Νικόλαος Π. Νικολαΐδης

Υδατική Χημεία

Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή του συγγραφέα

ISBN 960-431-957-4

Φωτοστοιχειοθεσία Εκτύπωση **Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ**
18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229
e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο **ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**
Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310.203.720, Fax 2310.211.305
e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο της Υδατικής Χημείας είναι σχεδιασμένο για προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές των Τμημάτων Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολιτικών Μηχανικών, Χημικών Μηχανικών καθώς και των Τμημάτων Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου που σχετίζονται με το Περιβάλλον. Το βιβλίο εισάγει τους φοιτητές στις έννοιες της υδατικής χημείας μέσα από την θεωρία, 35 παραδείγματα και 32 λυμένες ασκήσεις με περιβαλλοντικά θέματα. Ο στόχος του βιβλίου είναι να αναδείξει ότι η ολοκληρωμένη γνώσης της χημείας είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Στα 18 χρόνια της ακαδημαϊκής μου καριέρας έχω διαπιστώσει την έκδηλη φοβία των φοιτητών των Τμημάτων Μηχανικών Περιβάλλοντος και Πολιτικών Μηχανικών στην Ελλάδα και στην Αμερική απέναντι στη χρήση της χημείας για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Ευελπιστώ ότι αυτό το βιβλίο θα συντελέσει στο να απομακρυνθούν αυτές οι φοβίες από τους φοιτητές και θα τους βοηθήσει να ξεκινήσουν μία εποικοδομητική σχέση με την περιβαλλοντική χημεία.

Το βιβλίο αυτό δεν θα είχε δημιουργηθεί χωρίς την συνεισφορά πολλών ανθρώπων. Ο μέντωρ μου, Jerry L. Schnoor (University of Iowa), μου έδειξε ένα μοναδικό τρόπο σκέψης στην έρευνα για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Τη συνάδελφο, Επίκουρο Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Ελευθερία Ψυλλάκη, που χρησιμοποίησε το βιβλίο ως σημειώσεις στο μάθημα της Γεωχημείας και έκανε ουσιαστικές παρατηρήσεις και σχόλια που οδήγησαν στην παρούσα βελτιωμένη έκδοση του, την ευχαριστώ πολύ. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά την Κωνσταντίνα Τυροβολά, υποψήφια διδάκτορα στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, που βοήθησε από την αρχή στη δημιουργία του βιβλίου ως εργαστηριακή βοηθός στο μάθημα και μαζί με την Ουρανία Τζωράκη, υποψήφια διδάκτορα στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, έκαναν διορθώσεις, παρατηρήσεις και σχόλια. Ευχαριστώ τον καθηγητή Jon Petter Gustafsson του Τμήματος Land and Water Resources Engineering, KTH, Σουηδίας για την άδεια που μου έδωσε να συμπεριλάβω το

μοντέλο Visual MINTEQ v. 2.31 στο CD του βιβλίου. Οι κόρες μου Ναταλία και Κλειώ Νικολαΐδη καθώς και οι μεταπτυχιακές φοιτήτριες του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Φωτεινή Σταμάτη και Αθανασία Παλιατζίκη βοήθησαν στην δημιουργία των πινάκων του βιβλίου και τις ευχαριστώ πολύ. Ευχαριστώ την Γεωργία Τσισκάκη για σχεδιασμό μέρους των ελευθέρων σχημάτων του βιβλίου καθώς και το προσωπικό του Εκδοτικού Οίκου ΖΗΤΗ για την εξαιρετική επιμέλεια της έκδοσης του βιβλίου.

Νικόλαος Π. Νικολαΐδης

Χανιά Κρήτης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 5

Κεφάλαιο 6

Κεφάλαιο 7

Κεφάλαιο 8

Παραρτήματα

Εισαγωγή

Στα 18 χρόνια της ακαδημαϊκής μου καριέρας έχω διδάξει το μάθημα της υδατικής χημείας πολλές φορές. Στα πρώτα χρόνια στο Πανεπιστήμιο του Connecticut είχα ακολουθήσει την «κλασική» σειρά ενοτήτων και υλικό διδασκαλίας που είχαν δημιουργήσει οι «πατέρες» της υδατικής χημείας, Werner Stumm και James Morgan, στο κλασικό βιβλίο τους Aquatic Chemistry. Ξεκινούσα λοιπόν τη διδασκαλία με μία εκτενή εισαγωγή στη θερμοδυναμική και στην κινητική αντιδράσεων και συνέχιζα με θέματα οξέων και βάσεων, συμπλοκοποίησης, οξειδοαναγωγής και γεωχημείας στερεών. Ήταν η λογική που ξεκινάς από τις βασικές έννοιες και σιγά-σιγά προσθέτεις καινούριες έννοιες και δημιουργείς την συνολική εικόνα του προβλήματος. Έτσι το είχα διδαχτεί το μάθημα, έτσι και το δίδασκα. Και η αποδοχή του μαθήματος από τους φοιτητές του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος που Πανεπιστήμιου του Connecticut ήταν χαμηλή. Μετά από χρόνια διδασκαλίας αποδέχτηκα ότι κάτι έπρεπε να αλλάξει στο τρόπο διδασκαλίας του μαθήματος.

Η σημερινή φιλοσοφία του τρόπου διδασκαλίας μαθημάτων μου συμφωνεί με τις προτάσεις του Robert Reich που περιγράφονται στο βιβλίο του «Η δουλειά των Εθνών - The Work of Nations» όπου λέει ότι τα Πανεπιστήμια πρέπει να είναι κέντρα αιχμής (centers of excellence) που έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν «στρατηγικούς αναλυτές - strategic analysts». Για να μπορέσεις να δημιουργήσεις στρατηγικούς αναλυτές, το περιβάλλον διδασκαλίας πρέπει να προωθεί μορφή διδασκαλίας που διαμορφώνει στους φοιτητές τέσσερις βασικές ικανότητες: τη δυνατότητα για σύνθεση (abstraction), ολοκληρωτική λογική συστημάτων (systems thinking), πειραματισμό και συνεργασία.

Η δυνατότητα για σύνθεση περιλαμβάνει

- Ικανότητα για ανακάλυψη πρότυπων-τύπων και εννοιών,
- Απλοποίηση της πραγματικότητας έτσι ώστε να μπορεί να κατανοηθεί και
- Ενοποίηση αποδιοργανωμένων πληροφοριών για την αποκάλυψη νέων λύσεων.

Η ολοκληρωτική λογική συστημάτων σημαίνει

- Κατανόηση της ¨Γενικής Εικόνας¨ ενός προβλήματος και
- Αναγνώριση του γενικού συστήματος δυνάμεων, μεταβλητών και αποτελεσμάτων για την κατανόηση απρόσμενων σχέσεων.

Ο πειραματισμός

- Είναι ανάλογος του παιδικού πειραματισμού μέσα από τυχαίες και επαναλαμβανόμενες δοκιμές και
- Εμπεριέχει το σύστημα δοκιμής και σφάλματος - Να αποδεικνύεις σχέσεις αιτίας και επίδρασης μέσα από ελεγχόμενα πειράματα.

Συνεργασία είναι

- Η ομαδική εργασία για την λύση προβλημάτων,
- Η μοντέρνα εκδοχή του παιδικού ομαδικού παιχνιδιού και
- Η διαδικασία που εμπεριέχει όλα τα θέματα που συνιστούν καλή επικοινωνία.

Έτσι διαμόρφωσα τα μαθήματα που διδάσκω, καθώς και αυτό το βιβλίο, ούτως ώστε να προωθούν την εμπέδωση των τεσσάρων βασικών ικανοτήτων, ενώ ταυτόχρονα οι φοιτητές μαθαίνουν τις βασικές αρχές και «εργαλεία» της επιστήμης τους. Ο στόχος αυτού του βιβλίου είναι να βοηθήσει τους φοιτητές των Τμημάτων Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολιτικών και Χημικών Μηχανικών, να αποκτήσουνε μια βασική αντίληψη για τις χημικές αντιδράσεις και διαδικασίες που επηρεάζουν την ποιότητα του νερού και να μάθουν τα εργαλεία για να μπορούν να κάνουν εκτιμήσεις για την ποιότητα του νερού.

Η βασική φιλοσοφία του βιβλίου είναι διττή. Πρώτα οι φοιτητές κατανοούν την ανάγκη εκμάθησης κάθε κεφαλαίου μέσα από χειροπιαστά παραδείγματα του χώρου. Για παράδειγμα, στο κεφάλαιο για τα οξέα και τις βάσεις εξηγούμε την ανάγκη πρόβλεψης του pH σε φυσικά συστήματα όπως ποτάμια ή όξινες απορροές μεταλλείων. Στο κεφάλαιο της θερμοδυναμικής δίνονται παραδείγματα που σχετίζονται με την σύσταση του νερού όπως η όξινη βροχή και η κινητικότητα

του αργιλίου από το έδαφος στα νερά επιφανείας. Κατόπιν παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες για πλήρη κατανόηση διαδικασιών καθώς και τα εργαλεία που είναι απαραίτητα για την επίλυση των προβλημάτων.

Ένας Μηχανικός Περιβάλλοντος ασχολείται με την επεξεργασία του νερού, την επεξεργασία αστικών αποβλήτων, την επεξεργασία και διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων, τη διάθεση στερεών αποβλήτων, και την εκτίμηση και αποκατάσταση των φυσικών συστημάτων (επιφανειακά νερά, υπόγεια νερά, αέρα). Για να κατανοήσουν οι φοιτητές και φοιτήτριες πώς η γνώση της υδατικής χημείας βοηθάει στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, παραθέτω τα παραδείγματα 1 και 2 που παρουσιάζουν δύο προβλήματα του περιβάλλοντος και τους τρόπους αντιμετώπισης τους.

Τελειώνοντας, στο βιβλίο αυτό χρησιμοποιούνται δύο μαθηματικά μοντέλα για την λύση των ασκήσεων και για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Το MINTEQA2 είναι ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας (Allison et al., 1991) και το HM-1D είναι ένα μονοδιάστατο μοντέλο μεταφοράς και χημικής ισορροπίας βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στα υπόγεια νερά (Nikolaidis and Shen, 2000, Shen and Nikolaidis, 1997).

Παράδειγμα 1 Χημεία πόσιμου νερού

Το νερό που πίνουμε περιέχει προσμείξεις. Δεν περιέχει μόνο το καθαρό H_2O, αλλά περιέχει ταυτόχρονα ανιόντα, κατιόντα, αιωρούμενα σωματίδια και βακτήρια. Τα ανιόντα (ανθρακικά, θειϊκά, κ.ά.) και κατιόντα (νάτριο, ασβέστιο, μαγγάνιο, μαγνήσιο κ.ά.) προέρχονται από την διάβρωση (φυσική και χημική) του εδάφους και συνήθως δεν δημιουργούν πρόβλημα στην ποιότητα του πόσιμου νερού. Όμως όταν οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου και του μαγνησίου είναι υψηλές, τότε το νερό χαρακτηρίζεται σκληρό και χρειάζεται επεξεργασία. Η σκληρότητα του νερού ορίζεται ως το άθροισμα των συγκεντρώσεων του ασβεστίου και μαγνησίου σε ισότιμες μονάδες, συνήθως σε mg/L $CaCO_3$ ($\mathit{Σκληρότητα} = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$). Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει την ταξινόμηση της σκληρότητας του νερού.

Ταξινόμηση Νερού	
Μαλακό	0–60 mg/L $CaCO_3$
Μέτρια σκληρό	60–120 mg/L $CaCO_3$
Σκληρό	120–180 mg/L $CaCO_3$
Πολύ Σκληρό	>180 mg/L $CaCO_3$

Το σκληρό νερό ευνοεί τον σχηματισμό φλοιού αλάτων (πουρί) σε μονάδες ανταλλαγής θερμότητας (σύμφωνα με την αντίδραση $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow + CO_2 + H_2O$) καθώς και αυξάνει την ποσότητα σαπουνιού για την παραγωγή σαπουνάδας-αφρού στο μπάνιο.

Η αποσκλήρυνση του νερού καθώς και η απομάκρυνση φερτών υλικών και βακτηριδίων αποτελούν μέρος της δουλειάς του Μηχανικού Περιβάλλοντος.

Αποσκλήρυνση νερού

Η αποσκλήρυνση του νερού γίνεται σε δύο στάδια. Πρώτα γίνεται η απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας (παροδικής) (αποτελεί μέρος της ολικής σκληρότητας που είναι ισοδύναμη με τα $HCO_3^- + CO_3^{2-}$). Η αποσκλήρυνση του νερού από την παροδική σκληρότητα του ασβεστίου απαιτεί περίσσεια άσβεστου $Ca(OH)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\underline{CaCO_3}\downarrow + 2H_2O$$

Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η απομάκρυνση της μη ανθρακικής σκληρότητας (μόνιμης) με την χρήση ανθρακικού νατρίου και άσβεστου.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow + + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2}\downarrow + CaCl_2$$

Βακτήρια

Η απολύμανση (Χημική οξείδωση) του νερού από βακτήρια (Coliform) γίνεται με προσθήκη χλωρίου ή κάποιου άλλου οξειδωτικού.

Αιωρούμενη και Διαλυμένη Ύλη

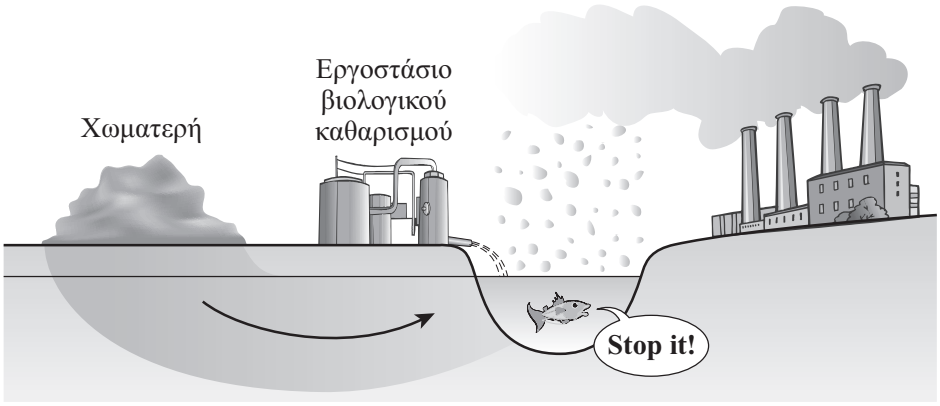
Η απομάκρυνση αιωρούμενης και διαλυμένης ύλης από το νερό γίνεται με κροκίδωση και συσσωμάτωση. Στη διαδικασία χρησιμοποιούμε συνήθως θειϊκό αργίλιο (Alum).

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

Η προσθήκη θειϊκού αργιλίου συντελεί στο σχηματισμό $Al(OH)_3$. Τα σωματίδια συγκολλούνται σε συσσωματώματα και καθιζάνουν. ▲

Παράδειγμα 2 Ρύπανση με Βαρέα Μέταλλα

Η ρύπανση εδαφών, υπόγειων υδάτων και νερών επιφανείας από βαρέα μέταλλα είναι ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα σε παγκόσμια κλίμακα. Τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά, έχουν υψηλή υδρόβια βιο-τοξικότητα, βιομεγεθύνονται και μερικά από αυτά προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο. Ένα παράδειγμα ρύπανσης βαρέων μετάλλων είναι η ρύπανση με χαλκό, Cu(II). Ο χαλκός μπορεί να προέρχεται από απορροές χωματερών στο υπόγειο νερό, απορροές εργοστασίων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων καθώς και από ατμοσφαιρική εναπόθεση λόγω βιομηχανικών δραστηριοτήτων.



Το τοξικό είδος του χαλκού είναι το Cu^{2+} (ιόν του Χαλκού). Ως Μηχανικοί Περιβάλλοντος εμείς πρέπει να δημιουργήσουμε τα εργαλεία για να εκτιμήσουμε αν τα επίπεδα του χαλκού στο νερό είναι τοξικά και να προσδιορίσουμε την τύχη και μεταφορά του χαλκού στο περιβάλλον. Ο προσδιορισμός της «τύχης» του χαλκού στο έδαφος και στο νερό απαιτεί τον προσδιορισμό υδατικών ειδών του χαλκού, των ειδών που σχηματίζονται στα εδάφη και τα στερεά που δημιουργούνται από την κατακρήμνιση του χαλκού.

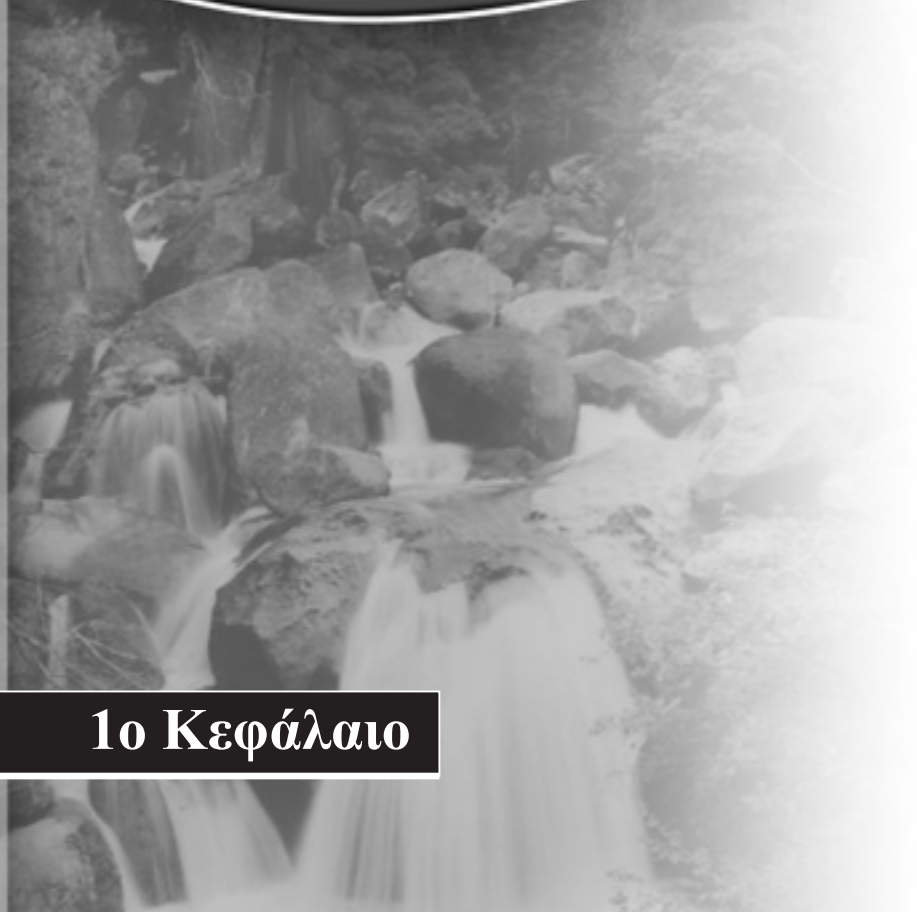
Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει μία λίστα από τα διάφορα πιθανά είδη του χαλκού στην υδάτινη και στερεά φάση που υπάρχουν σε ρυπασμένα εδάφη και υδάτινους αποδέκτες.

Υδατικά είδη	**Είδη Επιφάνειας**	**Στερεά**
Cu^{2+} –OH^- σύμπλοκα	Εδαφική οργανική ύλη	Διάφορα
Cu^{2+}–CO_3^{2-} σύμπλοκα	Επιφανειακά οξείδια	
Cu^{2+}–SO_4^{2-} σύμπλοκα		
Cu^{2+}–Cl^- σύμπλοκα		
Cu^{2+}–NH_3 σύμπλοκα		
Cu^{2+}–PO_4^{3-} σύμπλοκα		
Cu^{2+} –οργανικοί υποκαταστάτες		

Αποκατάσταση:

Η αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από χαλκό είναι μία δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία. Συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος της άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat). Η αποκατάσταση νερών επιφανείας που έχουν ρυπανθεί από χαλκό μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας επί τόπου (in-situ) καθίζηση. Η εκτενής γνώση της υδατικής χημείας του χαλκού καθώς και η συσχέτιση του με την στερεά φάση είναι απαραίτητη για την ορθολογική εκτίμηση της επικινδυνότητας και αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών και υδάτινων αποδεκτών. ▲

Το Νερό
και οι Παγκόσμιοι-
Βιογεωχημικοί
Κύκλοι



1ο Κεφάλαιο

Το Νερό και οι Παγκόσμιοι-Βιογεωχημικοί Κύκλοι

Χημικές Έννοιες

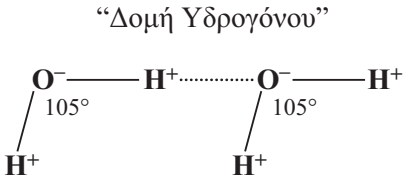
1. Χρόνος παραμονής του νερού σε «δεξαμενές»
2. Στοιχειομετρία
3. Ισορροπία μάζας

Εργαλεία

1. Μαθηματικά

1.1 Ιδιότητες του Νερού

Το νερό είναι ένα από τα πλέον ασυνήθιστα υγρά στη φύση. Είναι το μόνο υγρό που διαστέλλεται όπως ένα στερεό και συστέλλεται όπως ένα υγρό. Είναι άοσμο, άγευστο, άχρωμο και διαλύει αέρια και ορυκτά. Πήζει στους 0 ºC και βράζει στους 100 ºC σε πίεση 760 mmHg (1 atm). Έχει θερμότητα εξαέρωσης 9720 cal/mol (αυτή η ενέργεια χρειάζεται για να "σπάσουν" οι δεσμοί του υδρογόνου). Το μόριο του νερού έχει πολύ μεγάλη επιφανειακή τάση. Αυτές οι ασυνήθιστες ιδιότητες έχουν δημιουργηθεί λόγω του διπολικού χαρακτήρα του μορίου του νερού. Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει τη συσχέτιση των ατόμων του νερού μεταξύ τους. Η γωνία που σχηματίζουν το οξυγόνο με τα δύο υδρογόνα είναι 105^{o}. Η διπολική ροπή έχει διεύθυνση κάθετη στην ευθεία που ενώνει τα δύο υδρογόνα με αρχή το οξυγόνο. Η απόσταση του δεσμού O–H είναι 0,96 Å (ένα Angstrom ισούται με 10^{-10} μέτρα). Τα μόρια του νερού μπορούν να έλκονται και έτσι δημιουργείται πολυμερές.



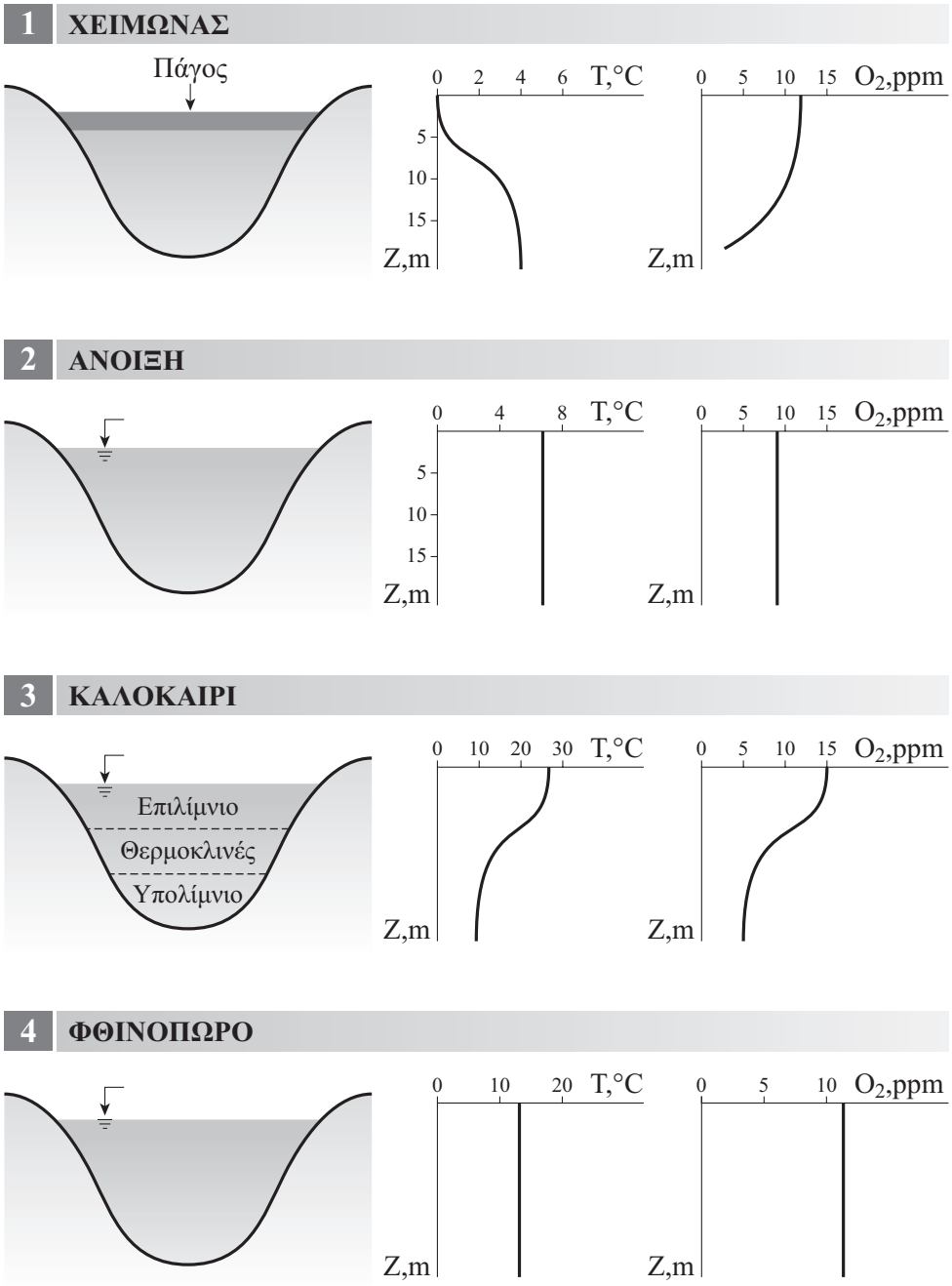
Σχήμα 1.1 Δομή του μορίου του νερού

Μεταξύ δύο μορίων νερού δημιουργούνται ασθενείς δεσμοί (δεσμοί υδρογόνου) που είναι ηλεκτροστατικού χαρακτήρα. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δίπολων. Η απόσταση μεταξύ του υδρογόνου και του οξυγόνου στο δεσμό του υδρογόνου είναι 2,76 Å. Η πολικότητα του νερού το καθιστά ικανό να το περιτριγυρίζουν φορτισμένα είδη και να τα διαλύει. Η ικανότητα του νερού ως διαλύτη το κάνει ευάλωτο στις προσμείξεις με διάφορους ρυπαντές. Ο διπολικός χαρακτήρας του νερού του δίνει την δυνατότητα να περιβάλλει τα ιόντα του διαλύματος (λόγω του θετικού ή αρνητικού φορτίου του μορίου), εξουδετερώνοντας έτσι τις δυνάμεις έλξης λόγω των φορτίων των ιόντων. Με αυτό τον τρόπο τα ενυδατωμένα ιόντα δεν χάνουν τις ιδιότητες του αρχικού ιόντος και μπορούν να κινηθούν ελεύθερα μέσα στο διάλυμα. Με ανάλογο τρόπο γίνεται και η ενυδάτωση των εδαφών και ιζημάτων διευκολύνοντας έτσι τις αντιδράσεις στην διεπιφάνεια στερεών και υγρών. Τέτοιες αντιδράσεις είναι η χημική διάβρωση και η επιφανειακή προσρόφηση. Γενικά η σύσταση των επιφανειακών και υπογείων

νερών εξαρτάται από τη σύσταση των εδαφών και ιζημάτων από τα οποία διέρχεται. Τα εδάφη προσθέτουν και αφαιρούν συστατικά από τα νερά.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του νερού είναι η μεταβολή της πυκνότητας του νερού με την θερμοκρασία. Το Σχήμα 1.2 παρουσιάζει το προφίλ της πυκνότητας του νερού με την θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη πυκνότητα του νερού είναι στους 4 ºC. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται κάτω των $4^{ων}$ βαθμών, μειώνεται και η πυκνότητα με αποτέλεσμα το νερό να είναι βαρύτερο του πάγου που επιπλέει. Έτσι, μεγάλοι όγκοι νερού δεν παγώνουν ποτέ όταν η θερμοκρασία είναι μικρή, παρά μόνο επιφανειακά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην έχουμε "νέκρωση" της υδρόβιας βλάστησης σε λίμνες και ποτάμια. Επίσης, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται άνω των $4^{ων}$ βαθμών, η πυκνότητα πάλι μειώνεται.

Η μεγάλη σημασία αυτού του χαρακτηριστικού φαίνεται όταν εξετάζουμε τα προφίλ της θερμοκρασίας και διαλυμένου οξυγόνου μίας λίμνης (Σχήμα 1.2). Το χειμώνα μία λίμνη της ηπειρωτικής Ελλάδος, που βρίσκεται σε κάποιο υψόμετρο, παγώνει. Η θερμοκρασία του πάγου είναι 0 ºC. Το νερό όμως κάτω από τον πάγο θα είναι στους 4 ºC όπως εξηγήσαμε παραπάνω. Το οξυγόνο από την άλλη πλευρά θα είναι κορεσμένο στην επιφάνεια (γιατί δεν θα μπορεί να διαφύγει στην ατμόσφαιρα) και θα μειώνεται λίγο με το βάθος. Την άνοιξη τα νερά θα ζεσταθούν, ο πάγος θα λιώσει, τα νερά της λίμνης θα αναμιχθούν πλήρως και τα προφίλ της θερμοκρασίας και του οξυγόνου θα έχουν εξομοιωθεί σε όλο το βάθος της. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας το καλοκαίρι δημιουργεί θερμική στρωμάτωση των νερών της λίμνης. Το πλέον θερμό στρώμα βρίσκεται στο πάνω μέρος της λίμνης και είναι εκτεθειμένο στην ηλιακή ακτινοβολία (επιλίμνιο). Το αμέσως επόμενο (θερμοκλινές) έχει μία σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας ανάλογα με το βάθος και τέλος στο υπολίμνιο η θερμοκρασία έχει εξομοιωθεί. Η αλλαγή της θερμοκρασίας στο θερμοκλινές δεν επιτρέπει την επικοινωνία μεταξύ των υδάτινων όγκων του επιλιμνίου και υπολιμνίου. Αυτό συμβαίνει γιατί ο συντελεστής διασποράς του νερού εξαρτάται από την θερμοκρασιακή μεταβολή και έχει μεγάλη τιμή όταν η αλλαγή της θερμοκρασίας με το βάθος είναι σχεδόν μηδενική, ενώ έχει μικρή τιμή όταν η αλλαγή είναι μεγάλη. Έτσι, ο συντελεστής διασποράς (που είναι ένα μέγεθος της δυνατότητας ανάμειξης των νερών μίας λίμνης) στο θερμοκλινές είναι μικρός με αποτέλεσμα να μην επιτρέπει την ανάμειξη και επικοινωνία των νερών της λίμνης. Αυτό έχει σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα των νερών της λίμνης. Για παράδειγμα, το διαλυμένο οξυγόνο του επιλιμνίου θα είναι υπερκορεσμένο το καλοκαίρι λόγω της φωτοσύνθεσης του πλαγκτού, ενώ θα έχουμε σημαντικό έλλειμμα στο υπολίμνιο λόγω της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης που καθιζάνει



Σχήμα 1.2 Προφίλ θερμοκρασίας και διαλυμένου οξυγόνου σε μια διμικτική λίμνη.

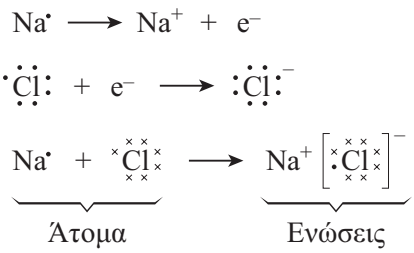
στο ίζημα. Η μείωση του οξυγόνου στο υπολίμνιο δημιουργεί συνθήκες που οδηγούν στην έλλειψη υδρόβιων οργανισμών. Το φθινόπωρο η ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται, η θερμοκρασία στη λίμνη εξομοιώνεται και έχουμε συνθήκες παρόμοιες με την άνοιξη. Η διαταραχή της στρωμάτωσης μίας λίμνης οφείλεται στη δράση του ανέμου και στις αλλαγές της ηλιακής ακτινοβολίας (ενεργειακό ισοζύγιο της λίμνης). Οι λίμνες που έχουν δύο περιόδους πλήρους κυκλοφορίας τον χρόνο λέγονται διμικτικές.

1.2 Χημικοί Δεσμοί

Για να μπορέσουμε να καταλάβουμε καλύτερα τις διάφορες αντιδράσεις στο φυσικό περιβάλλον, είναι απαραίτητο να κάνουμε μία σύντομη αναδρομή σε βασικές έννοιες της χημείας, όπως οι διάφοροι δεσμοί και οι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης μίας χημικής ένωσης στο νερό. Οι ιδιότητες των στοιχείων και ο τρόπος που αντιδρούν με άλλα στοιχεία καθορίζονται κυρίως από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (σθένος). Τα άτομα των στοιχείων έχουν την τάση να αποκτούν 2 ή 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα για να αποκτήσουν την δομή των ευγενών αερίων. Αυτό το επιτυγχάνουν με αποβολή, πρόσληψη ή αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων. Η βασική αιτία της δημιουργίας χημικών δεσμών είναι η μετάβαση των ατόμων, ιόντων ή μορίων σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας, δηλαδή μεγαλύτερης σταθερότητας. Στα πλαίσια της υδατικής γεωχημείας υπάρχουν τρεις τύποι χημικών δεσμών. Ο ιοντικός (ετεροπολικός) δεσμός, ο ομοιοπολικός και ο ημιπολικός δεσμός.

Ο ιοντικός δεσμός είναι ο ισχυρότερος δεσμός που δημιουργείται λόγω της μεταφοράς, ηλεκτρονίων από ένα άτομο ενός στοιχείου σε άλλο. Αναπτύσσεται μεταξύ στοιχείων που μπορούν εύκολα να χάσουν ή να κερδίσουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα στοιχείο στο άλλο και έτσι δημιουργούνται ιόντα, δηλαδή φορτισμένα άτομα. Οι ενώσεις σταθεροποιούνται, επειδή αναπτύσσονται ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ιόντων.

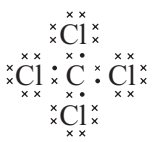
Ένα παράδειγμα ιοντικού δεσμού είναι η δημιουργία του χλωριούχου νατρίου από τα άτομα του νατρίου και του χλωρίου, όπως στο ακόλουθο παράδειγμα. Το νάτριο δίνει ένα ηλεκτρόνιο και το χλώριο το παίρνει για τον τελικό σχηματισμό του χλωριούχου νατρίου.



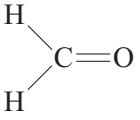
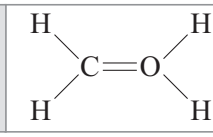
Οι ιοντικές αντιδράσεις προκαλούν το σχηματισμό ενώσεων με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα το χλώριο είναι δηλητηριώδες. Γι' αυτό το λόγο το χρησιμοποιούμε για απολυμάνσεις, ενώ το NaCl είναι σταθερό στο νερό και απαραίτητο στη ζωή.

Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ο πιο ασθενής δεσμός που δημιουργείται λόγω αμοιβαίας συνεισφοράς ηλεκτρονίων. Με αυτό τον δεσμό σχηματίζονται τα μόρια μη-ιοντικών ενώσεων που αποτελούνται από άτομα που συνδέονται μεταξύ τους μέσω της αμοιβαίας συνεισφοράς ηλεκτρονίων (σταθερότερη δομή). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού είναι η ύπαρξη μονήρων ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά εμφανίζονται απομονωμένα στην εξωτερική στιβάδα, γιατί έχουν παράλληλες τροχιές και απωθούνται. Τα μονήρη αυτά ηλεκτρόνια μπορούν να σχηματίσουν κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων σε ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο αριθμός των μονήρων ηλεκτρονίων καθορίζει τον αριθμό των ομοιοπολικών δεσμών (απλών, διπλών, τριπλών κ.λπ.).

- Παραδείγματα απλού ομοιοπολικού δεσμού είναι τα ακόλουθα μόρια:

Μόριο Υδρογόνου (H_2):	$H^{\bullet} + {}^{\times}H \longrightarrow H{:}H$ ή H–H
Μόριο Χλωρίου (Cl_2):	$:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:$ ή Cl–Cl
Μόριο Τετραχλωράνθρακα (CCl_2):	

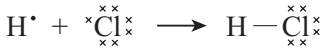
- Παραδείγματα διπλού ομοιοπολικού δεσμού είναι τα ακόλουθα μόρια:

Μόριο Φορμαλδεΰδης (CH_2O):		Μόριο Αιθυλενίου (C_2H_4):	

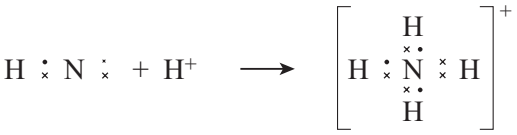
- Παράδειγμα τριπλού ομοιοπολικού δεσμού είναι το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα:

Μόριο Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO):	

Η τάση των ηλεκτρονίων να περνούν περισσότερο χρόνο με ένα άτομο παρά με ένα άλλο καλείται ηλεκτραρνητικότητα και είναι μια μέτρηση της έλξης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του μορίου. Τα κοινά ηλεκτρόνια έλκονται περισσότερο από το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο (το μεγαλύτερο άτομο) της ενώσεως. Για παράδειγμα στο υδροχλωρικό οξύ το άτομο του χλωρίου είναι ηλεκτροαρνητικότερο από το υδρογόνο:



Τέλος, ο ημιπολικός δεσμός έχει ενδιάμεση ισχύ από τους άλλους δύο και δημιουργείται όταν ένα άτομο συνεισφέρει και τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού. Παράδειγμα αυτού του δεσμού είναι το αμμωνιακό ιόν από το μόριο της αμμωνίας και του υδρογόνου:



Μόριο αμμωνίας Αμμωνιακό ιόν

Στα φυσικά νερά παρατηρούμε ότι στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ομοιοπολικοί ή ιοντικοί δεσμοί, ενώ στις αντιδράσεις οξέων/ βάσεων έχουμε μεταφορά H^+ και σχηματίζονται ημιπολικοί δεσμοί.

1.3 Τρόποι έκφρασης συγκεντρώσεων

Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει τις διάφορες μορφές που μπορούμε να εκφράσουμε την συγκέντρωση μίας ουσίας σε ένα διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις μάζας μπορούν να εκφραστούν είτε σαν σχέση μάζας διαλυμένης ουσίας ως προς όγκο διαλύματος είτε σαν σχέση μάζας διαλυμένης ουσίας ως προς μάζα διαλύματος (χρησιμοποιώντας την πυκνότητα του διαλύματος για να κάνουμε την μετατροπή από όγκο σε μάζα). Ένας άλλος τρόπος είναι να εκφράσουμε την συγκέντρωση σε σχέση με τα γραμμομόρια της διαλυμένης ουσίας. Τέλος, ένας τρίτος τρόπος είναι να εκ-

φράσουμε την συγκέντρωση ως ισοδύναμη συγκέντρωση με μονάδες κανονικότητας (eq/L). Αυτό μας διευκολύνει να συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις δύο αντιδρώντων σε μία αντίδραση, όπως:

$$A + B \rightarrow C$$

$$([A]_{eq/L}) = ([B]_{eq/L})$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 *Εκφράσεις Συγκέντρωσης*

Συγκεντρώσεις Μάζας

$$C\ (\text{mg/L}) = \frac{\text{Μάζα ουσίας (mg)}}{\text{Όγκος του Διαλύματος (L)}}$$

$$X\ (\text{ppm}) = \frac{\text{Μάζα ουσίας (mg)}}{\text{Μάζα του Διαλύματος (kg)}}$$

$$\text{Πυκνότητα, } \rho = \frac{\text{Μάζα του Διαλύματος (kg)}}{\text{Όγκος του Διαλύματος (L)}}$$

Για το νερό: $\rho = 1\,\text{kg/L}$. Άρα: $\text{mg/L} = \text{ppm}$

Μοριακή Συγκέντρωση

$$\textit{Molarity}\ (\text{mol/L}) = \frac{\text{moles διαλυμένης ουσίας}}{\text{Όγκος διαλύματος (L)}}$$

$$\textit{Molality}\ (\text{mol/kg}) = \frac{\text{moles διαλυμένης ουσίας}}{\text{Μάζα Διαλύτη (kg)}}$$

Κανονικότητα

$$\textit{Normality}\ (\text{eq/L}) = \frac{\text{ισοδύναμα ουσίας}}{\text{Όγκος Διαλύματος (L)}}$$

Ο πίνακας 1.2 παρουσιάζει τις εξισώσεις για τον υπολογισμό της κανονικότητας ενός διαλύματος και ο πίνακας 1.3 παρουσιάζει παραδείγματα υπολογισμού

της κανονικότητας. Η κανονικότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της αραίωσης διαλυμάτων σύμφωνα με τον ακόλουθο νόμο της αραίωσης:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

όπου N_1, N_2 είναι η κανονικότητα του αρχικού και τελικού διαλύματος και V_1, V_2 ο αρχικός και ο τελικός όγκος του διαλύματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 *Υπολογισμός Κανονικότητας*

$$N = \frac{\text{Μάζα της ουσίας / L}}{\text{Ισοδύναμο Βάρος}}$$

Για ιόντα

$$\text{Ισοδύναμο Βάρος } (EW) = \frac{\text{Μοριακό Βάρος } (MW)}{\text{φορτίο ιόντος}}$$

Για Οξέα-Βάσεις

$EW = \dfrac{MW}{\text{n}}$, όπου n: ο αριθμός των H^+ ή των OH^- που αντιδρούν

Για Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

$EW = \dfrac{MW}{\text{n}}$, όπου n: ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων

Παραδείγματα Υπολογισμού Κανονικότητας

Παράδειγμα 1.1 Υπολογισμός κανονικής συγκέντρωσης ιόντων

Να γίνει η μετατροπή 120 mg/L CO_3^{2-} *σε κανονική συγκέντρωση.*

Πρώτα υπολογίζουμε το μοριακό βάρος των ανθρακικών

$$MW\ (CO_3^{2-}) = 12 + 3 \times 16 = 60\,\text{g/mol}\ .$$

Το ισοδύναμο βάρος υπολογίζεται αν διαιρέσουμε το μοριακό βάρος με το φορτίο του ιόντος (2 eq/mol):

$$EW = \frac{60\,\text{g/mol}}{2\,\text{eq/mol}} = 30\,\text{g/eq}\ .$$

Τέλος η κανονική συγκέντρωση υπολογίζεται αν διαιρέσουμε την συγκέντρωση με το ισοδύναμο βάρος:

$$N = \frac{120 \text{ mg/L}}{30 \text{ mg/meq}} = 4 \text{ meq/L}$$

▲

Παράδειγμα 1.2 Υπολογισμός κανονικής συγκέντρωσης οξέων-βάσεων

Να γίνει η μετατροπή 50 mg/L HCl σε κανονική συγκέντρωση ($\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$).

Το μοριακό βάρος είναι $MW\ (\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol}$.

Το ισοδύναμο βάρος υπολογίζεται ως

$$EW = \frac{36,5 \text{ g/mol}}{1 \text{ eq/mol}} = 36,5 \text{ g/eq} \text{ , (n=1 eq/mole).}$$

Η κανονική συγκέντρωση είναι

$$N = \frac{50 \text{ mg/L}}{36.5 \text{ mg/meq}} = 1,3 \text{ meq/L} .$$

▲

Παράδειγμα 1.3 Υπολογισμός κανονικής συγκέντρωσης οξειδοαναγωγικών αντιδρώντων

Να μετατραπούν 10 mg/L οξυγόνου σε κανονική συγκέντρωση

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} .$$

Το μοριακό βάρος είναι $MW\ (\text{O}_2) = 16 \times 2 = 32 \text{ g/mol}$.

Το ισοδύναμο βάρος υπολογίζεται ως

$$EW = \frac{32 \text{ g/mol}}{4 \text{ eq/mol}} = 8 \text{ g/eq} \text{ , (n=4 eq/mol).}$$

Η κανονική συγκέντρωση είναι

$$N = \frac{10 \text{ mg/L}}{8 \text{ mg/meq}} = 1,25 \text{ meq/L} .$$

▲

Παράδειγμα 1.4 Υπολογισμός σκληρότητας νερού

Ένα δείγμα νερού περιέχει $[\text{Ca}^{2+}]$=92 mg/L *και* $[\text{Mg}^{2+}]$=34 mg/L. *Ποια είναι η σκληρότητά του εκφρασμένη σε* mg/L CaCO_3*;*

Πρώτα μετατρέπουμε τις συγκεντρώσεις των δύο ιόντων σε κανονικές συγκεντρώσεις:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{92 \text{ mg/L}}{\frac{40 \text{ mg}}{2 \text{ meq}}} = 4,6 \text{ meq/L}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{34\ \text{mg/L}}{\frac{24,3\ \text{mg}}{2\ \text{meq}}} = 2,8\ \text{meq/L}$$

Η σκληρότητα είναι: (4,6+2,8) meq/L = 7.4 meq/L. Επομένως η σκληρότητα του νερού ως mg/L $CaCO_3$ είναι η κανονική συγκέντρωση των ιόντων επί του ισοδύναμου βάρους του ανθρακικού ασβεστίου (EW = 100 g/mole / 2 eq/mole). Επομένως η σκληρότητα του νερού είναι:

$$0,0074\,\text{eq/L} \times \frac{50000\ \text{mg}\ CaCO_3}{\text{eq}} = 370\,\text{mg/L}\ CaCO_3.$$ ▲

Παράδειγμα 1.5 Υπολογισμός ισοδύναμης περιεκτικότητας

Ποιο είναι το περιεχόμενο σε άνθρακα εκφρασμένο σε mg/L–C *ενός διαλύματος που περιέχει* 2 mg/L $C_6H_{12}O_6$;

Υπολογίζουμε τα ακόλουθα μοριακά βάρη:

$$MW(C_6H_{12}O_6) = 6 \times 12 + 12 + 6 \times 16 = 180\ \text{g/mol}$$

$$MW(C_6) = 6 \times 12 = 72\ \text{g/mol}$$

Άρα το περιεχόμενο της ένωσης σε άνθρακα είναι $2\ \text{mg/L} \times \frac{72}{180} = 0,85 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - \text{C}$ ▲

1.4 Σημαντικές Έννοιες

Η γεωχημεία έχει ιδιαίτερη πρακτική σημασία, γιατί το νερό είναι ουσιαστικός πόρος στη διατήρηση του ανθρώπινου γένους. Η επίδραση του ανθρώπου στο οικοσύστημα έχει αλλάξει τη ροή των χημικών στα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά καθώς και τη χημική σύσταση αυτών. Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τις επιπτώσεις των ανθρωπίνων παρεμβάσεων στα οικοσυστήματα, πρέπει πρώτα να εξετάσουμε τρεις σημαντικές έννοιες. Αυτές είναι:

- **Χωρητικότητα Δεξαμενής (Reservoir Capacity).** Τα διάφορα μέρη του οικοσυστήματος μπορούμε να τα δούμε ως μία δεξαμενή που αποθηκεύει τις διάφορες χημικές ουσίες που εξετάζουμε. Αυτή η δεξαμενή έχει μία συγκεκριμένη χωρητικότητα για κάθε ουσία. Για παράδειγμα, κάθε έδαφος έχει και τη δική του ικανότητα να εξουδετερώνει τα οξέα που περιέχονται στην όξινη βροχή. Το έδαφος λοιπόν έχει μία συγκεκριμένη χωρητικότητα (ποσότητα) βάσεων και μπορεί να θεωρηθεί ως μία δεξαμενή βάσεων συγκεκριμένης χωρητικότητας.

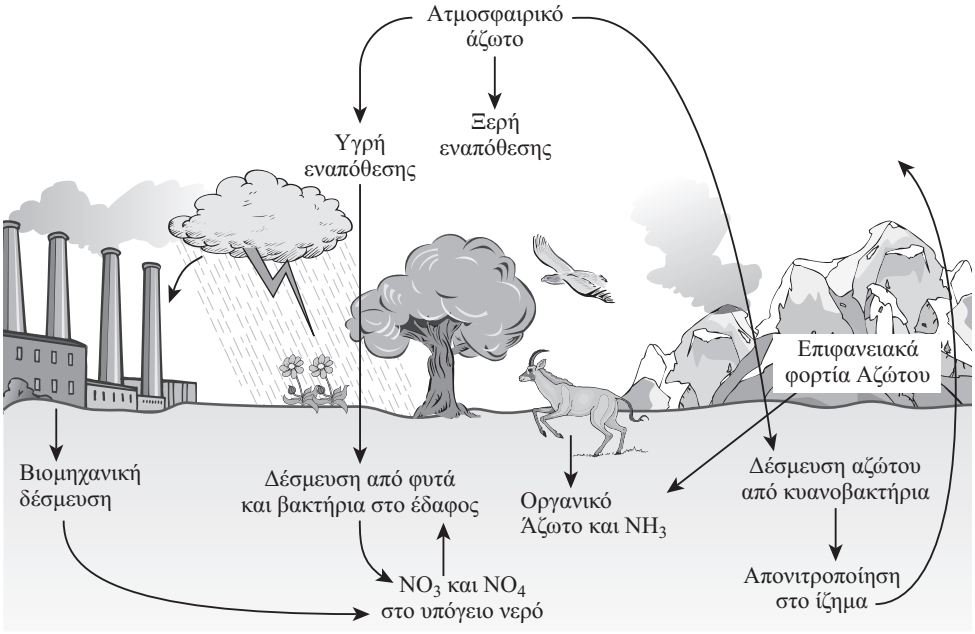
- **Χρόνος Παραμονής (Residence Time).** Ένας άλλος παράγοντας είναι ο χρόνος παραμονής μίας χημικής ουσίας στο σύστημα που εξετάζουμε («δεξαμενή»). Για παράδειγμα, κάποιο έδαφος μπορεί να έχει μεγάλη χωρητικότητα βάσεων για την εξουδετέρωση οξέων, αλλά αν ο χρόνος παραμονής του όξινου νερού είναι μικρός (λόγω του μεγάλου πορώδους του εδάφους), τότε η απορροή από το έδαφος θα είναι όξινη, διότι η διάβρωση του εδάφους είναι μία κινητική (σιγανή) αντίδραση.
- **Ανθεκτικότητα του Συστήματος (System Resilience).** Τέλος, μας ενδιαφέρει να ξέρουμε τον βαθμό ευαισθησίας ενός συστήματος (δεξαμενής) στις διαταραχές λόγω χημικών εισροών. Κάποια συστήματα είναι ανθεκτικά και επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση όταν σταματήσει η διαταραχή, ενώ άλλα όχι.

Τις έννοιες αυτές και τη σημασίας τους μπορούμε να τις κατανοήσουμε καλύτερα αν εξετάσουμε τον κύκλο του αζώτου. Το Σχήμα 1.3 παρουσιάζει ένα απλοποιημένο διάγραμμα του κύκλου του αζώτου. Το άζωτο είναι απαραίτητο για την δημιουργία των πρωτεϊνών, του γενετικού υλικού, της χλωροφύλλης και γενικά όλων των σημαντικών οργανικών μορίων στη φύση. Όλοι οι οργανισμοί χρειάζονται άζωτο για να ζήσουν.

Πριν την βιομηχανική επανάσταση το άζωτο ήταν ο περιοριστικός παράγοντας στη δυναμική ανάπτυξη των διαφόρων οικοσυστημάτων. Αν και το 78% της ατμόσφαιρας είναι άζωτο, τα ζώα και τα φυτά δεν μπορούν να απορροφήσουν αέριο άζωτο (N_2). Αντιθέτως, το μοριακό άζωτο της ατμόσφαιρας πρέπει να δεσμευτεί και μαζί με το υδρογόνο και το οξυγόνο να δημιουργήσει καινούριες ανόργανες ενώσεις, κυρίως αμμωνιακού αζώτου και νιτρικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται από ζώα και φυτά. Η δέσμευση αέριου αζώτου γίνεται από άλγη και βακτήρια που ζουν στο έδαφος συμβιωτικά με άλλα φυτά όπως το τριφύλλι, τα φασόλια και άλλα όσπρια. Αυτά τα βακτηρίδια δημιουργούν ένα ένζυμο που μετατρέπει το μοριακό άζωτο της ατμόσφαιρας σε μορφές που χρησιμοποιούνται από τα φυτά. Ένας άλλος φυσικός τρόπος μετατροπής του μοριακού αζώτου είναι οι αστραπές που το μετατρέπουν σε νιτρικά που εισρέουν στο έδαφος με τη βροχή. Οι ποσότητες όμως της δέσμευσης του μοριακού αζώτου από φυσικές διαδικασίες είναι πολύ μικρές. Οι Vitoysek et al. (1997) υπολόγισαν ότι η δέσμευση του μοριακού αζώτου από τη φύση δεν ξεπερνά τα 140 Tg αζώτου το χρόνο (ένα teragram ισούται με ένα εκατομμύριο τόνους).

Η ανθρώπινη επέμβαση επιτάχυνε τη ροή δέσμευσης του αζώτου στα εδάφη διπλασιάζοντάς την. Οι κύριες πηγές δέσμευσης είναι τα λιπάσματα, η καύση πετρελαίου και κάρβουνου και η ευρεία καλλιέργεια όσπριων και άλλων φυτών

που δεσμεύουν το άζωτο. Η δέσμευση του αζώτου από τη βιομηχανία για τη δημιουργία λιπασμάτων είναι περίπου 80 Tg αζώτου το χρόνο. Η δέσμευση του αζώτου από δεσμευτικά φυτά είναι περίπου 40 Tg αζώτου το χρόνο. Τέλος, η καύση πετρελαίου και κάρβουνου απελευθερώνει περίπου 20 Tg αζώτου το χρόνο που είχαν δεσμευτεί στους γεωλογικούς σχηματισμούς.



Σχήμα 1.3 Απλοποιημένο διάγραμμα του κύκλου του αζώτου (Vitousek et al., 1997)

Ο διπλασιασμός της δεξαμενής του ανόργανου αζώτου στα εδάφη καθώς και ο χρόνος παραμονής του σ' αυτά έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα, στη λειτουργία οικοσυστημάτων και στην ποιοτική σύσταση των επιφανειακών και υπογείων νερών. Οι εκροές των NH_3, NO και N_2O στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί κατά 70, 80 και 40% αντιστοίχως. Τα είδη αυτά αυξάνουν την οξύτητα της βροχής, λειτουργούν καταλυτικά στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους στις μεγάλες πόλεις και συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο του κορεσμού των εδαφών από άζωτο. Ο κορεσμός των εδαφών είναι η κατάσταση κατά την οποία τα φυτά δεν ανταποκρίνονται στην περαιτέρω αύξηση των λιπασμάτων, με αποτέλεσμα το επιπλέον άζωτο να εκρέει στα υπόγεια νερά και τα νερά επιφανείας αλλάζοντας την ποιοτική τους σύσταση. Ο κορεσμός των οικοσυστημάτων από άζωτο έχει

σημαντικές επιπτώσεις, διότι η εκροή των επιπλέον νιτρικών συνοδεύεται από εκροή του ασβεστίου, καλίου και μαγνησίου, ελαττώνοντας τις αντίστοιχες δεξαμενές τους και μειώνοντας ουσιαστικά την παραγωγικότητα των εδαφών.

1.5 Λυμένες Ασκήσεις

Άσκηση 1. Υπολογίστε την γραμμομοριακότητα (molarity) 500ml διαλύματος που περιέχει 4 gr διαλυμένης ουσίας με μοριακό βάρος 80 g/mole.

Χρησιμοποιώντας τους ορισμούς από τους πίνακες 1.1 και 1.2 έχουμε:

$$\text{molarity} = \frac{\text{moles}_{\delta.o.}}{\text{όγκος}_{\text{διαλύματος}}} = \frac{\frac{m_{\delta.o.}}{MB_{\delta.o.}}}{\text{όγκος}_{\text{διαλύματος}}} = \frac{\frac{4\,\text{g}}{80\,\text{g/mol}}}{500\cdot 10^{-3}\,\text{L}} = 0{,}1\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Άσκηση 2. Πόσα γραμμάρια διαλυμένης ουσίας με μοριακό βάρος 80g/mole απαιτούνται για την παρασκευή διαλύματος 250mL μοριακότητας 0,3 M;

Χρησιμοποιώντας τους ορισμούς από τους πίνακες 1.1 και 1.2 έχουμε:

$$\text{molarity} = \frac{\text{moles}_{\delta.o.}}{\text{όγκος}_{\text{διαλύματος}}} = \frac{\frac{\text{m}_{\delta.o.}}{\text{MB}_{\delta.o.}}}{\text{όγκος}_{\text{διαλύματος}}} \Rightarrow$$

$$\text{m}_{\delta.o.} = \text{molarity}\cdot \text{V}_{\text{διαλύματος}}\cdot \text{MB}_{\delta.o.} \Rightarrow$$

$$\text{m}_{\delta.o.} = 0{,}3\frac{\text{mol}}{\text{L}}\cdot 250\cdot 10^{-3}\,\text{L}\cdot 80\frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6\,\text{g}$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε 6 g διαλυμένης ουσίας για την παρασκευή του διαλύματος.

Άσκηση 3. Απαιτείται η παρασκευή 500 mL διαλύματος NaOH 0,1M. Πόση ποσότητα πρότυπου διαλύματος 2 M και πόση ποσότητα νερού πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του επιθυμητού διαλύματος;

Σύμφωνα με τον νόμο της αραίωσης, τα mol στα δύο διαλύματα παραμένουν σταθερά. Συνεπώς θα έχουμε:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \;\Rightarrow\; V_1 = \frac{500\cdot10^{-3}\,\text{L}\cdot 0{,}1\,\text{mol/L}}{2\,\text{mol/L}} = 0{,}025\,\text{L}$$

Ο όγκος λοιπόν του αρχικού διαλύματος τον οποίο προσθέσαμε είναι 0,025 lt. Άρα ο όγκος του νερού θα είναι:

$$V_{H_2O} = 0{,}5\,\text{L} - 0{,}025\,\text{L} = 0{,}475\,\text{L} \cong 475\,\text{ml}$$

Άσκηση 4. Υπολογίστε την κανονικότητα των παρακάτω διαλυμάτων:

α) Διάλυμα 90 mg CO_3^{2-}/L (αντίδραση $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_{3(s)}$).

β) Διάλυμα 90 mg $Mg_3(PO_4)_2$ /L (αντίδραση $Mg_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-}$).

α) Πρόκειται για το ιόν CO_3^{2-} οπότε θα έχουμε:

$$\text{Κανονικότητα}, N = \frac{\text{Μάζα ουσίας/L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας/L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Φορτίο ιόντος}}} = \frac{90\cdot10^{-3}\,\text{g/L}}{\dfrac{(12+3\cdot16)\,\text{g/mol}}{2\,\text{g/eq}}} =$$

$$= \frac{90\cdot10^{-3}}{30}\frac{\text{eq}}{\text{L}} = 3\,\frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

β) Πρόκειται πάλι για το ιόν PO_4^{3-}, οπότε θα έχουμε:

$$\text{Κανονικότητα}, N = \frac{\text{Μάζα ουσίας/L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας/L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Φορτίο ιόντος}}} = \frac{90\cdot10^{-3}\,\text{g/L}}{\dfrac{310\,\text{g/mol}}{3\cdot2\,\text{g/eq}}} =$$

$$= \frac{90\cdot10^{-3}}{51{,}67}\frac{\text{eq}}{\text{L}} = 1{,}74\,\frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

Άσκηση 5. Υπολογίστε την κανονικότητα των ακολούθων διαλυμάτων:

α) 146 mg/L HCl (αντίδραση: $HCl + KOH \rightleftharpoons KCl + H_2O$)

β) 30 mg/L H_2SO_4 (αντίδραση: $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + HSO_4^-$)

γ) 90 mg/L CO_3^{2-} (αντίδραση $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$)

α) Πρόκειται για οξύ, συνεπώς θα έχουμε:

$$\text{Κανονικότητα, } N = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Αριθμός } H^+ \text{ ή } OH^-}} = \frac{146 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{\dfrac{36{,}5 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/eq}}} =$$

$$= \frac{146 \cdot 10^{-3}}{36{,}5} \frac{\text{eq}}{\text{L}} = 4 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

β) Πρόκειται για οξύ, συνεπώς θα έχουμε:

$$\text{Κανονικότητα, } N = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Αριθμός } H^+ \text{ ή } OH^-}} = \frac{30 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{\dfrac{98 \text{ g/mol}}{2 \text{ g/eq}}} =$$

$$= 0{,}61 \frac{\text{meq}}{\text{eq}}$$

γ) Πρόκειται για ιόν, οπότε θα έχουμε:

$$\text{Κανονικότητα, } N = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Φορτίο ιόντος}}} = \frac{90 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{\dfrac{60 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/eq}}} =$$

$$= 1{,}5 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

Άσκηση 6. Υπολογίστε την κανονικότητα και την γραμμομοριακότητα διαλύματος που παρασκευάζεται με την διάλυση 10 gr H_2SO_4 στο νερό, ώστε να προκύψουν 500 ml διαλύματος.

Η συγκέντρωση της ουσίας θα είναι : $C = \dfrac{10 \text{ g}}{0{,}5 \text{ L}} = 20 \text{ g/L}$

Η αντίδραση της διάστασης του οξέος είναι η εξής: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Επομένως:

$$\text{Κανονικότητα, } N = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\text{Ισοδύναμο βάρος}} = \frac{\text{Μάζα ουσίας / L}}{\dfrac{\text{Μοριακό Βάρος}}{\text{Αριθμός } H^+ \text{ ή } OH^-}} =$$

$$= \frac{20 \text{ g/L}}{\dfrac{(2+32+4\times16) \text{ g/mol}}{2 \text{ g/eq}}} = \frac{20}{49} \text{ eq/L} \cong 0{,}41 \text{ eq/L}$$

Άσκηση 7. Ένα πρότυπο διάλυμα οξαλικού οξέος έχει κανονικότητα 0,1N. Πόση ποσότητα νερού πρέπει να προστεθεί σε 50ml αυτού του πρότυπου διαλύματος, ώστε να προκύψει διάλυμα 0,02N;

Σύμφωνα με τον νόμο της αραίωσης έχουμε:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow 0{,}1 \text{ eq/L} \cdot 50 \text{ ml} = 0{,}02 \text{ eq/L} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{5}{0{,}02} \text{ml} = 250 \text{ ml}.$$

Επομένως ο όγκος του νερού θα είναι :

$$V_{H_2O} = 250 \text{ ml} - 50 \text{ ml} = 200 \text{ ml}.$$

Άρα σε 250 ml του πρότυπου διαλύματος κανονικότητας 0,1N πρέπει να προσθέσουμε 200ml νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα κανονικότητας 0,02N.

Βιβλιογραφία:

1. Morel, F.M.M. and J.G. Hering, 1993. Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley Intersciences, New York, pp. 588.
2. Sawyer, C.N., P.L. McCarty and G.F. Parkin, 1994. Chemistry for environmental engineering. McGraw Hill, New York, pp. 658.
3. Stumm, W. and J.J. Morgan, 1996. Aquatic Chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Intersciences, New York, pp. 1022.
4. Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, 1980. Water chemistry. Wiley Intersciences, New York, pp. 463.
5. Vitousek, P.M., J. Aber, R.W. howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, and G.D. Tilman, 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle. Issues in Ecology, Number 1, pp. 1-16.
6. Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac, 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021, Environmental Research Laboratory, U.S. EPA, Athens, Georgia, U.S.A. pp. 106.