μετατρέπονται σε διαλυτές ενώσεις Fe^{2+} , οι οποίες έτσι «μπαίνουν» στο νερό της λίμνης. $Fe^{3+} (\text{αδιάλυτος}) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(\text{aq})$

Στρωματοποίηση λίμνης

Κατά τη διάρκεια του **καλοκαιριού**, συχνά το νερό μιας λίμνης **στρωματοποιείται**:

Νερό κοντά στην επιφάνεια της λίμνης θερμαίνεται μέσω απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ **εκείνο που βρίσκεται βαθύτερα** από το επίπεδο διείσδυσης του ηλιακού φωτός **παραμένει ψυχρότερο**.

Το θερμό νερό έχει μικρότερη πυκνότητα από το ψυχρό (σε θερμοκρασίες άνω των $4^\circ C$) και έτσι το θερμό ανώτερο στρώμα «επιπλέει» πάνω από το υποκείμενο ψυχρό, με μικρή μεταφορά μεταξύ τους.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Στρωματοποίηση λίμνης

Το ανώτερο στρώμα (επιλίμνιο) περιέχει επίπεδα διαλυμένου O_2 κοντά στον κορεσμό τόσο λόγω της επαφής με τον αέρα όσο και από το O_2 που παράγεται από τη φωτοσύνθεση των φυκών.

Οι **αερόβιες συνθήκες στο επιλίμνιο** οδηγούν τα στοιχεία που βρίσκονται εκεί να είναι στις πλέον οξειδωμένες μορφές τους δηλ. με τον πιο υψηλό αριθμό οξείδωσης τους: C (+4), S (+6), N (+5), Fe(+3).

Στο **κατώτερο στρώμα (πυθμένας, υπολίμνιο)** το νερό έχει **σημαντικά μειωμένα επίπεδα οξυγόνου**, τόσο επειδή δεν βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα καθώς και επειδή το O_2 καταναλώνεται κατά την αποσύνθεση βιολογικού υλικού, όπως νεκρά φύκη, το οποίο έχει καταβυθιστεί.

Οι **αναερόβιες συνθήκες στο υπολίμνιο** οδηγούν τα στοιχεία που βρίσκονται εκεί να είναι στις πλέον αναηγμένες μορφές τους δηλ. τον πιο χαμηλό αριθμό οξείδωσης τους: C (-4), S (-2), N (-3), Fe(+2).

The diagram illustrates the chemical species found in different layers of a lake, separated by a dashed line representing the water column interface. The top layer is labeled 'Αερόβιες συνθήκες (θερμά νερά)' (Aerobic conditions (warm water)) and the bottom layer is labeled 'Αναερόβιες συνθήκες (ψυχρά νερά)' (Anaerobic conditions (cold water)).

Αερόβιες συνθήκες (θερμά νερά)	Αναερόβιες συνθήκες (ψυχρά νερά)
CO_2	CH_4
H_2CO_3	H_2S
HCO_3^-	NH_3
SO_4^{2-}	NH_4^+
NO_3^-	$Fe^{2+}(aq)$
$Fe(OH)_3$	

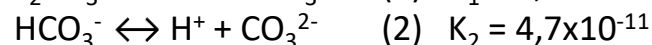
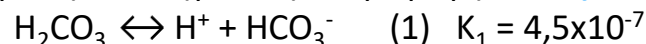
Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΧΗΜΕΙΑ ΟΞΕΩΝ-ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ: ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ακόμα και τα «απολύτως καθαρά» φυσικά ύδατα περιέχουν σημαντικές ποσότητες διαλυτού CO_2 και των ανιόντων που αυτό παράγει. Επίσης περιέχουν κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} . Το pH τέτοιων φυσικών υδάτων σπανίως ισούται ακριβώς με 7,0.

Διοξείδιο του Άνθρακα σε Νερό

Η οξεοβασική χημεία στα φυσικά ύδατα κυριαρχείται από την αλληλεπίδραση του **ανθρακικού ιόντος** (CO_3^{2-}) που είναι μία μετρίως ισχυρή βάση με το **ανθρακικό οξύ** (H_2CO_3) το οποίο είναι ασθενές. Η διάσπαση του H_2CO_3 γίνεται σε δύο στάδια με την πρώτη να οδηγεί στην παραγωγή του **όξινου ανθρακικού ιόντος** (HCO_3^-).



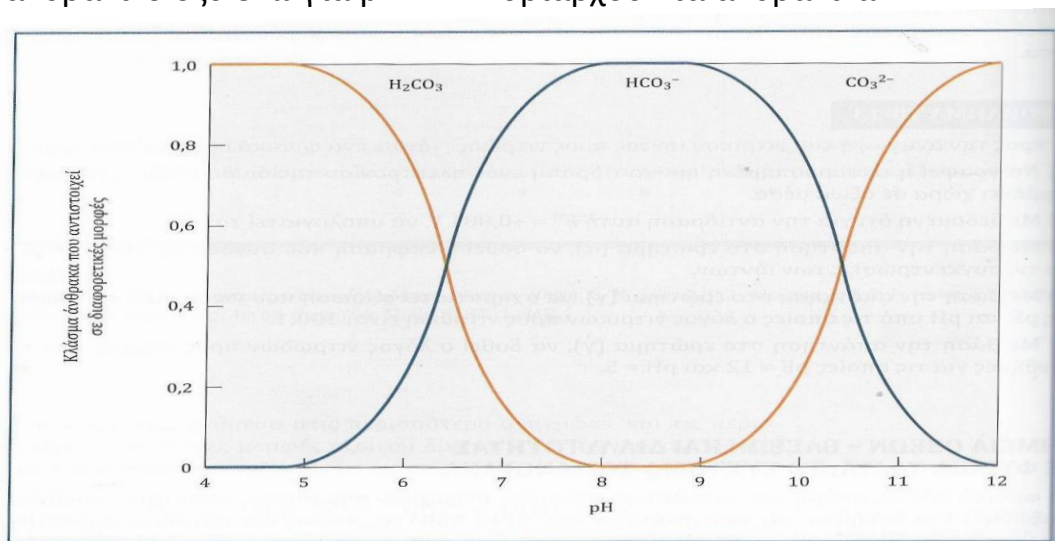
Για τις δύο παραπάνω ισορροπίες ισχύει ότι $K_1 \gg K_2$

Για την κυρίαρχη ανόργανου άνθρακα σε δεδομένο pH μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το παρακάτω διάγραμμα μορφών για το σύστημα ανθρακικό οξύ – όξινα ανθρακικά – ανθρακικά.

Παρατηρούμε ότι για $\text{pH} < 5$ κυριαρχεί το ανθρακικό οξύ ενώ για $\text{pH} > 12$ κυριαρχούν τα ανθρακικά.

Τα όξινα ανθρακικά κυριαρχούν σε pH μεταξύ 8-9 και είναι η κύρια (αλλά όχι η κυρίαρχη μορφή σε pH 7-8 και 9-10).

Στο pH της φυσικής βροχής (=5.6) το μεγαλύτερο μέρος του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα είναι σε μορφή ανθρακικού οξέος αλλά ένα μετρήσιμο κλάσμα αντιστοιχεί στο όξινο ανθρακικό ιόν.

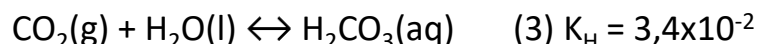


Χημεία Φυσικών Υδάτων

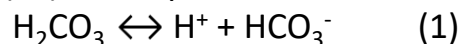
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CO_2 – ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ

Το ανθρακικό οξύ καταλήγει στα φυσικά ύδατα από τη διαλυτοποίηση του αερίου διοξειδίου του άνθρακα. Το τελευταίο προέρχεται είτε από τον αέρα είτε από την αποσύνθεση οργανικής ύλης.

Το αέριο CO_2 στον αέρα και το H_2CO_3 στο νερό το οποίο είναι σε επαφή με την επιφάνεια βρίσκονται σε ισορροπία.

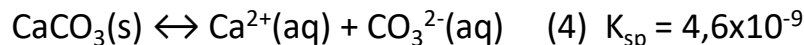


Στη συνέχεια το ανθρακικό οξύ ιονίζεται προς όξινο ανθρακικό ιόν.

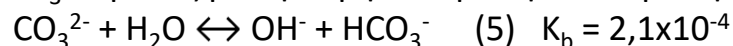


Σε φυσικά ύδατα τα οποία είναι σε επαφή με ασβεστολιθικά πετρώματα στον πυθμένα πραγματοποιείται φόρτιση με ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}).

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα αποτελούνται σε μεγάλο μέρος από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) το οποίο είναι σχεδόν αδιάλυτο, εντούτοις μια μικρή ποσότητά του διαλύεται με την επαφή με το νερό.



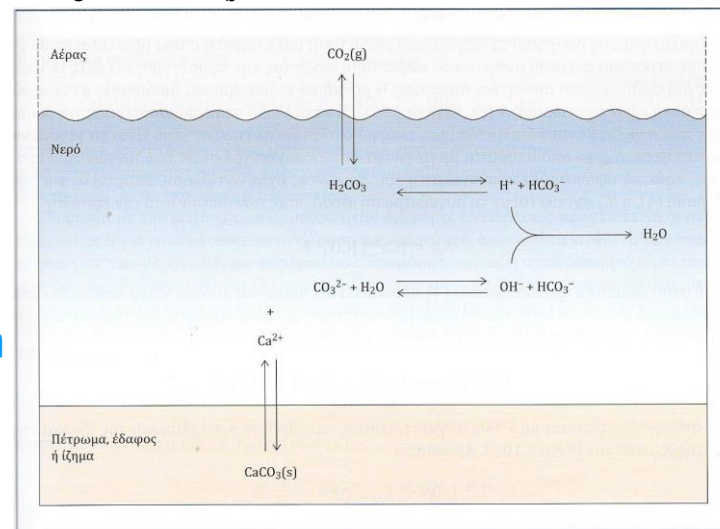
Στα ασβεστούχα ύδατα το διαλυμένο CO_3^{2-} δρα ως βάση σύμφωνα με την αντίδραση



Οι παραπάνω αντιδράσεις στο φυσικό τριφασικό σύστημα (αέρας, νερό, πέτρωμα) συνοψίζονται οπτικά στο διπλανό σχήμα.

Θα δείξουμε στη συνέχεια ότι συνολικά:

Η ταυτόχρονη παρουσία τόσο του CO_2 όσο και του CaCO_3 αυξάνει τη διαλυτότητα και των δύο ουσιών και τα ιόντα H^+ και OH^- που παράγονται εμμέσως από τη διαλυτοποίησή τους εξουδετερώνουν το ένα το άλλο, οδηγώντας σε νερό με σχεδόν ουδέτερο pH



Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CO₂ – ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ

Νερό σε Ισορροπία με Στερεό Ανθρακικό Ασβέστιο: Πρώτη Προσέγγιση

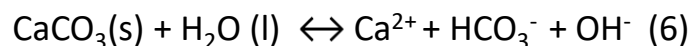
Σε πρώτη προσέγγιση, ας θεωρήσουμε μια μάζα νερού που βρίσκεται σε ισορροπία με περίσσεια ανθρακικού ασβεστίου, με όλες τις υπόλοιπες αντιδράσεις να είναι αμελητέας σημασίας.

Η μοναδική διαδικασία στην περίπτωση αυτή είναι η αντίδραση (4) (Διαφάνεια 82) που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ του στερεού CaCO₃ (ένα ελαφρά διαλυτό άλας) και των διαλυμένων ιόντων Ca²⁺ και CO₃²⁻ στο νερό.

Ισχύει ότι $K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = S^2 = 4,6 \times 10^{-9}$ όπου S = διαλυτότητα του CaCO₃ η οποία προκύπτει ίση με **$S = 6,8 \times 10^{-5} \text{ M}$** .

Νερό σε Ισορροπία με Στερεό Ανθρακικό Ασβέστιο: Δεύτερη Προσέγγιση

Όμως το διαλυμένο ανθρακικό ιόν δρα στο νερό ως βάση (Αντίδραση (5), Διαφάνεια 82) και κατά συνέπεια η ταυτόχρονη παρουσία των αντιδράσεων (4) και (5) (Διαφάνεια 82) οδηγεί στην παρακάτω αντίδραση συνολική αντίδραση



η οποία έχει σταθερά ισορροπίας $K_6 = K_{sp}K_b = (4,6 \times 10^{-9}) \times (2,1 \times 10^{-5}) = 9,7 \times 10^{-13}$

Η Κ6 εκφράζεται ως εξής: $K_6 = [Ca^{2+}][HCO_3^-][OH^-]$

Θεωρώντας ότι η αντίδραση (6) είναι η μοναδική σχετική διαδικασία στο σύστημα, τότε προκύπτει μια νέα έκφραση για τη διαλυτότητα S του και συγκεκριμένα

$$S = [Ca^{2+}] = [HCO_3^-] = [OH^-]$$

Προκύπτει ότι $S^3 = 9,7 \times 10^{-13}$ και κατά συνέπεια $S = 9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Παρατηρούμε αύξηση της διαλυτότητας του σε σχέση με εκείνη που υπολογίζεται από την αντίδραση (4) μόνο (Πρώτη προσέγγιση) καθώς μεγάλο μέρος των παραγόμενων ανθρακικών ιόντων καταναλώνεται αντιδρώντας με μόρια νερού. Έτσι η ισορροπία της αντίδρασης (4) μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

Το pH αυτού του διαλύματος προκύπτει ίσο με $pH = 14 - pOH = 14 - \log[OH^-] = 10,0$. Διάλυμα μετρίως αλκαλικό.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CO₂ – ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ

Νερό σε Ισορροπία με Στερεό Ανθρακικό Ασβέστιο: Δεύτερη Προσέγγιση

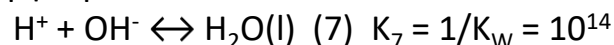
Εφαρμογή: Να γίνει ο υπολογισμός της διαλυτότητας του ανθρακικού ασβεστίου χρησιμοποιώντας μια χειμερινή θερμοκρασία νερού ίση με 5°C. Στη θερμοκρασία αυτή, $K_{sp} = 8,1 \times 10^{-9}$ για το , $K_a = 2,8 \times 10^{-11}$ για το HCO_3^- και $K_w = 0,2 \times 10^{-14}$ για τη διάσταση του νερού. Αυξάνεται ή μειώνεται η διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου με την αύξηση της θερμοκρασίας?

Νερό σε Ισορροπία με CaCO₃ και ατμοσφαιρικό CO₂

Λαμβάνονται υπόψη και οι υπόλοιπες σημαντικές μορφές του άνθρακα στο νερό όπως το CO₂ και το H₂CO₃, λόγω της αλληλεπίδρασης υγρής και αέριας φάση.

Οι επιπλέον αυτές αντιδράσεις εξετάζονται στο πλαίσιο μιας υδάτινης μάζας που βρίσκεται επίσης σε ισορροπία με στερεό ανθρακικό ασβέστιο, δηλαδή το σύστημα τριών φάσεων (Σχήμα διαφάνειας 82).

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση (1) παράγει H⁺ το οποίο αντιδρά με το ιόν OH⁻ το οποίο παράγεται από την αντίδραση (5) οδηγώντας σε παραγωγή νερού.



Αθροίζουμε τις αντιδράσεις (1)+(3)+(4)+(5)+(7) για να προκύψει η συνολική διαδικασία και προκύπτει η παρακάτω αντίδραση



Συμπεραίνουμε ότι συνδυάζοντας ισομοριακές ποσότητες στερεού ανθρακικού ασβεστίου και ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα παράγεται υδατικό όξινο ανθρακικό ασβέστιο Ca(HCO₃)₂, χωρίς καμμία φαινομενική παραγωγή ή κατανάλωση οξύτητας ή αλκαλικότητας.

«Γιγάντια» τιτλοδότηση ενός οξέος προερχόμενου από το CO₂ του αέρα με μια βάση που προέρχεται από τα ανθρακικά ιόντα των πετρωμάτων.

Η παραπάνω συνολική αντίδραση χρησιμοποιείται για να δείξει την κύρια διαδικασία, αλλά αποτελεί μια **προσέγγιση** της πραγματικότητας δεδομένου ότι οι επιμέρους αντιδράσεις που αθροίστηκαν είναι ισορροπίες που κάθε μία διαφέρει ως προς το βαθμό που είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Χημεία Φυσικών Υδάτων

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CO₂ – ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ

Νερό σε Ισορροπία με CaCO₃ και ατμοσφαιρικό CO₂

Η σταθερά ισορροπίας $K_8 = K_1 K_3 K_4 K_5 K_7 = 1,5 \times 10^{-6}$

Η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας (8) είναι $K_8 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / P_{\text{CO}_2}$

Αν S η συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου, τότε από τη στοιχειομετρία της (8) προκύπτει ότι $[\text{HCO}_3^-] = 2S$ και η έκφραση της $K_8 = S(2S)^2 / P_{\text{CO}_2}$

Θέτοντας $P_{\text{CO}_2} = 390 \text{ ppm} = 390 \times 10^{-6} \text{ atm}$, προκύπτει **$S = 5,3 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}]$**

Αυτή η συγκέντρωση είναι περίπου **5 φορές μεγαλύτερη** εκείνης που υπολογίζεται χωρίς τη συμμετοχή του CO₂.

Επίσης υπολογίζεται ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου CO₂ είναι περίπου **34 φορές μεγαλύτερη** εκείνης που διαλύεται χωρίς την παρουσία CaCO₃.

Επομένως: **Η όξινη αντίδραση του διαλυμένου CO₂ και η αλκαλική αντίδραση των διαλυμένων ανθρακικών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους συνεργιστικά με αποτέλεσμα τη διαλυτότητα τόσο του αερίου όσο και του στερεού.**

Αλλιώς, **το νερό που περιέχει CO₂ διαλυτοποιεί ευκολότερα το CaCO₃.**

Οι λοιποί υπολογισμοί δίνουν $[\text{H}^+] = 5,7 \times 10^{-9} \text{ M}$ που αντιστοιχεί σε $\text{pH} = 8,2$.

Δηλαδή το νερό μιας υδάτινης μάζας (λίμνη, ποτάμι) στους 25°C όταν επιτευχθεί κορεσμός σε CO₂ και CaCO₃ υπολογίζεται ότι θα είναι ήπια αλκαλικό με pH περίπου ίσο με 8,2.

Οι πειραματικές τιμές pH ασβεστούχων υδάτων βρίσκονται όντως στην περιοχή 7 – 9.

Σε μη ασβεστούχα ύδατα, λόγω μικρότερης ποσότητας HCO₃⁻ ή CO₃²⁻ που δρουν ως βάσεις, οι τιμές είναι συνήθως κοντά στο 7. Αν τέτοια ύδατα (μη ασβεστούχα) υφίστανται επίδραση όξινης βροχής το pH τους μπορεί να γίνει ακόμα χαμηλότερο (λόγω περιορισμένης διαθεσιμότητας HCO₃⁻ ή CO₃²⁻ που μπορούν να εξουδετερώσουν το οξύ).

Χημεία Φυσικών Υδάτων

Δείκτης σκληρότητας φυσικών υδάτων

Ο δείκτης σκληρότητας του νερού είναι η ολική συγκέντρωση των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} ($= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$)

Παραδοσιακά η σκληρότητα εκφράζεται όχι ως molarity αλλά ως η μάζα σε mg (ανά λίτρο) του CaCO_3 που περιέχει τον ίδιο ολικό αριθμό ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου.

Παράδειγμα: Ένα δείγμα περιέχει συνολικά 0,001 mol Ca^{2+} και Mg^{2+} σε ένα λίτρο. Η γραμμομοριακή μάζα του CaCO_3 είναι 100 g. Άρα τα 0,001 mol του CaCO_3 ζυγίζουν 0,1 g = 100 mg. Οπότε η σκληρότητα του δείγματος είναι 100 mg CaCO_3 ανά λίτρο.

Το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστίου εισάγεται στο νερό είτε από το CaCO_3 με τη μορφή ασβεστόλιθου είτε από ορυκτά CaSO_4 .

Σημαντική πηγή μαγνησίου είναι ο δολομιτικός ασβεστόλιθος, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$)

Η σκληρότητα αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό των φυσικών υδάτων, γιατί τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα ανιόντα που περιέχονται σε σάπωνες, δημιουργώντας κατάλοιπα στο νερό πλύσης.

Το ασβεστούχο νερό είναι «σκληρό». Συνήθως ένα νερό χαρακτηρίζεται σκληρό αν ο δείκτης σκληρότητας > 150 mg/L.

Αργίλιο σε φυσικά ύδατα

Η συγκέντρωση ιόντων αργιλίου, Al^{3+} , είναι κανονικά αρκετά χαμηλή, τυπικά περίπου ίση με 10^{-9} M. Στο τυπικό εύρος pH των φυσικών υδάτων (6 ως 9), η διαλυτότητα του αργιλίου που περιέχεται σε πετρώματα και εδάφη με τα οποία έρχεται σε επαφή το νερό είναι πολύ μικρή.

Η διαλυτότητα του αργιλίου στο νερό εξαρτάται από την ισορροπία διαλυτότητας του δυσδιάλυτου άλατος $\text{Al}(\text{OH})_3$ του οποίου η $K_{sp} = 10^{-33}$ ($\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$)

Κατά συνέπεια, $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}$.

Αν pH = 6 τότε $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ και προκύπτει ότι $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-33}/(10^{-8})^3 = 10^{-9}$ M.

Όμως για pH = 5 προκύπτει $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6}$ M και για pH = 4 προκύπτει $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-3}$ M (πολύ μεγάλη).

Χημεία Φυσικών Υδάτων

Αργίλιο σε φυσικά ύδατα

Άρα, το αργίλιο είναι πολύ περισσότερο διαλυτό σε έντονα οξινισμένα ύδατα ποταμών και λιμνών απ' ό,τι σε ύδατα των οποίων οι τιμές δεν πέφτουν κάτω από 6.

Το Al^{3+} είναι συνήθως το κύριο κατιόν σε νερά των οποίων το pH είναι μικρότερο του 4,5 υπερβαίνοντας ακόμα και τις συγκεντρώσεις Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα οποία είναι τα κύρια κατιόντα σε τιμές pH μεγαλύτερες από 4,5.

Πιστεύεται ότι η κύρια επιβλαβής επίπτωση των όξινων υδάτων σε ψάρια προκύπτει από τη διαλυτοποίηση αργιλίου από το έδαφος και την επακόλουθη παρουσία του ως ελεύθερου ιόντος Al^{3+} στο όξινο νερό. Προσβάλλονται τα βράγχια και προκαλείται ασφυξία στα ψάρια.

Επίσης σε οξινισμένα εδάφη από την όξινη βροχή, το αργίλιο εκπλένεται από το έδαφος και τα πετρώματα και η συγκέντρωση του ιόντος Al^{3+} καθίσταται υπολογίσιμη (όταν το pH του εδάφους μειώνεται κάτω από περίπου 4,2). Αυτή η κινητοποίηση του Al^{3+} στα όξινα εδάφη μπορεί να συμβάλει στη νέκρωση των δασών (κυρίως μέσω βλάβης στις ρίζες).