

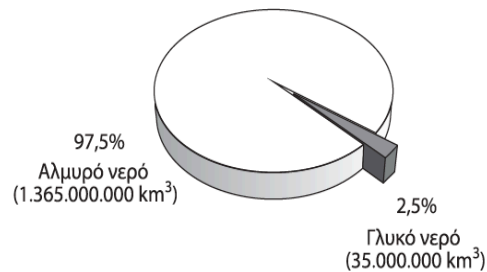
4. Χημικές Διεργασίες στην Υδρόσφαιρα

4.1 Φυσικά ύδατα

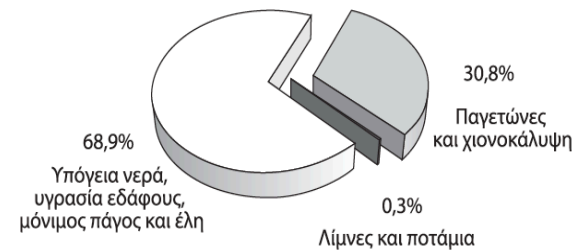
Οι κυριότερες φυσικές δεξαμενές υδάτων στον πλανήτη μας είναι:

- Οι ωκεανοί, που περιέχουν $1,365 \cdot 10^9 \text{ km}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (97,5%)
- Δεξαμενές Γλυκού νερού, που περιέχουν $0,35 \cdot 10^9 \text{ km}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (2,5%)

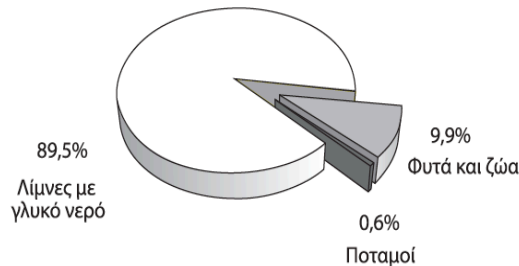
Κατανομή υδάτων στη Γη



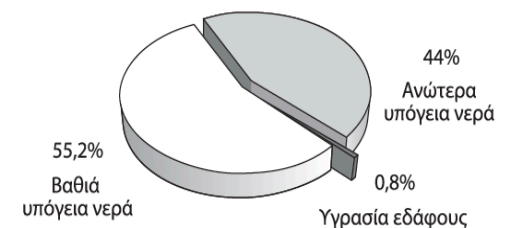
Κατανομή γλυκού νερού



Κατανομή γλυκού νερού στην επιφάνεια

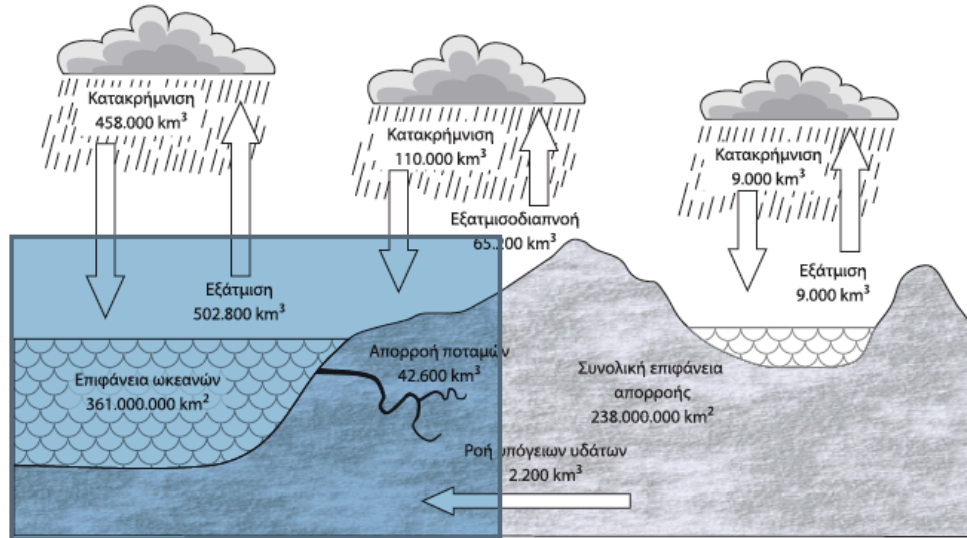


Κατανομή γλυκού νερού στο έδαφος και το υπέδαφος



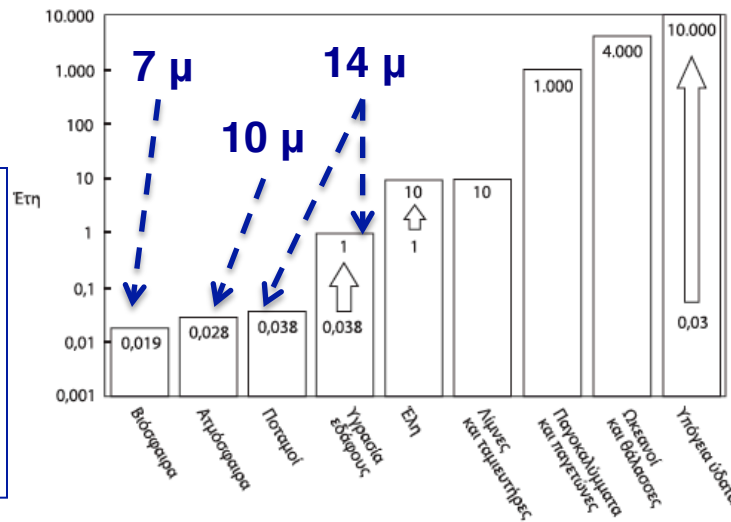
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Ο κύκλος του Νερού



$$R_t = [Q^{res}] / [Q^{\uparrow\downarrow}]$$

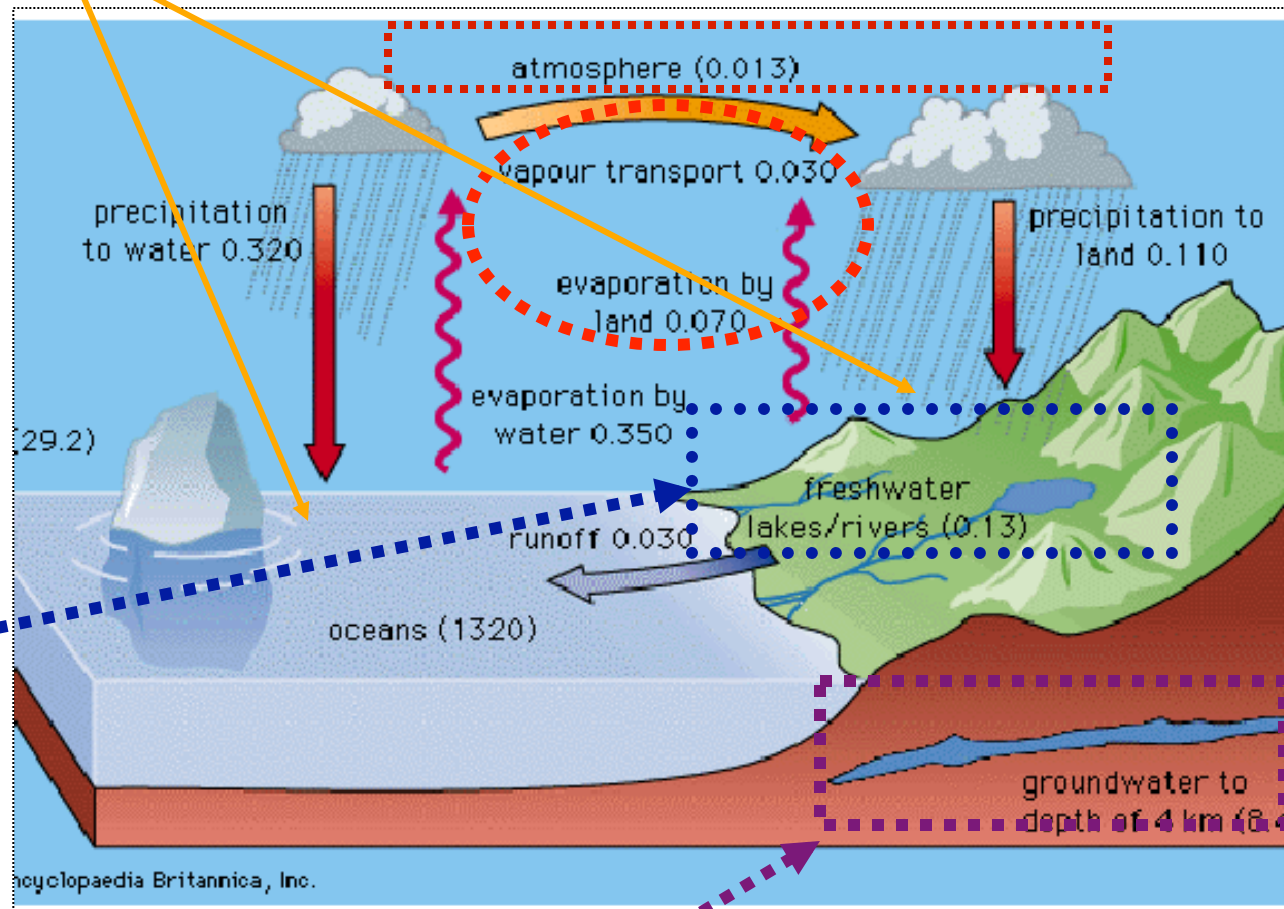
[Q^{res}]: Όγκος του H₂O στη δεξαμενή
[Q^{↑↓}]: Όγκος του H₂O που εξατμίζεται/ κατακρμνίζεται από/ προς τη δεξαμενή



Χρόνοι παραμονής του Νερού στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα

Ισοζύγιο υδρολογικού κύκλου

0,5 10⁶ km³ νερού εξατμίζονται από τη γη και τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα. Για να συντελεστεί αυτή η εξατμηση χρειάζεται το 1/2 του ηλιακού φωτός που φθάνει στη γη.



Το 1/3 των υγρών κατακρημνίσεων που φθάνει στη γη επανέρχεται στη θάλασσα μέσω ποταμών.

Το 0,6% των υπογείων υδάτων μεταφέρεται επίσης στη θάλασσα.

Διεργασίες που επηρεάζουν τη σύσταση του Νερού:

- Ένταση υγρής & ξηρής απόθεσης από την ατμόσφαιρα.
- Διαλυτοποίηση αερίων (ατμόσφαιρα, βιολογικές & γεωλογικές διεργασίες).
- Αερομεταφερόμενες ενώσεις (π.χ. Υφαίστεια, ανταλλαγή αερίων αέρας-νερό, κα.).
- Διεργασίες αποσάθρωσης (π.χ. Διάβρωση).
- Διαλυτοποίηση επανεώρηση ορυκτών στις υδάτινες δεξαμενές.
- Διάσπαση-αποσύνθεση οργανικής ύλης.

Συνεπώς η σύσταση εξαρτάται:

- Γεωχημικό υπόβαθρο μιας περιοχής.
- Αποσάθρωση των εδαφών της.
- Κλιματικές συνθήκες και αλλαγές.
- Βιογεωχημικές & χημικές διεργασίες που κυριαρχούν στο υπόβαθρο.

Ανθρωπογενείς Επεμβάσεις στον Κύκλο του Νερού

Μετατροπή του χερσαίου περιβάλλοντος:

- Αστική Χρήση
- Καλλιεργήσιμες εκτάσεις
- Βοσκότοποι, κλπ.

Συνέπειες:

*Μικροκλιματικές αλλαγές σε περιοχές:
Ξηρασίες ή/ & Πλημμύρες*



→ Ανθρωπογενής Διάβρωση Εδαφών → Μεταφορά στερεών [& χημικών ουσιών] στις υδατικές δεξαμενές:

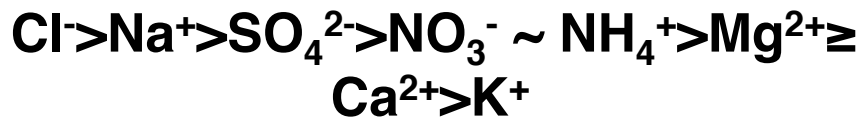
**Αλλοίωση Χημικών και Βιολογικών (πχ. ευτροφισμός)
Χαρακτηριστικών**

Όμβρια ύδατα

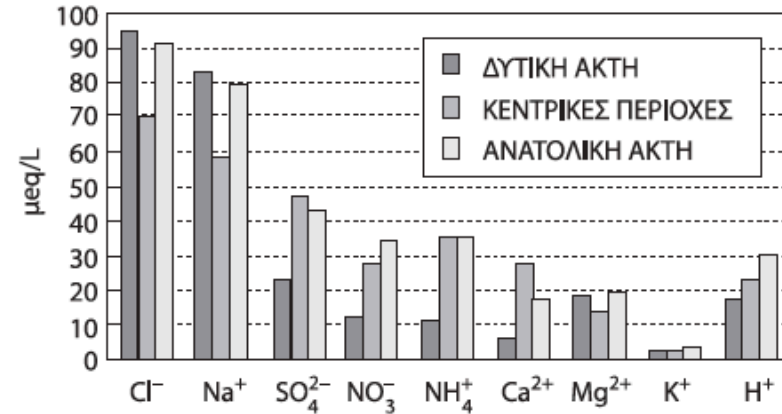
Η σύσταση καθορίζεται:

- 1) Ατμοσφαιρική σύσταση της περιοχής κατακρύμνισης.
- 2) Σύσταση νεφών και αερίων μαζών που μεταφέρονται.
- 3) Ανθρωπογενείς δραστηριότητες.
- 4) Τοπικές κλιματικές συνθήκες

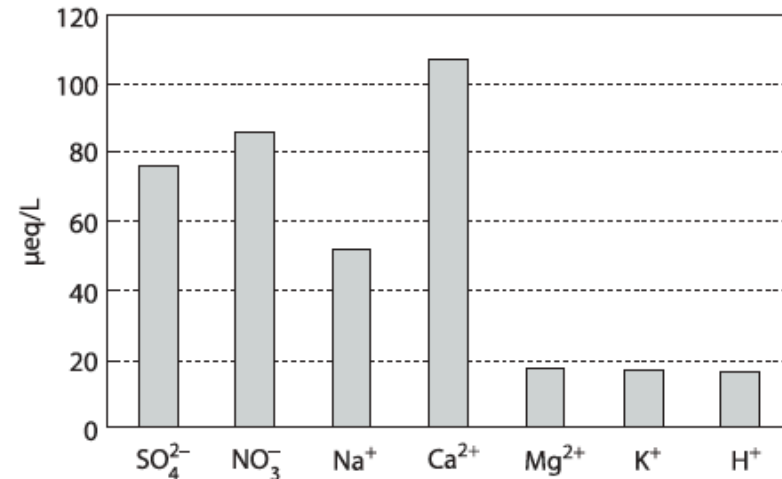
Γενική αφθονία ιόντων:



Περιοχές Η.Β.



Πόλη του Μεξικού



Μέση συγκέντρωση ομβρίων υδάτων σε διάφορες περιοχές

Επιφανειακά ύδατα

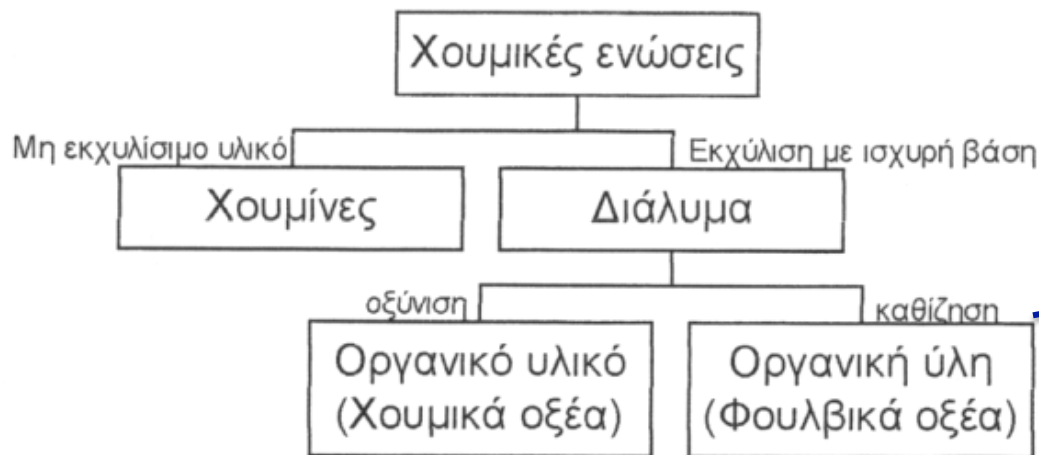
Αντιδράσεις αποσάθρωσης: καθορίζουν τη συγκέντρωση του συνόλου των διαλυμένων αλάτων (& ιοντική ισχύ).

Όμβρια ύδατα: συνεισφέρουν στην μεταφορά Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}

Οργανική ύλη: από χλωρίδα και πανίδα της περιοχής

Χουμικές Ενώσεις

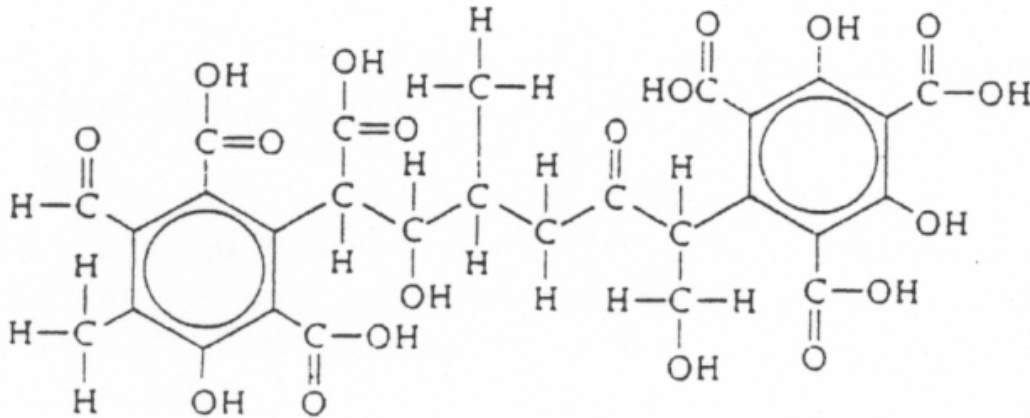
ΧΕ C:45-55%, O:30-45%, H:3-6%, N:1-5%, S:0-1%



Φουλβικά Οξέα:

- Υψηλά ΜΒ, ως 300000 amu
- Αρωματικό χαρακτήρα
- Ομάδες με οξυγόνο

Μοντέλο δομής ΧΕ



Δεσμοί ΧΕ με μεταλλικά ιόντα

Fe και Al: ισχυροί δεσμοί

Mg: αδύνατοι

**Ni, Pb, Ca, Zn: ενδιάμεσοι
δεσμοί**

Ιδιότητες σύνθετων μειγμάτων φυσικών οργανικών οξέων στα επιφανειακά νερά

Σύνθετα μείγματα οργανικών οξέων	Τυπικό χρώμα	Μέσος μοριακός τύπος	Μέσο μοριακό βάρος
Φουλβικά οξέα (διαλυτά)	Ανοιχτό κίτρινο έως καστανό	$C_{12}H_{12}N_{0,2}O_6$	1×10^3
Χουμικά οξέα (διαλυμένα)	Σκούρο καστανό	$C_{10}H_{11}N_{0,3}O_6$	$2-5 \times 10^3$
Χουμικά οξέα (αδιάλυτα)	Γκριζόμαυρο	$C_{10}H_{13}N_{0,9}O_5$	Ποικίλλει (περ. 10^6)
Χουμίνη ή κηρογόνο (αδιάλυτα)	Μαύρο	$C_{10}H_{19}N_{0,5}O_{11}$	$1 \times 10^3 - 2 \times 10^5$

Επιφανειακά ύδατα: ποταμοί

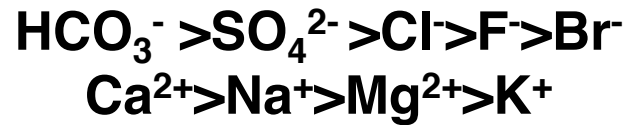
- Επιφανειακή απορροή ομβρίων
- Ανοδική ροή υπογείων υδάτων

Μέσες Συγκεντρώσεις (mg/L) κύριων διαλυμένων συστατικών

HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Fe ⁿ⁺	Ολικό
30,5-58,4	8-15	10,4-13,1	4,8-11,2	3,9-7,8	3,7-6,3	2,4-4	1,0-2,3	0,04-0,67	100 έως ~120

Βλ. Berner. 1987· Livingston. 1963· και Mavbeck. 1989.

Γενική αφθονία ιόντων σε ποταμούς:



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3. Συγκεντρώσεις (σε μmol/L) θρεπτικών συστατικών και πυριτικών σε επιλεγμένους ποταμούς

Ποταμός	N ως NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	N ως NH ₄ ⁺	Ολικό ανόργανο N	P ως PO ₄ ³⁻	Λόγος N:P	Πυριτικά
Αμαζόνιος	3,7	—	3,7	0,4	7,5	187
Νίγηρας	7,6	1	8,6	0,4	21,5	250
Μισισσιπής*	156	<4	160	2,8	57	83
Άνω Ρήνος	30	2,5	32,5	0,5	65	61
Κάτω Ρήνος*	230	90	320	11,4	28	90

*Ποταμοί με υψηλή ρύπανση λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. (Πηγή: Bolin, 1983.)

Επιφανειακά ύδατα: Λίμνες

- Στατικές δεξαμενές γλυκού νερού χωρίς άμεση εισροή
 - Μειωμένη ανάμειξη → Διαστρωμάτωση
- Διεργασίες: Εξάτμιση & βιολογικές διεργασίες (ευτροφισμός)

Είδη λιμνών

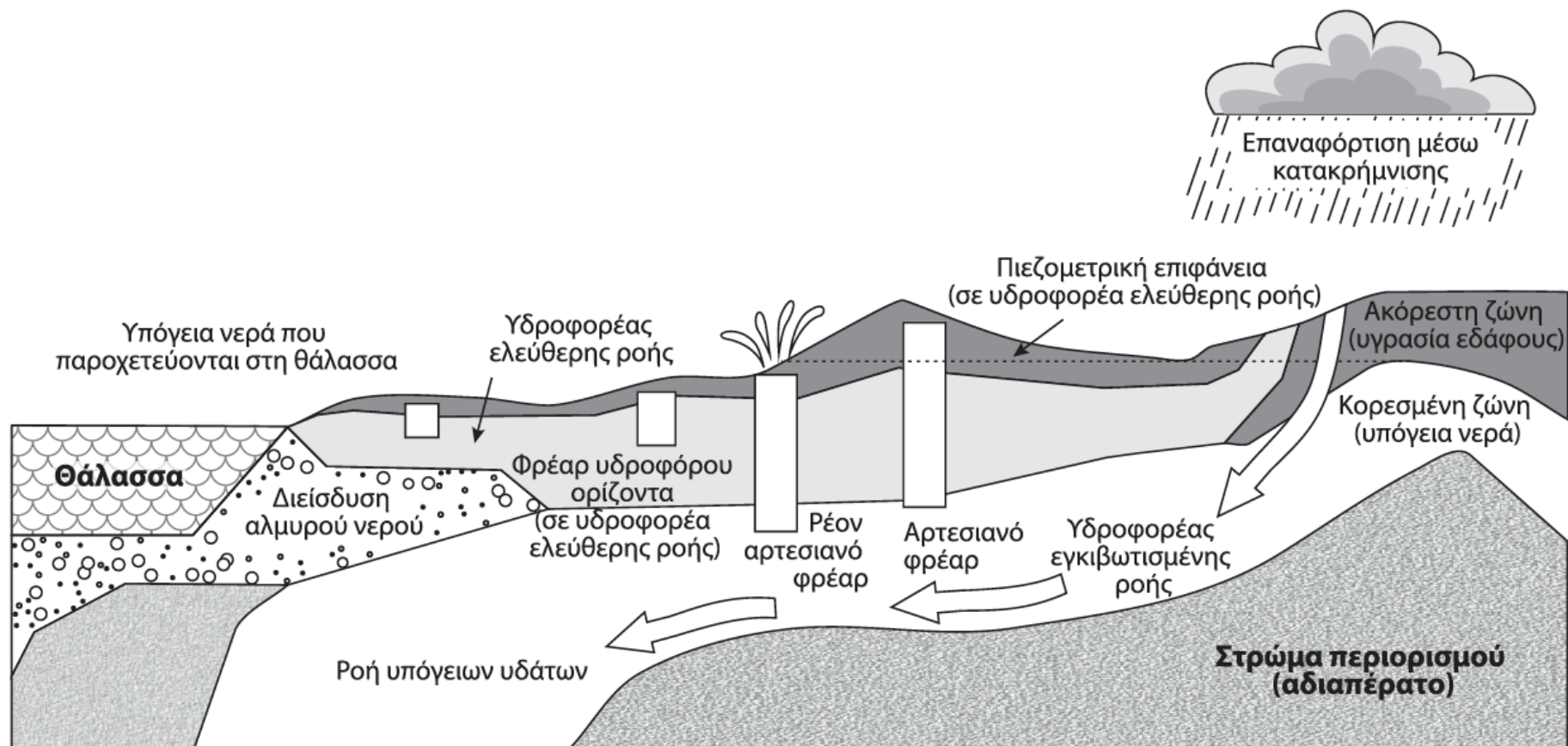
Παραγωγικότητα	Επίπεδο τροφισμού	Μέση ολική συγκέντρωση P, μg/L	Μέση ετήσια συγκέντρωση χλωροφύλλης, μg/L	Συγκέντρωση οξυγόνου ως % κορεσμού	Βάθος δίσκου Secchi*, m
Χαμηλή	Ολιγοτροφική	<10	2,5<	<80%	>6
Μέτρια	Μεσοτροφική	10-35	2,5-8	40-80%	6-3
Υψηλή	Ευτροφική	35-100	8-25	<40%	3-1,5
Πολύ υψηλή	Υπερτροφική	>100	>25	<10%	1,5

Πηγή: Thomas, 1992.

*Σημείωση: Το βάθος Secchi (m) είναι το βάθος στο οποίο ένας λευκός δίσκος που βυθίζεται στην υδάτινη μάζα δεν μπορεί να εντοπιστεί οπτικά. Το βάθος αυτό εξαρτάται από τη θολερότητα, και συνεπώς από την οργανική κολλοειδή ύλη ή τη βιομάζα που υπάρχει στο νερό.

Υπόγεια ύδατα:

Νερό που καταλαμβάνει κενούς χώρους και διαστήματα που υπάρχουν στο έδαφος.



Ιόντα σε υπόγεια ύδατα:

Ανιόντα: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

Κατιόντα: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{n+}

Θαλασσινό νερό: Κύριο χαρακτηριστικό του η αλατότητα (35 g/L)

Θαλασσινό νερό: Τα κυριότερα ιόντα που καθορίζουν την αλατότητα του νερού των ωκεανών

Ιόν	M (mol/L)	ppm
Cl ⁻	$5,6 \times 10^{-1}$	19.000-19.500
Na ⁺	$4,8 \times 10^{-1}$	10.500-10.805
SO ₄ ²⁻	$2,89 \times 10^{-2}$	2.688-2.700
Mg ²⁺	$5,4 \times 10^{-2}$	1.290-1.350
Ca ²⁺	$1,05 \times 10^{-2}$	401-410
K ⁺	$1,05 \times 10^{-2}$	391
HCO ₃ ⁻	$2,4 \times 10^{-3}$	142-146
Br ⁻	$8,6 \times 10^{-4}$	67
BO ₃ ³⁻	$4,1 \times 10^{-4}$	24
Sr ²⁺	$9,51 \times 10^{-5}$	8
F ⁻	$7,5 \times 10^{-5}$	1,4

•Οι διαφορές έντασης εξάτμισης και υγρής κατακρήμνισης αλλάζουν γεωγραφικά.

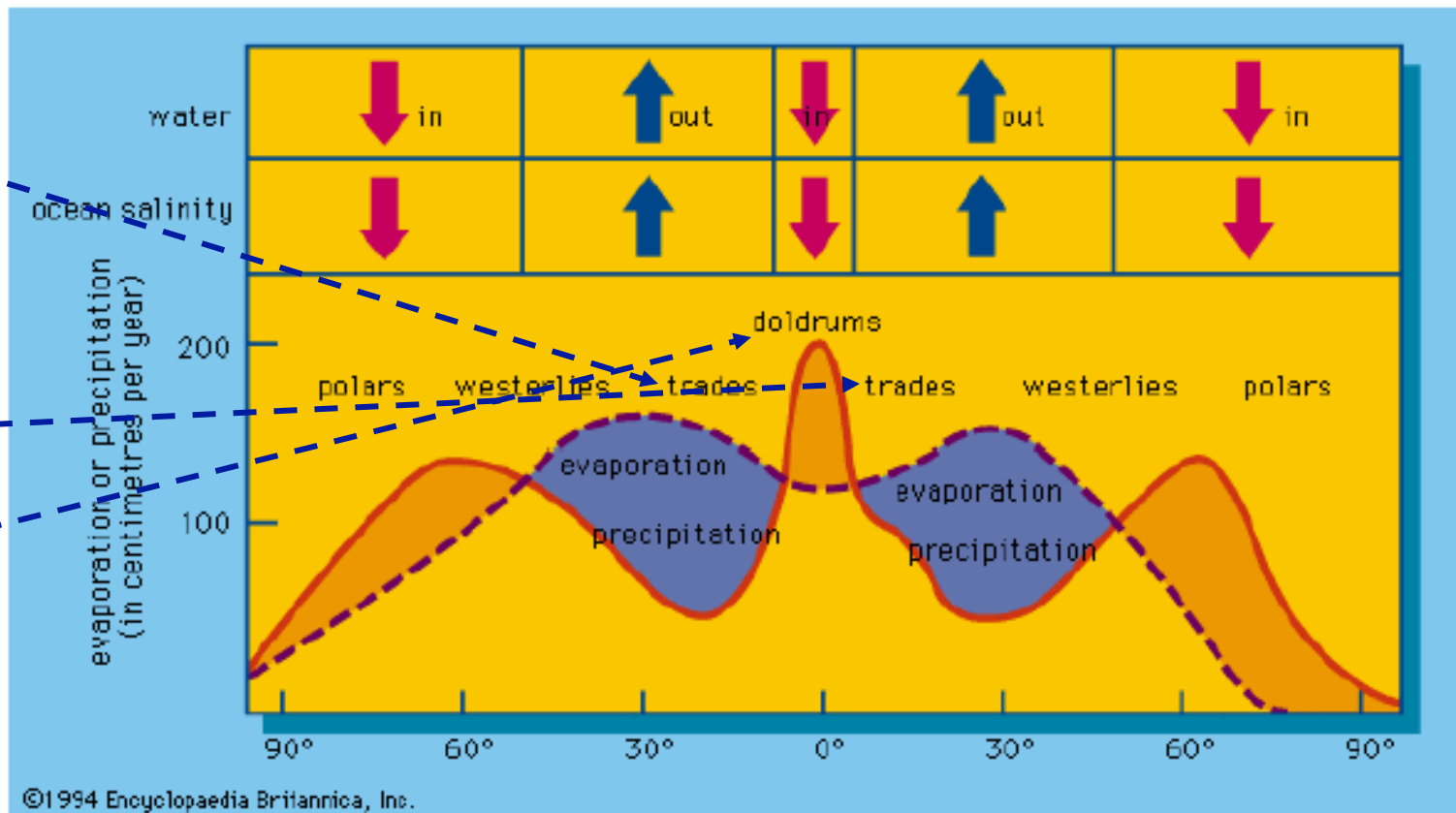
•Ίκανή ποσότητα υδρατμών μεταφέρεται, μέσω ανέμων σε μεγάλο υψόμετρο, όπου θα συμπυκνωθεί (λόγω διαφοράς θερμοκρασίας) και θα κατακρημνιστεί.

•Οι άνεμοι ξεκινώντας ψυχροί, από τους πολικούς, προς τον Ισημερινό θερμαίνονται:

Αλλαγές
B.A.

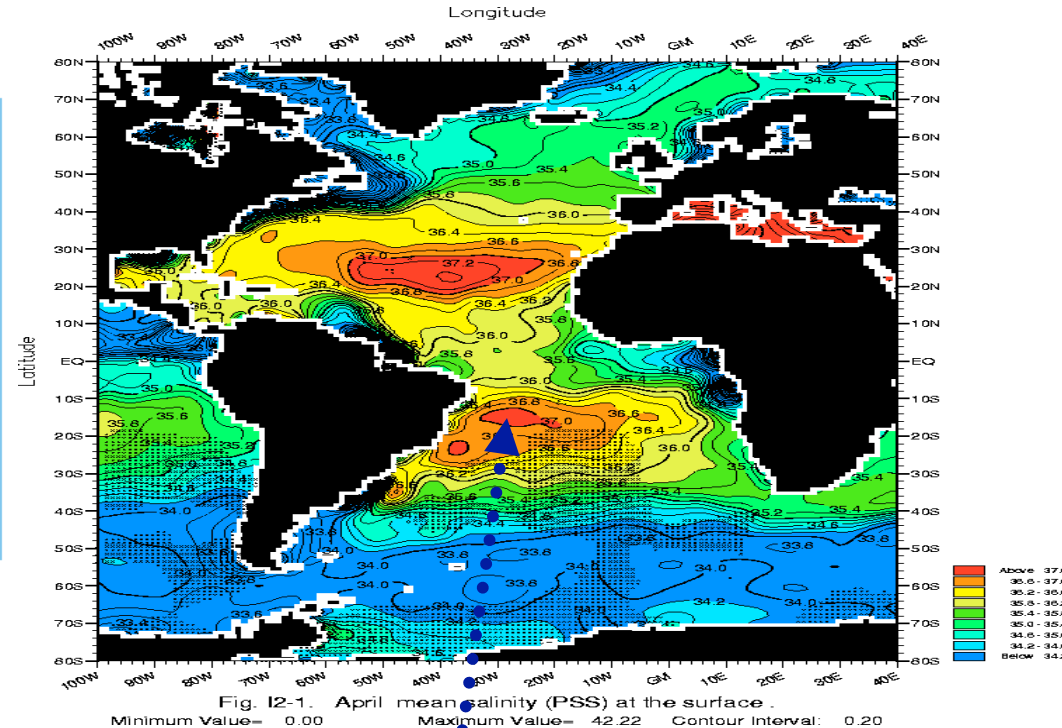
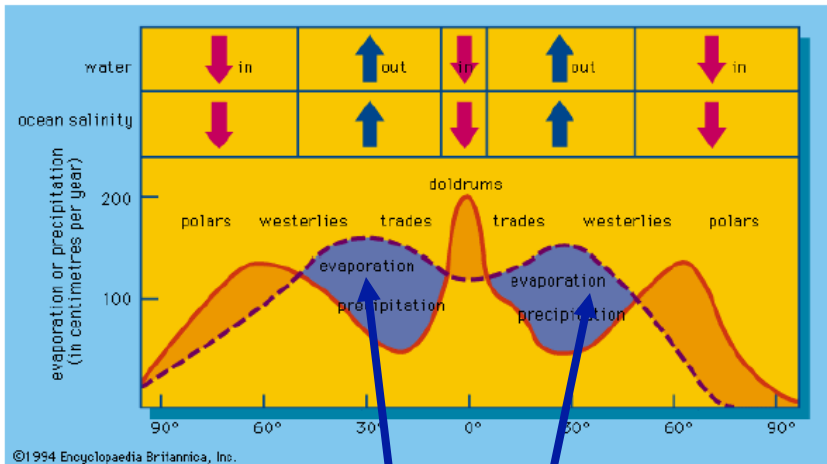
Αλλαγές
N.A.

Νηνεμία



A) Αλατότητα

Αύξηση της εξάτμισης ⇒ Αύξηση της αλατότητας στον ωκεανό.



Στους υποτροπικούς έχουμε μείωση της κατακρήμνισης (και αύξηση της αλατότητας).

Η αλατότητα επιδρά κυρίως στο είδος των οργανισμών που αναπτύσσονται: Θαλάσσιοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να επιβιώνουν σε υψηλές τιμές αλατότητας αντίθετα από οργανισμούς του γλυκού νερού.

Υφάλμυρα και αλατούχα ύδατα:

Κύριο χαρακτηριστικό του η αλατότητα (0,5-30 g/L)

Μέση σύσταση νερού στη Νεκρά Θάλασσα, στη Μεγάλη Αλμυρή Λίμνη και στους ωκεανούς

Πηγή	Βάρος % ως προς ξηρά TDS					
	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺
Νεκρά Θάλασσα	67,2	12,3	12,8	5,3	0,4	2
Μεγάλη Αλμυρή Λίμνη	54,5	32,5	3,3	0,2	7,2	2,3
Ανοιχτός ωκεανός	55,5	30,8	3,7	1,2	7,7	1,1

Μεγάλο ποσοστό επιφανειακών υδάτων χρησιμοποιείται για άρδευση. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την αλατότητά τους.

Κατηγορίες αλατούχων υδάτων

Είδος νερού	Ηλεκτρική αγωγιμότητα, dS m^{-1}	Συγκέντρωση αλάτων, mg L^{-1}	Παραδείγματα
Μη αλατούχο	<0,7	<500	Πόσιμο, άρδευση και επιφανειακά ύδατα
Ελαφρώς αλατούχο	0,7-2	500-1.500	Επιφανειακά, υπόγεια και ύδατα άρδευσης
Μετρίως αλατούχο	2-10	1.500-7.000	Απορροή και υπόγεια ύδατα
Υψηλώς αλατούχο	10-25	7.000-15.000	Αλατούχα υπόγεια ύδατα και απορροή
Εξαιρετικά αλατούχο	25-45	15.000-35.000	Υπόγεια ύδατα υψηλής αλατότητας και θαλασσινό νερό
Άλμες	>45	>45.000	Αλατούχες εσωτερικές λίμνες και θάλασσες

ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Ασβέστιο και σκληρότητα του νερού

Το Ca είναι από τα πλέον άφθονα στοιχεία των υδάτινων οικοσυστημάτων.

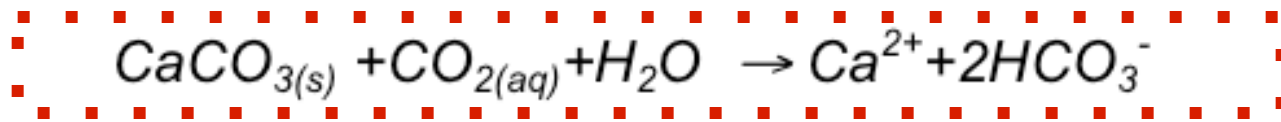
CaSO₄ · 2H₂O (γύψος)

CaSO₄ (ανυδρίτης)

CaMg(CO₃)₂ (δολομίτης)

CaCO₃ (αραγωνίτη)

Όταν το H₂O περιέχει υψηλά επίπεδα CO₂ έχουμε διάλυση ανθρακικού ασβεστίου κατά την παρακάτω αντίδραση



Τα ιόντα Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ είναι υπεύθυνα για την σκληρότητα.

Γενική Σκληρότητα (General Hardness-GH):

Μέτρο της συγκέντρωσης των κατιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+}

Ανθρακική Σκληρότητα (Carbonate Hardness-KH):

Μέτρο της συγκέντρωσης των ανθρακικών HCO_3^- , CO_3^{2-}
και όχι των SO_4^{2-} κα.

Μονάδες

I) Γενική Σκληρότητα (dGH):

$$1\text{dGH} = 10 \text{ mg/L CaO}$$

$$1\text{dGH} = 17.86 \text{ ppm CaCO}_3 \text{ και } 7.143 \text{ ppm Ca}^{2+}.$$

II) Ανθρακική Σκληρότητα (dKH):

$$1\text{dKH} = 17.86 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$1\text{dKH} = 10.71 \text{ ppm CO}_3^{2-}$$

$$1\text{dKH} = 21.8 \text{ ppm HCO}_3^-$$

Οι ιδιότητες του νερού:
H₂O μια μοναδική χημική ένωση

- Το νερό έχει μοναδικές ιδιότητες που το καθιστούν ουσιαστικό συστατικό για την ζωή του πλανήτη.
- Πολλές από αυτές τις ιδιότητες του νερού στηρίζονται στην ικανότητά του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ**ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ**

ΔΙΑΛΥΤΗΣ

Μεταφορά θρεπτικών μετάλλων ρυπαντικών ενώσεων. Καθίστανται δυνατές διάφορες βιολογικές διεργασίες

ΥΨΗΛΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ

Υψηλή διαλυτότητα ιοντικών ενώσεων (Υψηλός ιονισμός τους στο H_2O)

ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ
ΤΑΣΗ ΑΠΟ ΟΠΟΙΟΔΗΠΟΤΕ
ΑΛΛΟ ΥΓΡΟ

Σημαντικός παράγοντας στη φυσιολογία καθώς ελέγχει όλα τα επιφανειακά φαινόμενα

ΔΙΑΠΕΡΑΤΟ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΚΑΙ
ΣΤΑ ΜΕΓΑΛΑ λ ΤΟΥ UV

Φωτοσύνθεση σε μεγάλα βάθη

max ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ $4^\circ C$

Πλεύση πάγων. Κάθετη διαστρωμάτωση: περιορισμένη κυκλοφορία μεταξύ στρωμάτων των υδατικών όγκων

ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ
ΕΞΑΕΡΩΣΗΣ ΑΠΟ ΚΑΘΕ ΑΛΛΟ
ΥΛΙΚΟ 585 cal/g ($20^\circ C$)

Καθορίζει την μεταφορά θερμότητας και των μορίων H_2O μεταξύ ατμόσφαιρας και υδάτινων όγκων

ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΛΑΝΘΑΝΟΥΣΑ
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ ΑΠΟ ΚΑΘΕ
ΑΛΛΟ ΥΓΡΟ (ΕΚΤΟΣ NH_3)

Η θερμοκρασία σταθεροποιείται στο σημείο πήξεως του H_2O .

4.2 Αλληλεπιδράσεις των υδάτων με τον αέρα και τα ιζήματα: Υδατική Χημεία

Η Χημεία των φυσικών υδάτων ονομάστηκε από τους Werner Stumm (ETH Zurich) και James Morgan (CALTECH) ΥΔΑΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.

Οι δύο επιστήμονες έθεσαν για πρώτη φορά τις βάσεις της Υδατικής Χημείας στο κλασικό πλέον σύγγραμμά τους “AQUATIC CHEMISTRY” ήδη από το 1971.

Τα περιβαλλοντικά χημικά φαινόμενα περιέχουν διεργασίες και αντιδράσεις γνωστές στους χημικούς, όπως:

- A Οξέων/βάσεων
- B Διαλυτότητας και καθίζησης αλάτων
- Γ Οξειδοαναγωγής
- Δ Συμπλόκων

Συνήθως μελετάμε αυτές τις αντιδράσεις κάτω από το πρίσμα της θερμοδυναμικής. Η μελέτη της κινητικής τους (δηλ. μελέτη της ταχύτητας αντιδράσεων και διεργασιών) είναι πολύ σημαντική αλλά πιο δύσκολη.

Αέρια και πηγές τους στα φυσικά ύδατα:

Τα συστατικά της ατμόσφαιρας έχουν την τάση να διαλυτοποιούνται στα φυσικά νερά με τα οποία έρχονται σε επαφή μέχρι να φθάσουν σε κατάσταση ισορροπίας.

Εξαρτήσεις:

- Θερμοκρασία του νερού.
- Μερική πίεση του αερίου.
- Ικανότητα του νερού να προσροφά ή να αντιδρά με τα αέρια.
- Χημικές & βιοχημικές διεργασίες μέσα στον όγκο του νερού

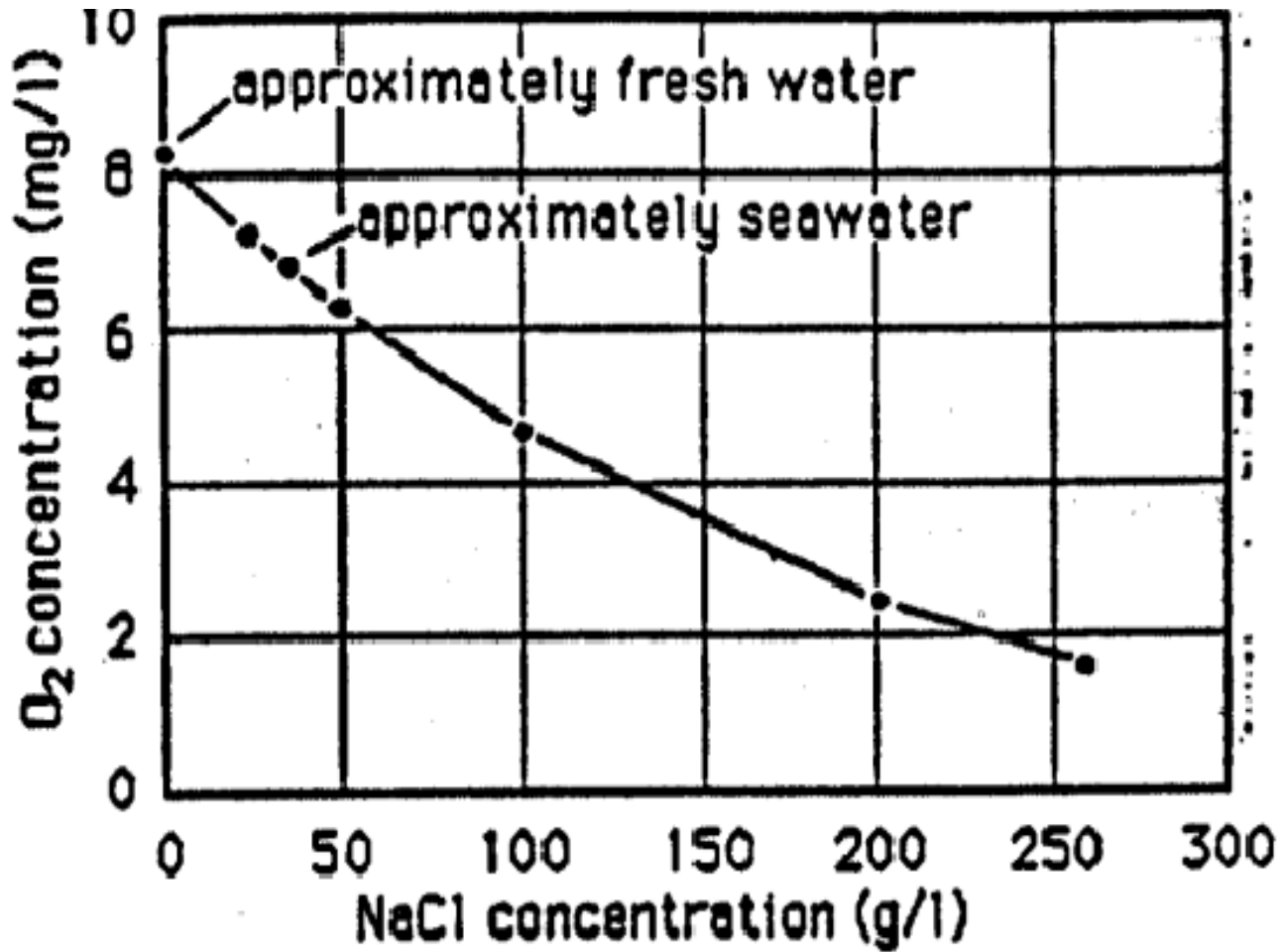
Κύριες πηγές αερίων που ανιχνεύονται στα φυσικά ύδατα

Πηγή/αέριο	CO ₂	O ₂	NH ₃	N ₂ O/NO	N ₂	H ₂ S	CH ₄
Αέρας	X	X		X	X		
Βιολογική αποικοδόμηση οργανικής ύλης (αερόβια και αναερόβια)	X		X	X	X	X	X
Έκλυση αερίων από τον φλοιό της Γης ή ηφαιστειακή δραστηριότητα	X					X	
Φωτοσυνθετικές αντιδράσεις	X	X					

Ταχύτητα διάλυσης εξαρτάται:

- Φαινόμενα μεταφοράς μάζας λόγω της επιφανειας του νερού και των στροβιλισμών
- Διαλυμένα άλατα. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των αλάτων, μειώνεται η συγέντωση των αερίων (π.χ. Οξυγόνο).

Εξάρτηση της συγκέντρωσης του διαλ. οξυγόνου ως προς την αλατότητα



Διαλυτοποίηση Αερίων στα Ύδατα

Όταν η ποσότητα του διαλυμένου αερίου είναι μικρή, ο υπολογισμός μπορεί να γίνει με το νόμο του Henry:

$$[M_{(i,w)}] = \text{σταθερά} \times P_i$$

$$[M_{(i,w)}] = K_{H,i} \times P_i$$

$[M_{(i,w)}]$ = συγκέντρωση του αερίου i στο H_2O
 $K_{H,i}$ σταθερά του Henry του αερίου [$\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$]
 P_i = μερική πίεση του i σε atm

Τιμές σταθεράς K_H του Henry για αέρια που εντοπίζονται στα φυσικά ύδατα (25° C & 1 atm)

Αέριο	$K_{H,i}$ (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	P_{vap}
N ₂	$6,5 \times 10^{-4}$	
H ₂	$7,8 \times 10^{-4}$	
CO	$9,8 \times 10^{-4}$	
O ₂	$1,3 \times 10^{-3}$	
CH ₄	$1,4 \times 10^{-3}$	
O ₃	$1,3 \times 10^{-2}$	
CO ₂	$3,5 \times 10^{-2}$	
H ₂ S	1,0	
SO ₂	1,2	
NH ₃	5,3	

Τύποι και μονάδες μέτρησης που αφορούν την εφαρμογή του νόμου του Henry

Ζητούμενες μονάδες
συγκέντρωσης

Τύπος

$$M_{i,w}, \text{ mol}_i/\text{L}$$

$$K_{H,i} \cdot p_i$$

$$C_{i,w}, \text{ mg}_i/\text{L}$$

$$(10^3 K_{H,i} \cdot MW_i) \cdot p_i$$

$$X_{i,w}, \text{ mol}_i/\text{mol}_T$$

$$(K_{H,i}/55,6) \cdot p_i$$

$$\text{ppm}, \text{ mg}_i/\text{kg}$$

$$10^3 M_{i,w} \cdot MW_i$$

• Διαλυμένο Οξυγόνο

- Το 20,95% του ξηρού αέρα είναι O_2 .
- Από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προέρχεται σημαντική ποσότητα του οξυγόνου στο νερό.
- Επίσης έχουμε παραγωγή O_2 από την φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυκών.
- Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το φως. Έχει διαφορετική ένταση την ημέρα και την νύχτα (καθώς την νύχτα τα φύκη καταναλώνουν O_2).

Η διαλυτότητα του O_2 εξαρτάται:

- Την θερμοκρασία (T_{H_2O}) του νερού. Αύξηση της T °C στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της διαλυτότητας.
- Η διαλυτότητα του οξυγόνου στους 0 °C είναι 14,7 ppm ενώ στους 35 °C είναι 7,03 ppm.
- Την μερική πίεση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα.
- Την περιεκτικότητα σε άλατα του H_2O .

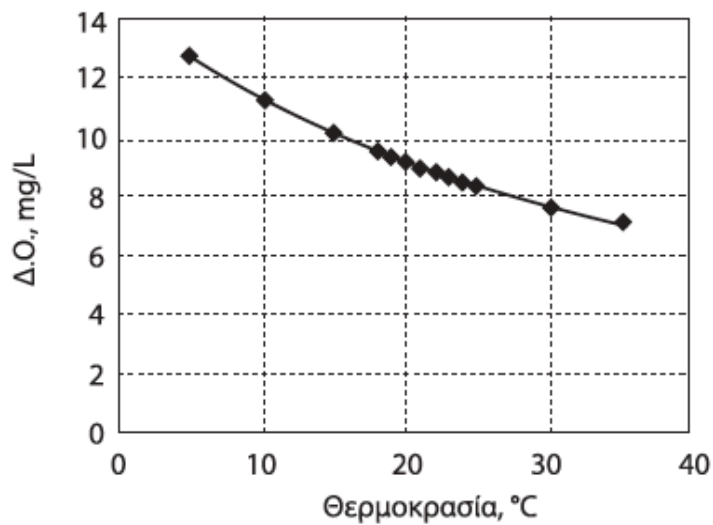
- Η περιεκτικότητα του νερού σε οξυγόνο εξαρτάται από την κινητική των διεργασιών. Η ταχύτητα μεταφοράς O₂ διαμέσου της διεπιφάνειας αέρα/νερού είναι περιοριστικός παράγων.
- Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται και από την φωτοσυνθετική δραστηριότητα στο σώμα του νερού.



Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι μικρή σε σχέση με αυτή άλλων χημικών ουσιών. Έτσι αν συμβαίνουν διεργασίες που το καταναλώνουν όπως η αποσύνθεση της οργανικής ύλης, έχουμε δραστική μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου.



Επίδραση της Θερμοκρασίας στην ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό



$$\text{Διαλυμένο O}_2 \text{ (mg/L)} = 0,033 T^2 - 0,03201 T + 14,258$$

Συγκέντρωση Οξυγόνου στο νερό

$$[O_2]_{H_2O}^{25^\circ C, 760 \text{ mmHg}} = 8,32 \text{ ppm (mg/L)}$$

Το BOD₅ (Biochemical Oxygen Demand) ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται κατά την βιολογική αποσύνθεση της οργανικής ύλης σ' ένα υδατικό σύστημα σε διάστημα 5 ημερών:

Υψηλές τιμές BOD₅ χωρίς ταχεία ανανέωση του οξυγόνου σημαίνει ότι η επιβίωση των αερόβιων οργανισμών είναι δύσκολη.

Π.χ. 7.8 mg/L [CH₂O] καταναλώνουν όλο το O₂ (8,32 mg/L) που περιέχει 1L H₂O κορεσμένο με αέρα.

Διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα:
 $[\text{CO}_2]_g = 350 \text{ ppm}$ ή $0,0350 \%$ της αέριας μάζας

Στους 25°C όταν ο καθαρός αέρας βρίσκεται σε επαφή με το νερό:

Ο Νόμος του Henry :

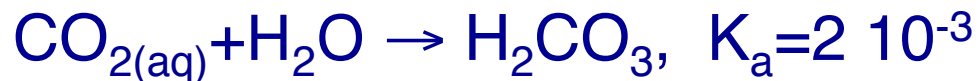
$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$: συγκέντρωση του CO_2 στο H_2O

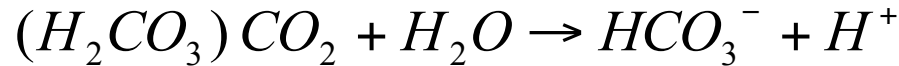
K_H : σταθερά του Henry για το $\text{CO}_2 = 3,5 \cdot 10^{-2} [\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}]$

P_{CO_2} = μερική πίεση του CO_2

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = 1,146 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

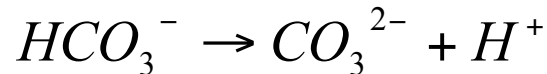


1. CO_2



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ p } K_{a1} = 6,35$$

2. HCO_3^-



$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ p } K_{a2} = 10,33$$

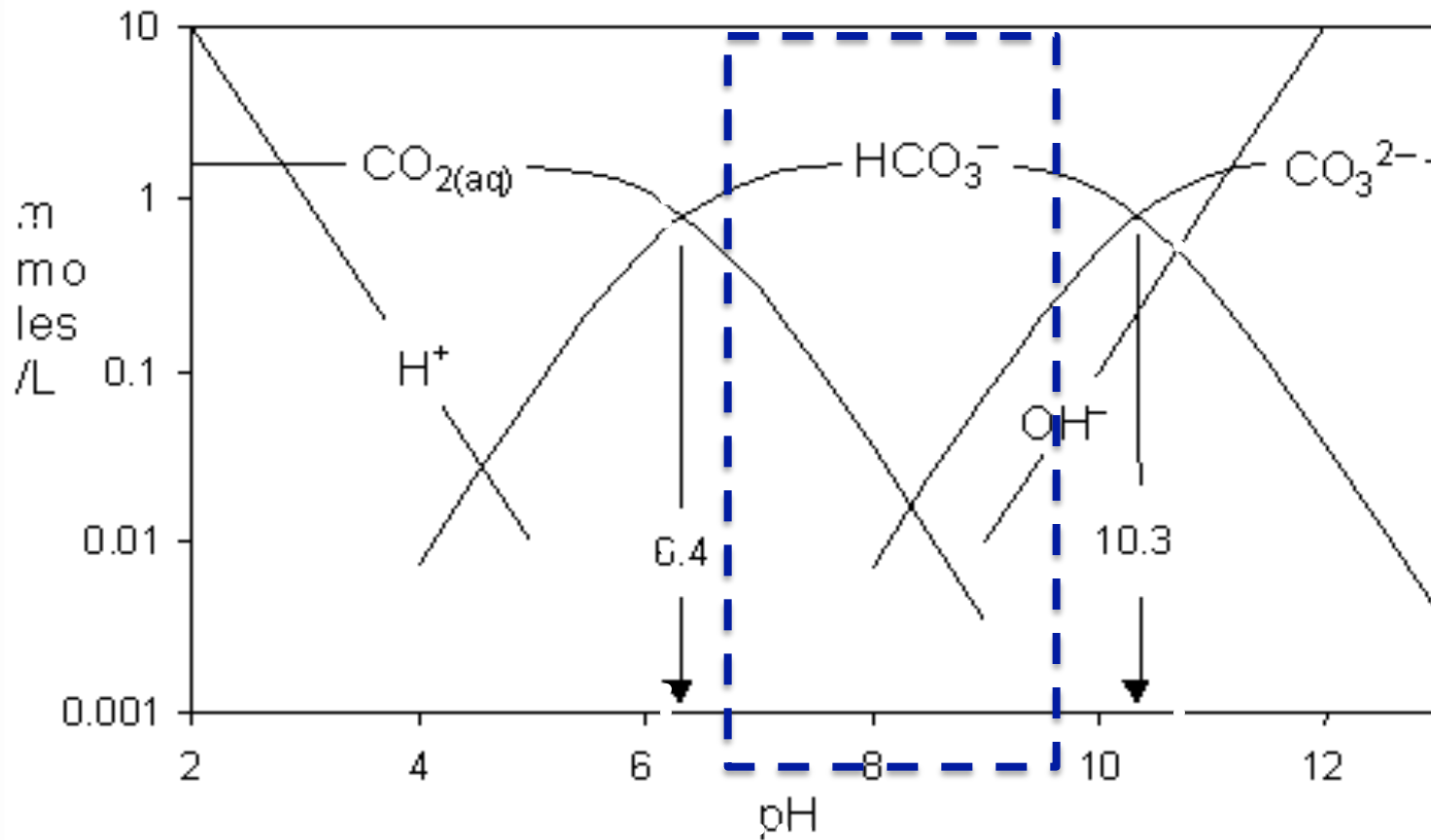
Η παρουσία CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-} εξαρτάται από το pH.
Την εξάρτηση αυτή την απεικονίζουμε μέσω των
διαγραμμάτων pH- α_x

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{I})$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{II})$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{III})$$

p K_{α1} =6,35 & p K_{α2} =10,33



Στα φυσικά νερά το HCO_3^- είναι σε μεγαλύτερη αφθονία από τις άλλες ουσίες που σχετίζονται με την παρουσία του CO_2 στα νερά.

Το pH των υδατικών συστημάτων

Στο νερό της βροχής : υπολογισμός με το νόμο του Henry

$$[CO_{2(aq)}]^{25^\circ C} = 1,146 \cdot 10^{-5} M$$

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το CO_2 δίσταται στο νερό:



Οι συγκεντρώσεις H^+ και HCO_3^- υπολογίζονται από K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{[H^+]^2}{1,146 \cdot 10^{-5}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] = (1,146 \cdot 10^{-5} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7})^{1/2} \Rightarrow [H^+] = 2,25 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 5,65$$

Εξήγηση, γιατί σε μη-ρυπασμένη ατμόσφαιρα το νερό της βροχής είναι ελαφρά όξινο

Διεργασίες που καθορίζουν το pH των φυσικών υδάτων

I) Φυσικοχημικές Διεργασίες:

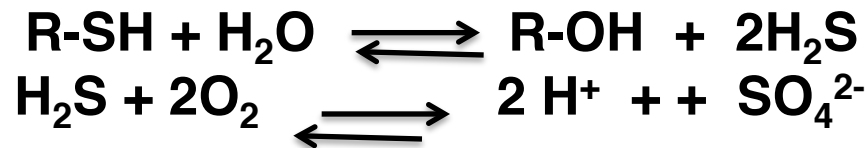
- Οξίνιση με διαλυτοποίηση του ατμοσφαιρικού CO₂
- Ατμοσφαιρική απόθεση οξέων
- Οξείδωση και υδρόλυση ένυδρων πολυσθενών μετάλλων
- Πρόσληψη κατιόντων και ανταλλαγή πρωτονίων
- Οξίνιση λόγω οξείδωσης θειούχων μετάλλων στην ατμόσφαιρα
- Οξίνιση λόγω παρουσίας αερολυμάτων NH₄HSO₄

I) Βιολογικά διαμεσολαβούμενες Διεργασίες:

- Φωτοσύνθεση και αναπνοή (απελευθέρωση CO₂)
 - Νιτροποίηση:



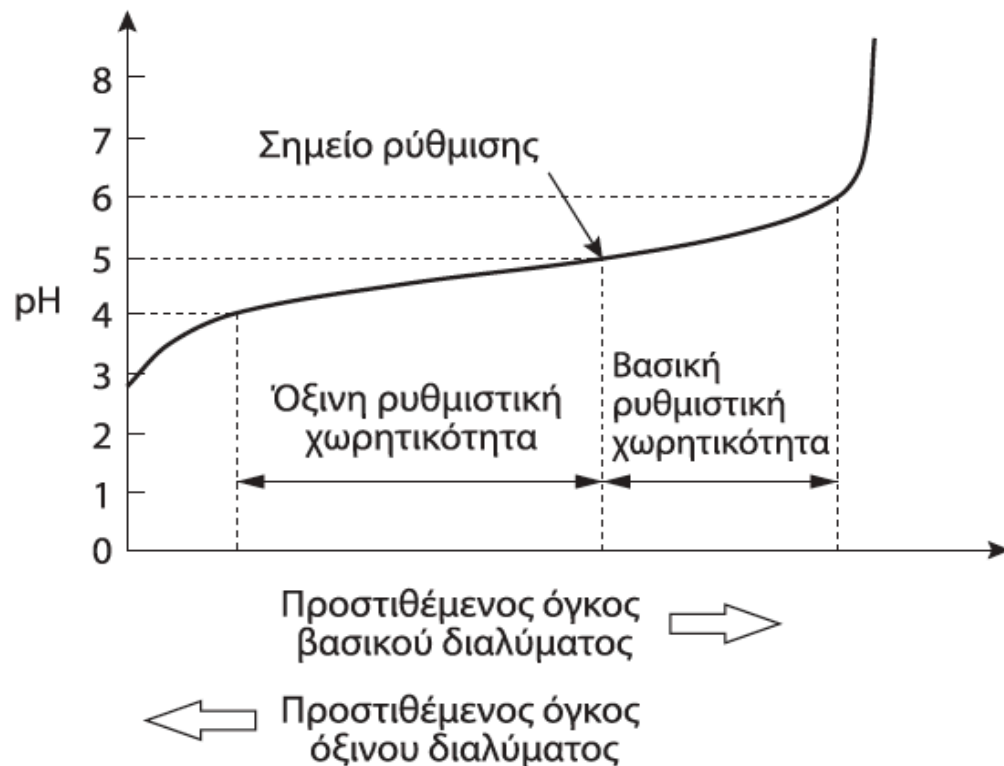
- Μικροβιακή παραγωγή θειούχων ενώσεων και περαιτέρω οξείδωση



- Βιοδιάσπαση οργανικής ύλης

Ρυθμιστική χωρητικότητα διαλυμάτων στο περιβάλλον

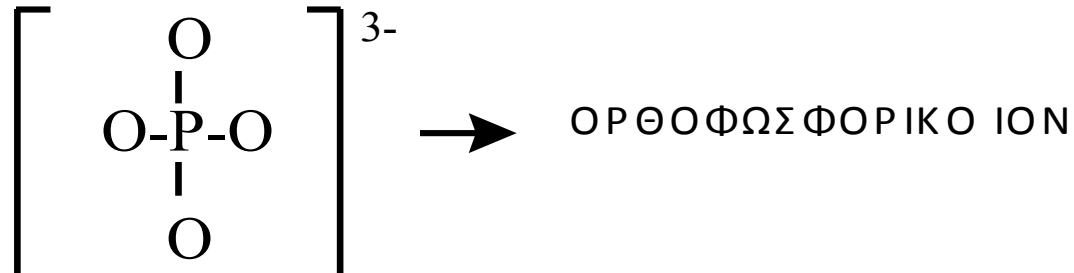
Η ικανότητα ρύθμισης του pH καθορίζεται από τη χημική σύσταση (διαλυτοποίηση εδαφών αέρια, κλπ.): Ανόργανα και οργανικά ζεύγη συζυγών οξέων-βάσεων.



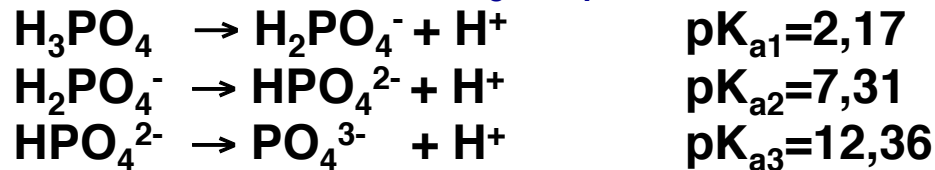
**Διάγραμμα ρυθμιστικής χωρητικότητας
υδάτινου συστήματος**

Πολυφωσφορικά άλατα στα φυσικά νερά

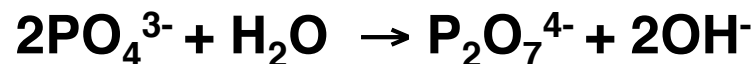
ΥΔΡΟΛΥΣΗ
ΠΟΛΥΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ



Το ορθοφωσφορικό οξύ (H_3PO_4) δίσταται ως εξής:

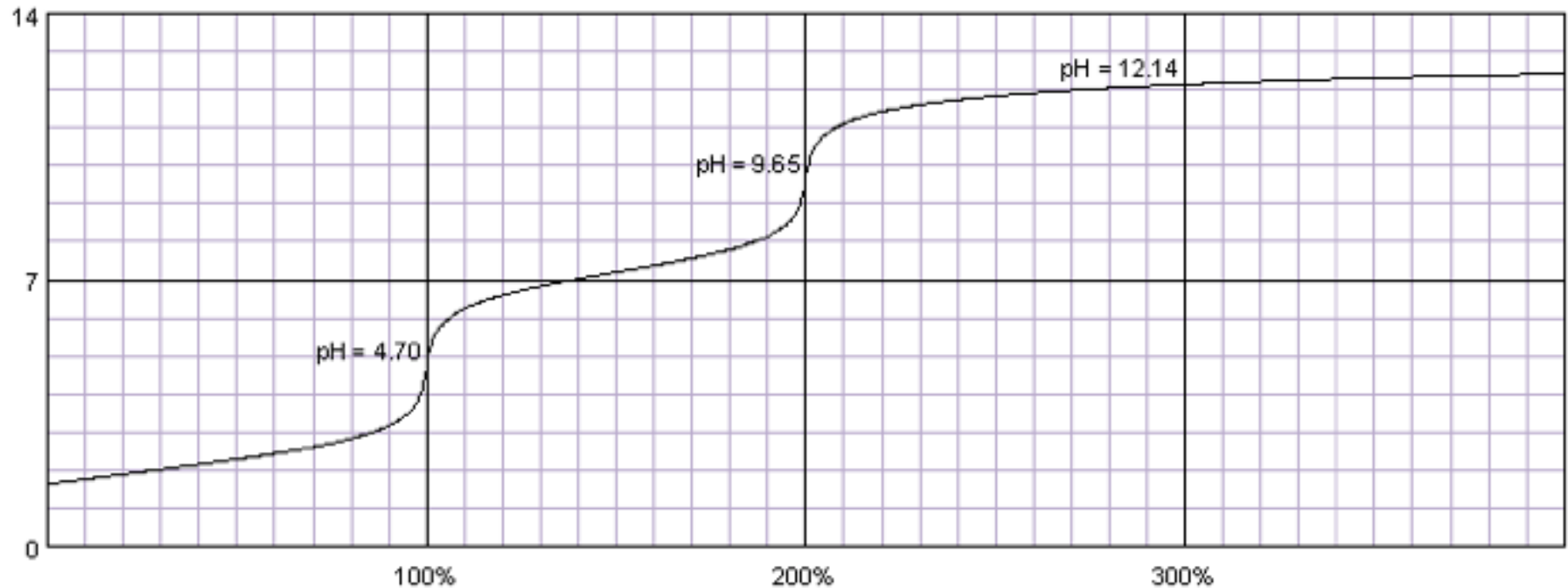


Το πυροφωσφορικό ιόν $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ προέρχεται από τη συμπύκνωση ορθοφωσφορικών ιόντων.

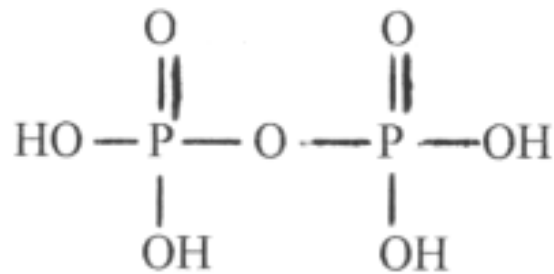


ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ H_3PO_4

ΜΟΝΟ ΔΥΟ ΣΚΑΛΟΠΑΤΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

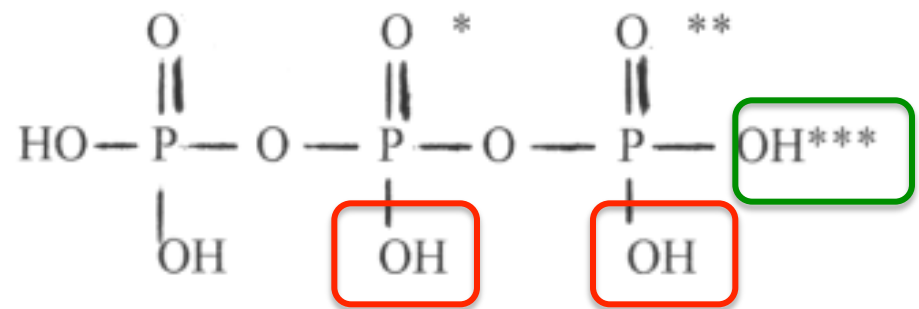


Πυροφωσφορικό ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)



$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:
 $\text{pK}_{a1} < 2$, $\text{pK}_{a2} 2,64$, pK_{a3}
 $6,76$, $\text{pK}_{a4} 9,42$

Τριφωσφορικό ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)



$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:
 pK_{a1} , $\text{pK}_{a2} < 2$, $\text{pK}_{a3} 2,30$,
 $\text{pK}_{a4} 6,50$, $\text{pK}_{a5} 9,24$

Τα πολυμερικά φωσφορικά ιόντα χάνουν:
σε πρώτη φάση τα ενδιάμεσα(*) πρωτόνια και τα
δύο τελικά (**σε κάθε άκρο)
σε δεύτερη φάση τα δεύτερα (***) των δύο ατόμων P

Διαλυτοποίηση του CO₂: Αλκαλικότητα (alkalinity)

Αλκαλικότητα:

- Η ικανότητα του H₂O ως δέκτη H⁺, ή ANC (ικανότητα εξουδετέρωσης οξέως).
- Ρυθμίζει το pH του H₂O.
- Οι κυριότερες ουσίες, υπεύθυνες για την αλκαλικότητα:



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



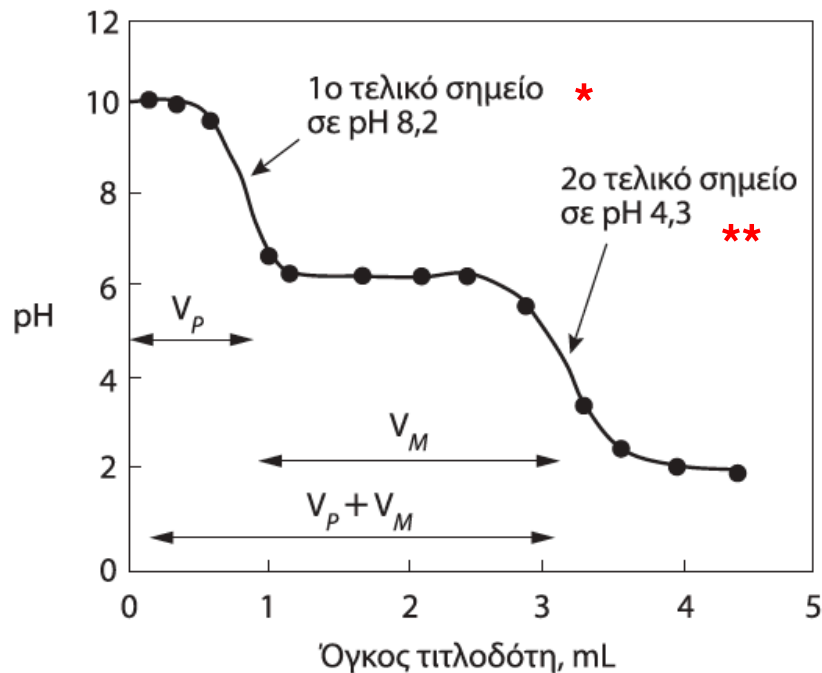
Πειραματικός προσδιορισμός αλκαλικότητας

Φαινολοφθαλεινική αλκαλικότητα (*)

- τιτλοδότηση ως το $\text{pH}=8,2$ - 1^ο τελικό σημείο, HCO_3^- είναι το είδος που υπερισχύει

Ολική αλκαλικότητα (πορτοκαλί μεθυλίου) (**)

- τιτλοδότηση ως το $\text{pH}=4,3$ - 2^ο τελικό σημείο, το CO_3^{2-} και το HCO_3^- μετατρέπονται σε CO_2



Οξύτητα

Ορίζεται ως η ικανότητα του H_2O να εξουδετερώνει OH^- . Η οξύτητα φυσικών υδάτων οφείλεται στις ουσίες : $H_2PO_4^-$, CO_2 , H_2S , πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, μέταλλα όπως Fe^{3+} κ.α.



*Η οξύτητα των φυσικών υδάτων μετράται δύσκολα .
Το CO_2 και το H_2S είναι αέρια και μπορούν εύκολα να διαφύγουν από το δείγμα κατά τη μεταφορά.*

Εκτός της φυσικής οξύτητας η οξύτητα των φυσικών υδάτων οφείλεται και στη ρύπανση: **ελεύθερα οξέα όπως H_2SO_4 , HCl και σε μέταλλα**

φαινολοφθαλειϊνική οξύτητα $\rightarrow pH=8,2$.
methyl orange $\rightarrow pH=4,3$

Υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ αλκαλικότητας και
βασικότητας.

Βασικότητα: αύξηση του pH.
Αλκαλικότητα: ικανότητα κατανάλωσης H^+ .

Παράδειγμα:

Να υπολογιστούν το pH και η αλκαλικότητα σε

(A) Διάλυμα $1 \cdot 10^{-3}$ M NaOH

(B) Διάλυμα 0,100 M HCO_3^-

Το διάλυμα (A) θα έχει pH=11.

$1 \cdot 10^{-3}$ M NaOH θα μπορούν να εξουδετερώσουν
 $1 \cdot 10^{-3}$ M mole οξέος.

$$[Alk] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Για το διάλυμα (B), το pH μπορεί να υπολογισθεί
~8.34

$$[Alk] = 0.100 \text{ M}$$

Το διάλυμα (B) μπορεί να εξουδετερώσει 0,100 mole
οξέος.

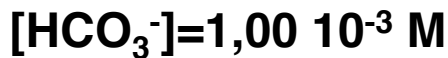
$[Alk]_{(B)}$ 100 φορές μεγαλύτερη από $[Alk]_{(A)}$ όπου το
διάλυμα είναι πιο βασικό.

Αλκαλικότητα ([Alk]): τα «υπεύθυνα» ιόντα HCO_3^- , CO_3^{2-} και OH^-

Στα φυσικά νερά: [Alk]=1,00 10⁻³ eq/L

A. pH=7

Η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$
πολύ χαμηλή

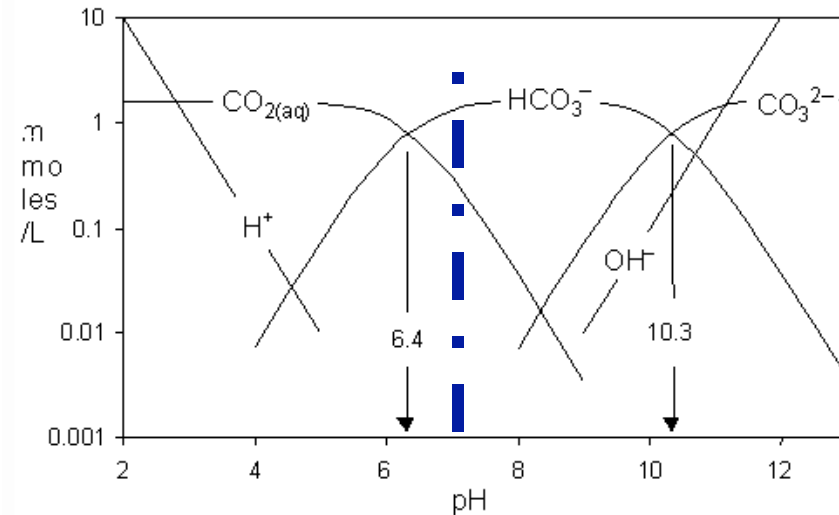


Η συγκέντρωση $[\text{CO}_2]$:

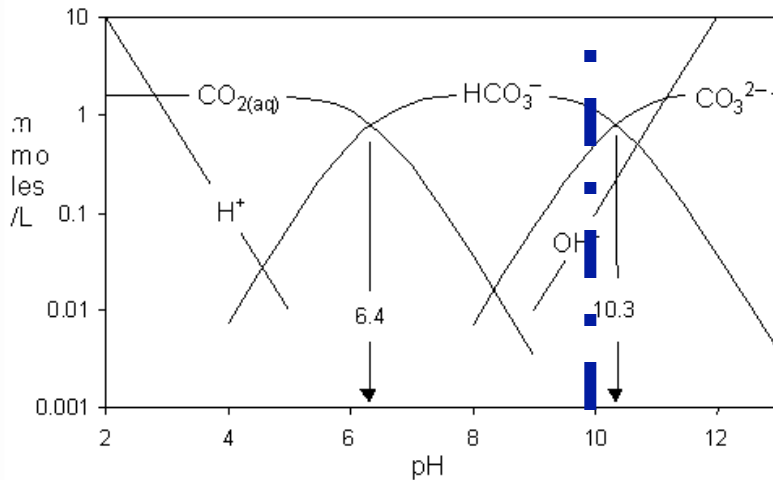
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow [\text{CO}_{2(aq)}] = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{σε pH } 7)$$

$[\text{CO}_2] > [\text{CO}_{2(aq)}]$ στο νερό σε ισορροπία με καθαρή ατμόσφαιρα
(1,146 10⁻⁵ M)

Είναι CO_2 που παράγεται από την αποσύνθεση των φυτών



B. pH=10



Με την ίδια $[Alk]=1,00 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$

$$[Alk]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-]=1,00 \cdot 10^{-3}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,00 \cdot 10^{-10}} = 1,00 \cdot 10^{-4}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HCO_3^-] = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$

$$[CO_3^{2-}] = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[CO_3^{2-}] = 2(2,18 \cdot 10^{-4}) = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$

$$[OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ eq/L}$$

Ίδιες τιμές $[Alk]$ με pH 10 & 7:
Αλλάζει η κατανομή των ουσιών

Ανόργανος άνθρακας και αλκαλικότητα.

$$[C]=[CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$$

$$\underline{pH = 7}: [C]_{pH=7} = 2,25 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-3} + 0 = \underline{1,22 \cdot 10^{-3}}$$

$$\underline{pH=10}: [C]_{pH=10} = 0 + 2,18 \cdot 10^{-4} + 4,64 \cdot 10^{-4} = \underline{6,82 \cdot 10^{-4}}$$

Ο διαλελυμένος ανόργανος άνθρακας σε pH 7 έχει διπλάσια συγκέντρωση

από την αντίστοιχη σε pH 10.

Σε pH 10 η κυριότερη συνεισφορά στην αλκαλικότητα γίνεται από το iónτα OH⁻ (που δεν περιέχει άνθρακα) και CO₃²⁻.

Το κάθε ένα από τα CO₃²⁻ έχει δυο φορές την αλκαλικότητα ενός HCO₃⁻.

Συμπέρασμα : Τα φυσικά ύδατα μπορούν να δώσουν C_{ανόργ.} για φωτοσύνθεση όταν αλλάζει το pH χωρίς να αλλάζει η αλκαλικότητα.

Εξάρτηση της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των υδατικών οικοσυστημάτων από το pH

$$[Alk]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[OH^-]=1,00 \cdot 10^{-3}$$

Όσο καταναλώνεται ο $C_{ανοργ}$ για την φωτοσύνθεση το pH αυξάνεται για να παραμείνει σταθερή η $[Alk]$.

Η ποσότητα του $C_{ανοργ}$ που μπορεί να καταναλωθεί, πριν το pH γίνει απαγορευτικό για την αναπαραγωγή των φυκών, είναι ανάλογη της $[Alk]$.

Από pH 7 σε pH 10, η ποσότητα του $C_{\text{ανοργ}}$ που καταναλώνεται σε 1L H₂O (με [Alk]=1,00 10⁻³ eq/L):

$$[C]_{\text{pH}=7} \cdot 1\text{L} - [C]_{\text{pH}=10} \cdot 1\text{L} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 6,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Αύξηση της βιομάζας κατά 5,4 10⁻⁴ mol/L

[CH₂O], η μάζα είναι 30 άρα παράγονται 16 mg/L βιομάζας.

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$$

$$[C] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Υπόθεση: Δεν έχουμε πρόσθετη ποσότητα CO₂

Σε υψηλότερη [Alk] θα παραχθεί περισσότερη βιομάζα για την ίδια αλλαγή pH.

Σε χαμηλότερη [Alk] θα παραχθεί λιγότερη βιομάζα για τις ίδιες αλλαγές pH.

Σε φυσικά νερά με μεγαλύτερη [Alk] το CO₂ διαλύεται περισσότερο.

A. Καθαρό H₂O (όπου [Alk]=0)

Η διαλυτότητα (S) του CO₂ σε ατμόσφαιρα με 350 ppm CO₂:

$$S = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] = 1,146 \cdot 10^{-5} + 2,25 \cdot 10^{-6} = \underline{1,371 \cdot 10^{-5} M}$$

B. H₂O με [Alk]=1,00 10⁻³ eq/L (NaOH)



$$S = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] = 1,146 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-3} = \underline{1,01 \cdot 10^{-3} M}$$

Σε pH < 7 πρέπει να αφαιρέσουμε τη συγκέντρωση των [H⁺]

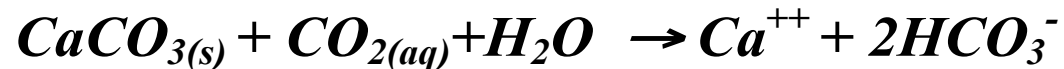
Η αλκαλικότητα πρέπει να υπολογίζεται ως ακολούθως:

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

Το ασβέστιο (Ca) και άλλα μέταλλα στα φυσικά ύδατα

Το ασβέστιο είναι το πιο άφθονο κατιόν των φυσικών υδάτων. Είναι το κατιόν που καθορίζει κυρίως την σκληρότητα του νερού. Αποτελεί στοιχείο «κλειδί» των γεωχημικών διεργασιών.

Όταν έχουμε H_2O με υψηλή περιεκτικότητα CO_2 έχουμε σαν αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση ασβεστούχων πετρωμάτων όπως φαίνεται στην αντίδραση:



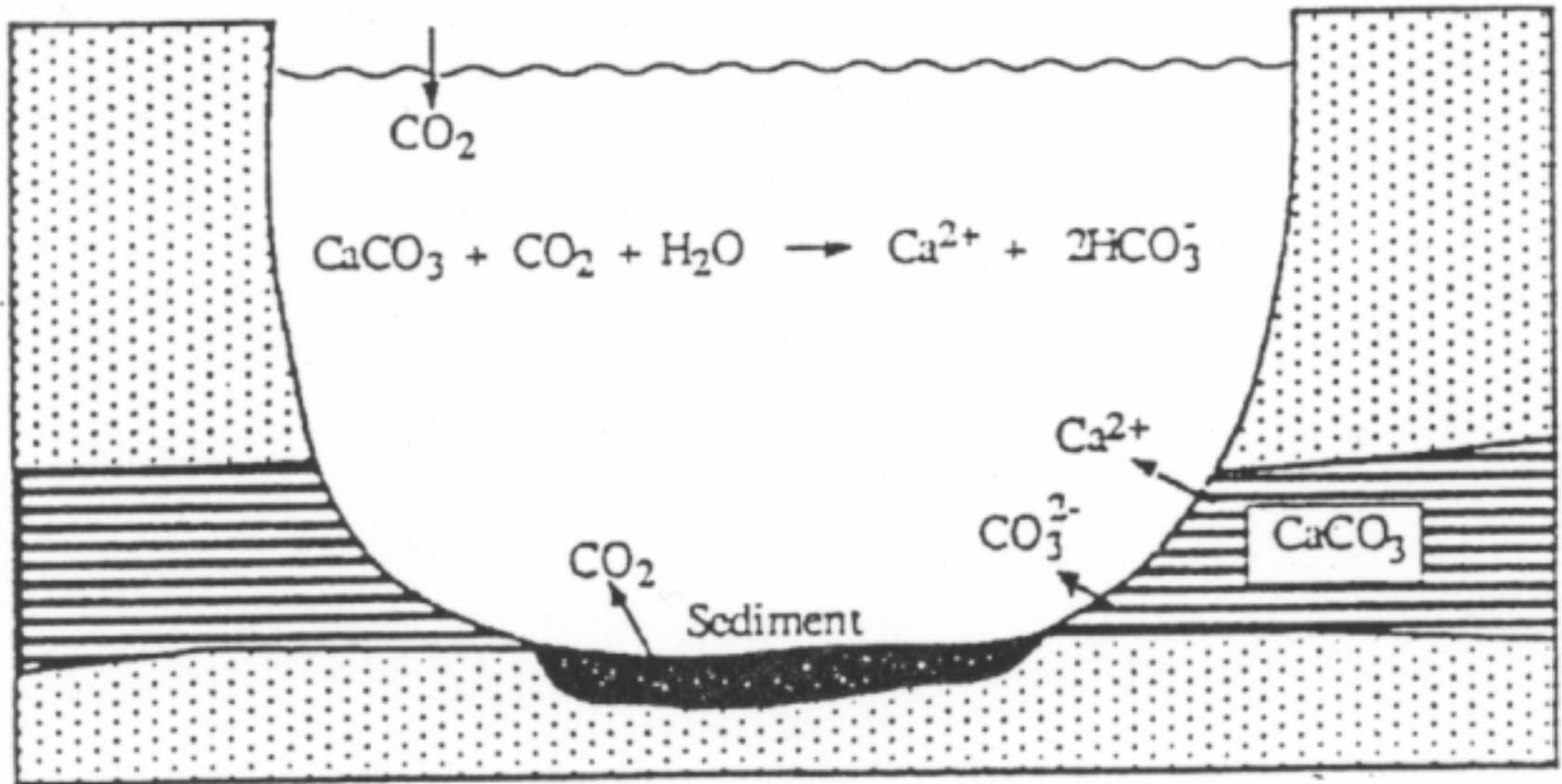
Σε αντίθετη περίπτωση που έχουμε μείωση στην συγκέντρωση του CO_2 το $CaCO_{3(s)}$ καθιζάνει. Επομένως η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό [$CO_{2(aq)}$] καθορίζει την διαλυτότητα του $CaCO_{3(s)}$.

Στα υπόγεια ύδατα το CO_2 παράγεται ως ακολούθως:



Η ισορροπία μεταξύ $CaCO_3$ και CO_2 καθορίζει πολλές παραμέτρους στο νερό όπως την αλκαλικότητα, το pH και την συγκέντρωση [$Ca^{++}_{(aq)}$].

Ισορροπία μεταξύ CO_2 και ανθρακικού ασβεστίου



Στα φυσικά ύδατα σε ισορροπία:

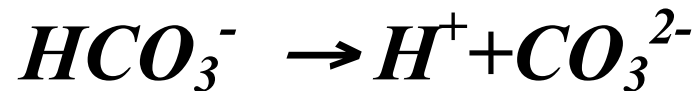
$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{Ca}^{++}] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,146 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{Henry})$$

Οι άλλες συγκεντρώσεις $[\text{HCO}_3^-]$ και $[\text{CO}_2]$ υπολογίζονται ως εξής:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,45 \cdot 10^{-7} \quad (\text{I})$$

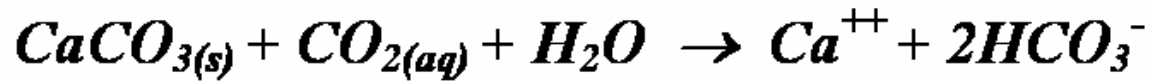


$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad (\text{II})$$

Το προϊόν διαλυτότητας του CaCO_3 :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-9} \quad (\text{III})$$

Διάλυση του CaCO_3 από CO_2 :



$$K' = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{K_{sp} K_{a1}}{K_{a2}} = 4,24 \cdot 10^{-5} \quad (\text{IV})$$

Υπολογισμός των $[\text{Ca}^{++}]$ και $[\text{HCO}_3^-]$ χρησιμοποιώντας την τιμή του $[\text{CO}_{2(aq)}]$:

(Henry)

$$[\text{Ca}^{++}] = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ M και} \\ [\text{HCO}_3^-] = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-9} \quad (\text{III})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]: \quad K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]} = 2,09 \cdot 10^{-17}$$

$$[\text{H}^+] = 5,17 \cdot 10^{-9} \text{ M ή pH} = 8,29$$

$$[\text{Alk}] = 1,00 \cdot 10^{-3} \cong [\text{HCO}_3^-] (9,98 \cdot 10^{-4})$$

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

Στα φυσικά ύδατα σε ισορροπία με CaCO_3 & CO_2 :

$$[\text{CO}_2] = 1,146 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Ca}^{++}] = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 5,17 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8,96 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pH} = 8,29$$

- Η ανατροπή της χημικής ισορροπίας.
- Η υψηλή $[\text{CO}_2]$ σε μεγάλα βάθη (μικροοργανισμοί).
- Υψηλό pH (ενσωμάτωση CO_2 από φύκη)

Προκαλούν μετατοπίσεις των τιμών των παραμέτρων αυτών.

Όμως στα περισσότερα φυσικά ύδατα έχουμε αυτές τις συγκεντρώσεις.