



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος
Πολυτεχνική Σχολή

Εργαστηριακές Ασκήσεις Περιβαλλοντικής
Χημείας – Περιβαλλοντικής Γεωχημείας

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

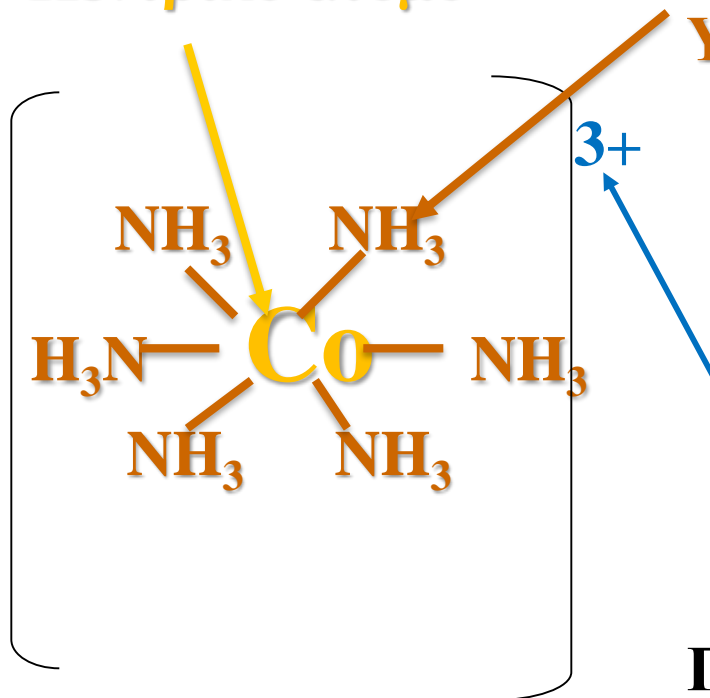


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμπλοκη ένωση, ή ένωση
σύνταξης ή ένωση ένταξης ή
σύμπλοκο, καλείται:

ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων, το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο συνήθως μεταλλοϊόν, ενωμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων, (υποκαταστάτες) που ονομάζεται αριθμός σύνταξης ή ένταξης του συμπλόκου.

Κεντρικό άτομο



Αριθμός ένταξης ή σύνταξης
κεντρικού ατόμου = 6

Φορτίο=αλγευρικό άθροισμα
φορτίων των συστατικών
του: $+3(\text{Co}) + 0(\text{NH}_3) = +3$

Π.χ.

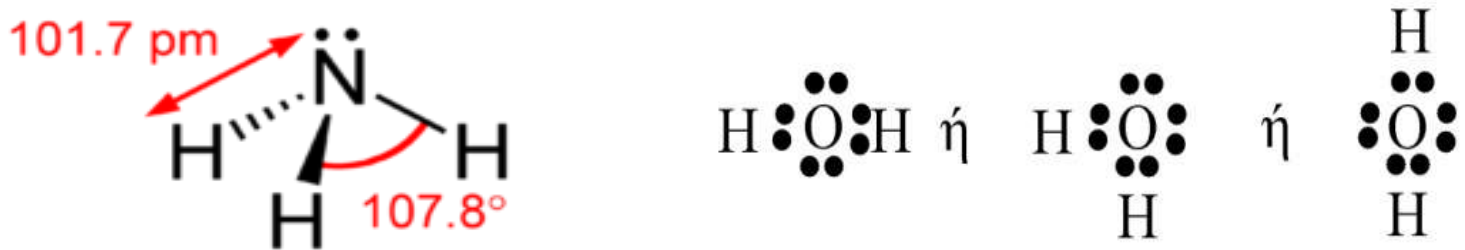
$$\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{-4} = +2(\text{Fe}) + 6x(-1)(\text{CN}) = -4$$

Τα σύμπλοκα είναι δυνατόν να είναι:

- κατιονικά : $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}^{+4}$
- ανιονικά : $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{-4}$
- ουδέτερα : $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Υποκαταστάτες

- Για να δράσει μια ουσία σαν υποκαταστάτης, θα πρέπει να διαθέτει τουλάχιστον ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, (μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων).



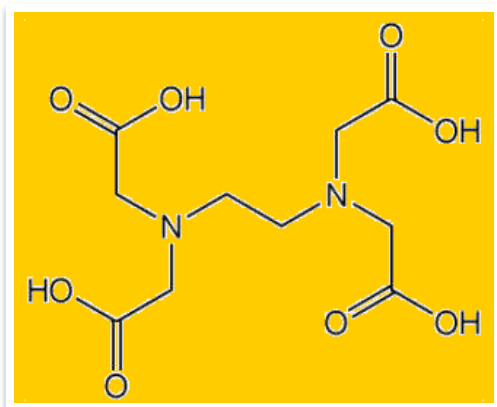
- Ο υποκαταστάτης L (βάση κατά Lewis) προσφέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μεταλλοάτομο Mⁿ⁺ (οξύ κατά Lewis).
- Ο δεσμός που σχηματίζεται ονομάζεται ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός.

Μονοδοντικοί

καλούνται οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό μεταλλοάτομο με ένα δεσμό σύνταξης, (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης π.χ. NH_3).

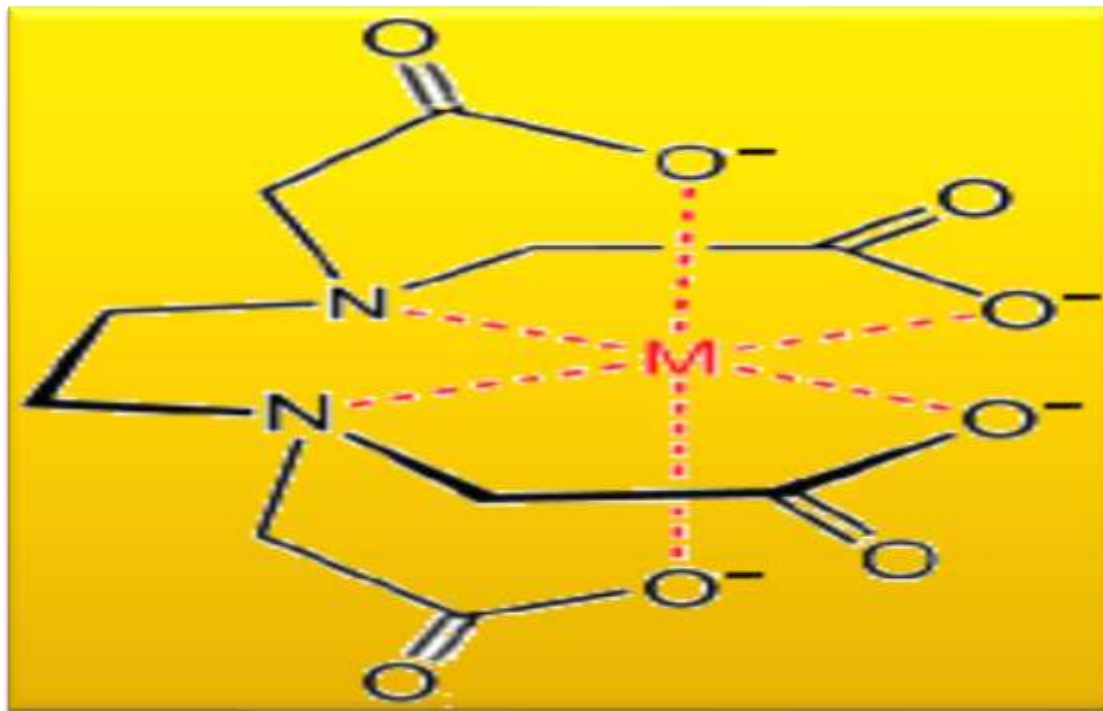
Πολυδοντικοί

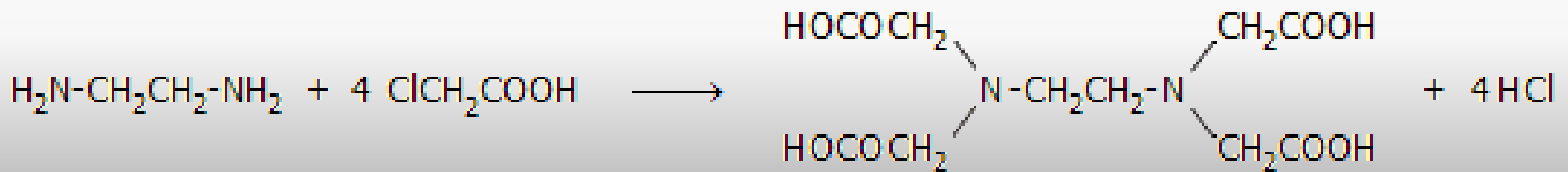
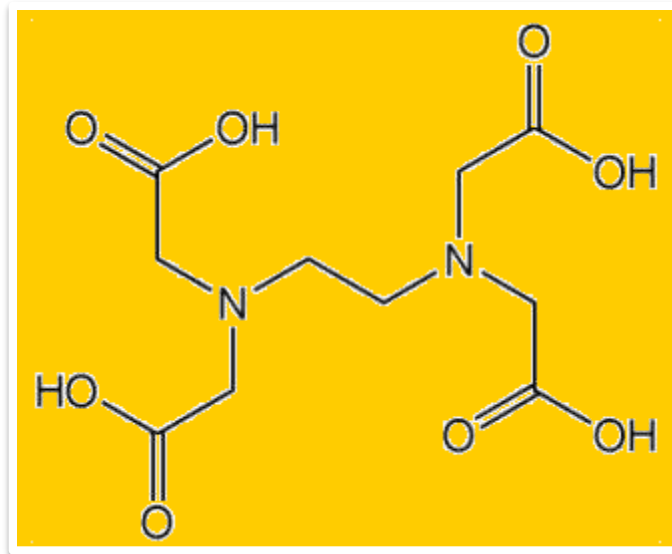
καλούνται οι υποκαταστάτες οι οποίοι καταλαμβάνουν περισσότερες από μια θέση σύνταξης για παράδειγμα το EDTA και η αιθυλενοδιαμίνη, (en)



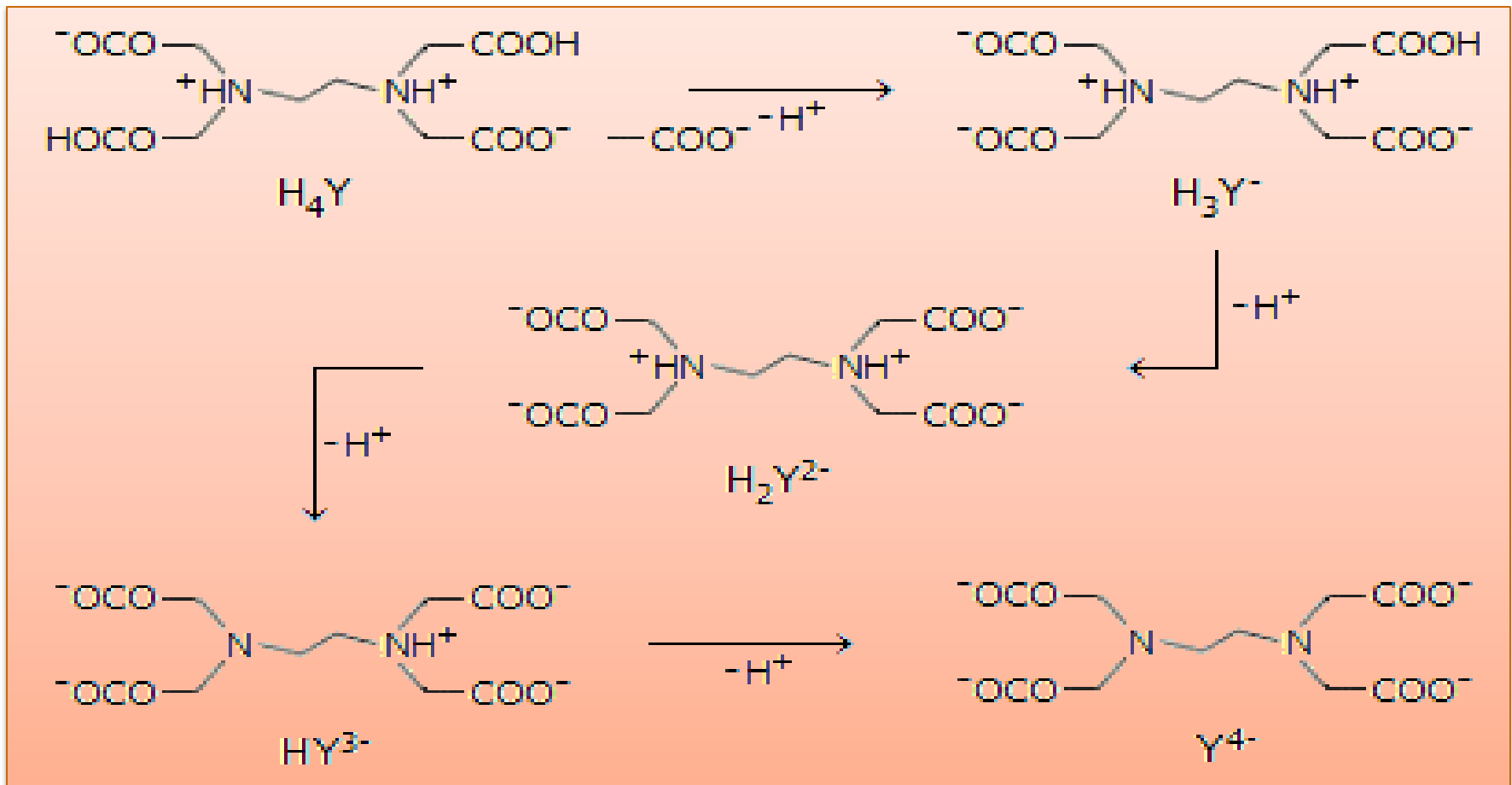
Χηλικά σύμπλοκα, καλούνται εκείνα στα οποία

η σύνταξη των πολυδοντικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοάτομο οδηγεί στη δημιουργία δακτυλίου.





Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής Η χημική ένωση του μήνα [Μάρτιος 2009], Χημικά Χρονικά

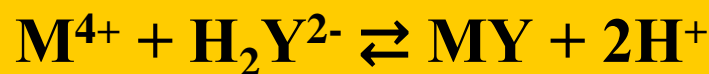
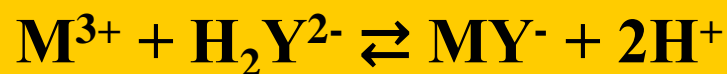
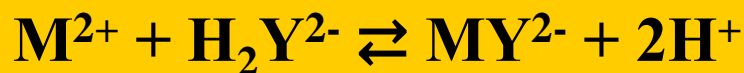


Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής **Η χημική ένωση του μήγα** [Μάρτιος 2009], Χημικά Χρονικά

Στις ογκομετρήσεις χρησιμοποιείται το δινάτριο άλας του EDTA, λόγω της διαλυτότητάς του στο νερό.



- Οι αντιδράσεις με τα διάφορα κατιόντα των μετάλλων, είναι δυνατόν να γραφούν κατά τον ακόλουθο τρόπο:



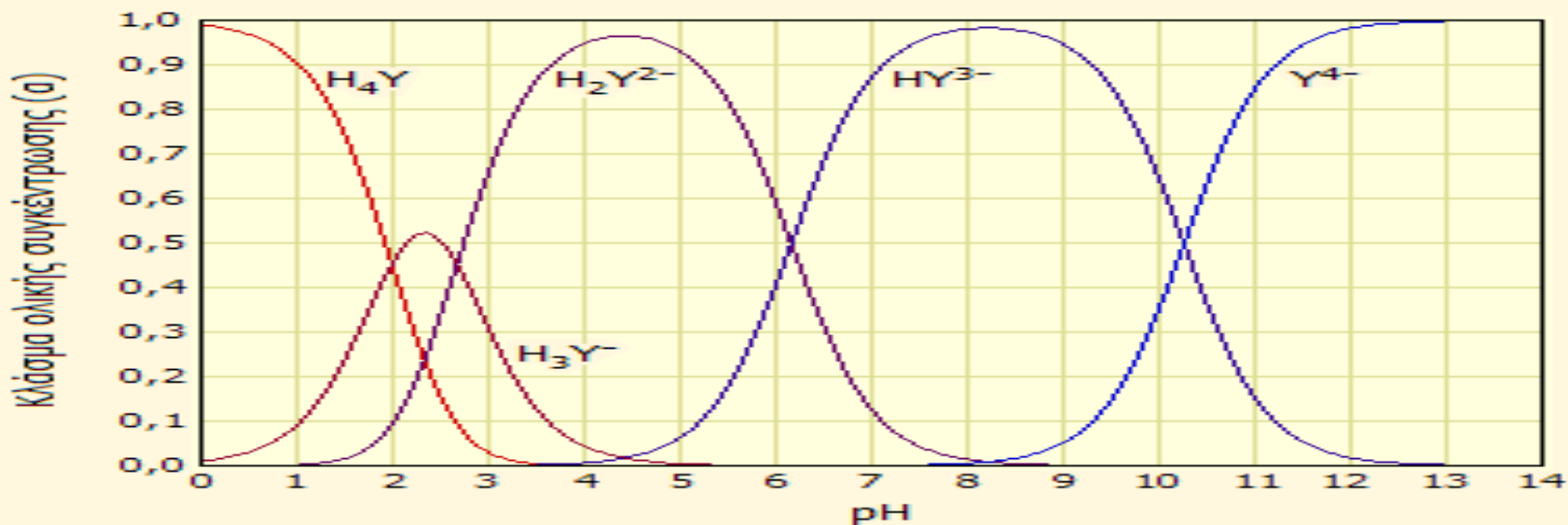
.



- Ένα γραμμοϊόν H_2Y^{2-} , αντιδρά πάντα με ένα γραμμοϊόν του μετάλλου, και ελευθερώνει δύο γραμμοϊόντα υδρογόνου. Τα σύμπλοκα ιόντα που σχηματίζονται, έχουν πάντα παρόμοια δομή και διαφέρουν μόνο ως προς το φορτίο.



Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής Η χημική ένοση του μήνα [Μάρτιος 2009]. Χημικά Χρονικά



Οι μεταλλικοί δείκτες, είναι οργανικές ουσίες, οι οποίες σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τα κατιόντα των μετάλλων.

- Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης, παρατηρείται σαφής χρωματική μεταβολή, γιατί οι σχηματιζόμενες σύμπλοκες ενώσεις, έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη.

Οι μεταλλικοί δείκτες, πρέπει να πληρούν τα ακόλουθα:

- να υπάρχει σαφής διαφορά χρώματος μεταξύ του ελεύθερου δείκτη και του συμπλόκου μετάλλου – δείκτη,
- το σύμπλοκο μετάλλου – δείκτη να είναι λιγότερο σταθερό από το σύμπλοκο του μετάλλου – EDTA, ώστε στο τελικό σημείο, το EDTA να αφαιρεί τα κατιόντα από το σύμπλοκο μετάλλου δείκτη.

Ολική σκληρότητα του νερού, ονομάζεται το σύνολο των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου, που βρίσκονται διαλυμένα σ' αυτό. Διακρίνεται σε:

παροδική, ονομάζεται η σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, **μόνιμη**, ονομάζεται η σκληρότητα που οφείλεται στα υπόλοιπα διαλυτά άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου και κυρίως στα θειϊκά και χλωριούχα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου.

Η σκληρότητα του νερού, εκφράζεται σε γαλλικούς και γερμανικούς βαθμούς σκληρότητας:

1 γερμανικός βαθμός = 1.7587 γαλλικούς βαθμούς

1 γερμανικός βαθμός = 1 g CaO / 100 L H₂O
(ή 10 mg CaO / L H₂O)

1 γαλλικός βαθμός = 1 g CaCO₃ / 100 L H₂O
(ή 10 mg CaCO₃ / L H₂O)

Χαρακτηρισμός νερού	Σκληρότητα σε °d	Σκληρότητα σε mg / L CaCO ₃ (ppm)
Μαλακό	0-7	0-125
Ήπια σκληρό	7-14	125-250
Σκληρό	14-21	250-375
Πολύ σκληρό	>21	>375



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Α. Αντιδραστήρια – Σκεύη - Όργανα

- Διάλυμα EDTA 0,01 N
- Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, pH=10
- Διάλυμα μέλανος εριοχρώματος T, (EBT) 0.5 % σε αλκοόλη, (δείκτης)
- Δείγμα νερού
- Υδροβολέας
- Κωνική φιάλη 250 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος 50 mL
- Σιφώνι μέτρησης 1 mL
- Πουάρ
- Προχοΐδα 50 mL
- Ηλεκτρονικός ζυγός

B. Πειραματική πορεία

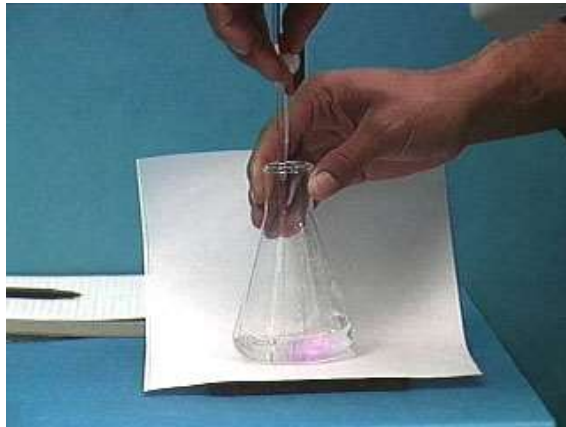
1. Σε κωνική φιάλη 250 mL, προσθέτονται 50 mL δείγματος νερού.
2. Στην κωνική, προσθέτονται επίσης 1 mL ρυθμιστικού διαλύματος $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{pH} = 10 \pm 0,1$, και 3-4 σταγόνες αλκοολικού διαλύματος EBT 0,5%.

Η προσθήκη του ρυθμιστικού διαλύματος $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$, πραγματοποιείται στην απαγωγό εστία.

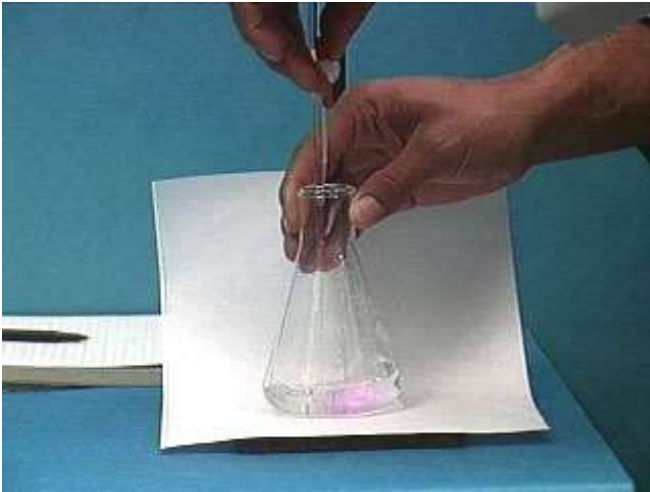
Κατόπιν της προσθήκης του δείκτη, το διάλυμα στην κωνική αποκτά ρόδινη χροιά, λόγω συμπλοκοποίησης του δείκτη.



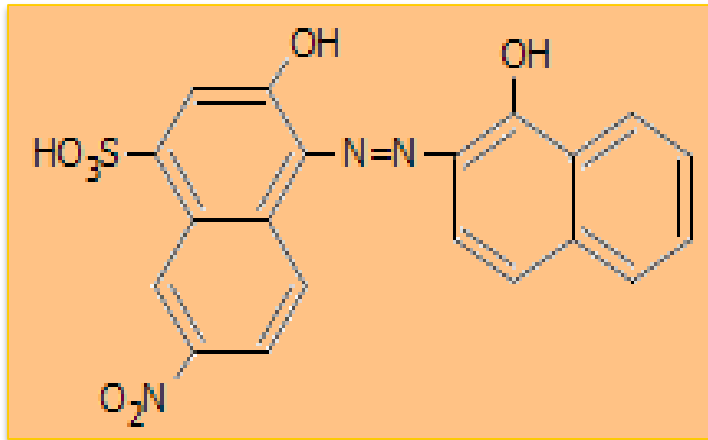
3. Ακολουθεί η ογκομέτρηση του δείγματος με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01M. ΠΡΟΣΟΧΗ πριν αρχίσουμε καταγράφουμε την αρχική ένδειξη της προχοΐδας.



4. Στο τελικό σημείο, το διάλυμα παίρνει γαλάζιο χρώμα. Καταγράφουμε την ένδειξη της προχοΐδας.
5. Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία με νερό από το δίκτυο της πόλης.
6. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία με απιονισμένο νερό, (τυφλό πείραμα).



Σχετική σειρά σταθερότητας των συμπλόκων



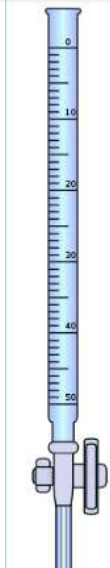
Μέλαν Εριόχρωμα T (EBT)



Αριστερά χρώμα διαλύματος συμπλόκου EBT-μεταλλοϊόντος.

Δεξιά: χρώμα διαλύματος ελεύθερου EBT.

Η ογκομέτρηση γίνεται σε $\text{pH} = 10$ διότι σε μεγαλύτερες τιμές pH σχηματίζεται ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$:



Αντίδραση (Ισοδύναμο σημείο)

ογκομέτρησης

Όλα τα ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} έχουν δεσμευτεί από το EDTA.

Τελικό σημείο

Στο τελικό σημείο το EDTA αντιδρά με ποσότητα $\text{Mg}\Delta$, δίνοντας μία απότομη μεταβολή από ρόδινο σε μπλε. Το μπλε είναι το χρώμα του ελεύθερου δείκτη.



C. Μετρήσεις

Δείγμα

Αρχική ένδειξη προχοΐδας

.....mLEDTA 0,01 M

Τελική ένδειξη προχοΐδας

.....mL EDTA 0,01 M

Διαφορά:

(Δίνει τα mL EDTA, 0,01M τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)

.....mLEDTA 0,01 M

Τυφλό

Αρχική ένδειξη προχοΐδας

.....mL EDTA 0,01 M

Τελική ένδειξη προχοΐδας

.....mL EDTA 0,01M

Διαφορά:

(Δίνει τα mL EDTA 0,01M τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)

.....mL EDTA 0,01M

D. Αποτέλεσμα


■ Σκληρότητα, $\text{mg / L CaCO}_3 = V_1 / V_2 (1000)$

Όπου:

- V_1 = όγκος, (mL), διαλύματος EDTA 0,01 M τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση του δείγματος νερού. (Αφαιρούμε από το V_1 , τα mL EDTA που καταναλώθηκαν για το τυφλό πείραμα).
- V_2 = όγκος δείγματος νερού (mL)



ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

- 
- Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα της διαφάνειας 22, να χαρακτηρίσετε το δείγμα νερού το οποίο σας δόθηκε για ανάλυση, καθώς και το δείγμα νερού από το δίκτυο της πόλης, το οποίο αναλύσατε επίσης.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γαλάνη Α. Αγγελική, Καλαβρουζιώτης Κ. Ιωάννης, “ Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων Περιβαλλοντικής Χημείας-Γεωχημείας ”, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιούνιος 2017.