



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

## Υδάτινοι Πόροι

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

# Νερό

## Νερό - Νερό ΠΑΝΤΟΥ

• Τα  $\frac{3}{4}$  της επιφάνειας της Γης καλύπτονται από νερό.

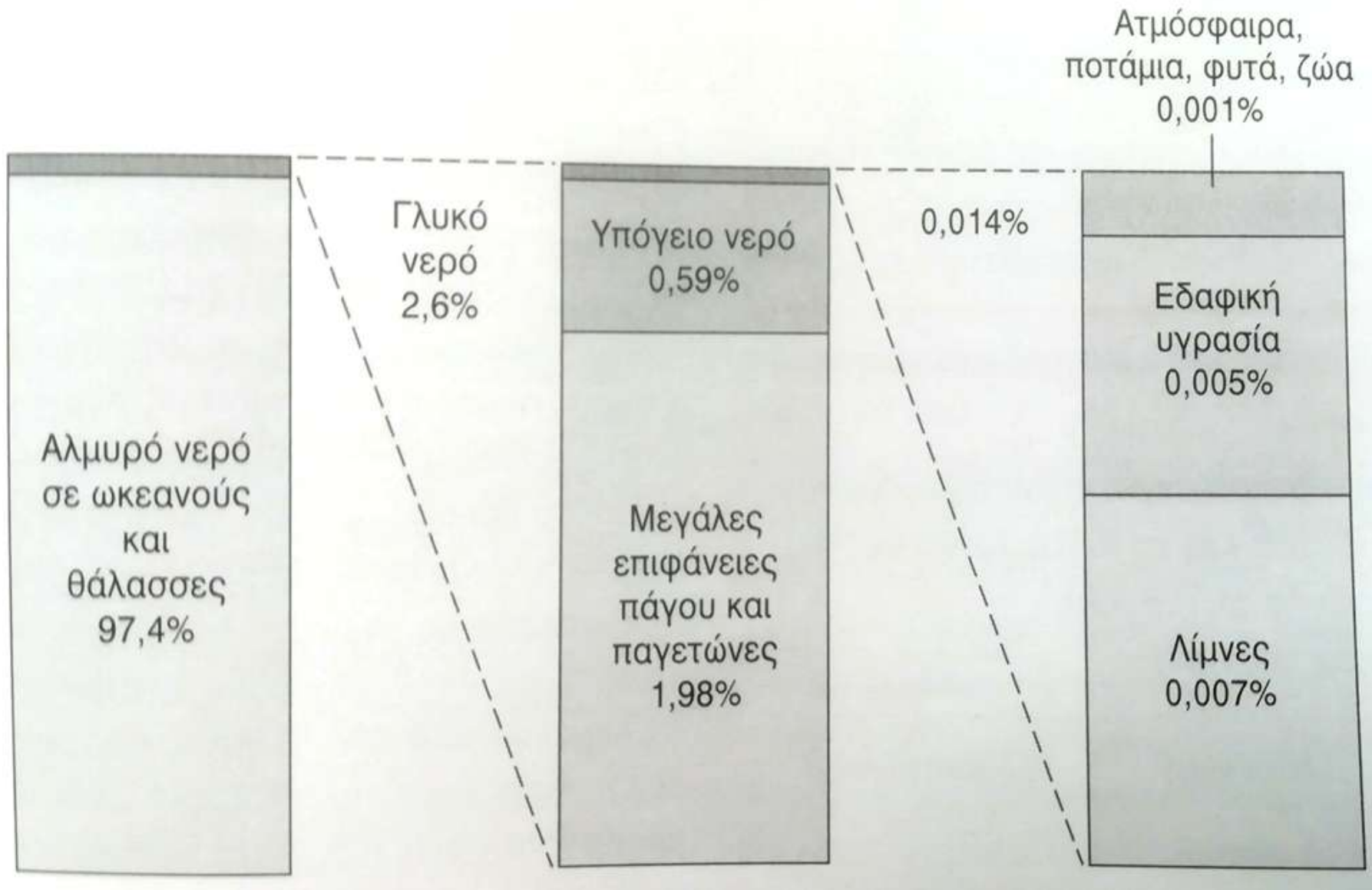
Φορέας θρεπτικών συστατικών αλλά και τοξικών ουσιών και άλλων ρύπων.

Ο διαλύτης της ζώσης ύλης.  
Το 70% του ενήλικα ανθρώπου και ποσοστά 50% έως 70% σε όλα τα φυτά και τα ζώα.

Η πιο μελετημένη χημική ένωση.

# Κατανομή του νερού στη Γη

Είναι το πιο άφθονο συστατικό στη Γη αφού καλύπτει σχεδόν τα  $\frac{3}{4}$  της επιφάνειάς της. Ωστόσο το 97% απαντάται σε ωκεανούς και είναι υπερβολικά αλατούχο για να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο ή για άρδευση και βιομηχανικές και οικιακές ανάγκες. Μόνο ένα μικρό ποσοστό είναι γλυκό νερό 2,6 %. Μικρότερο ποσοστό, το 0,6 %, είναι διαθέσιμο για να χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο για τις ανάγκες του. Είναι το νερό που βρίσκεται κάτω από το έδαφος σε λίμνες και ποτάμια.



Εικόνα από: Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ

# Σύσταση φυσικών υδάτων

## Θαλασσινό νερό - Κύρια συστατικά

Ιόν	ppm
Cl <sup>-</sup>	19.000
Na <sup>+</sup>	10.600
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.600
Mg <sup>2+</sup>	1.300
Ca <sup>2+</sup>	400
K <sup>+</sup>	380
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140
Br <sup>-</sup>	65
Άλλες ουσίες	34
Σύνολο	34.519

Συγκεντρώσεις κύριων ιόντων στο γλυκό και στο θαλασσινό νερό.

Ποσοστό επί της συνολικής συγκέντρωσης των ιόντων.

Ιόν	Γλυκό νερό	Θαλασσινό νερό
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41,0	0,2
Ca <sup>2+</sup>	16,0	0,9
Mg <sup>2+</sup>	14,0	4,9
Na <sup>+</sup>	11,0	41,0
Cl <sup>-</sup>	8,5	49,0

- Στο θαλασσινό νερό το  $\text{Na}^+$  είναι το κύριο κατιόν και το  $\text{Cl}^-$  το κύριο ανιόν.
- Στα γλυκά νερά τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  είναι τα κύρια κατιόντα και το διττανθρακικό,  $\text{HCO}_3^-$ , το κύριο ανιόν. Τα ιόντα του γλυκού νερού προέρχονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων και του εδάφους. Τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ , στα νερά των ποταμών, προέρχονται κυρίως από τις σταγόνες θαλασσινού νερού που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από τους ωκεανούς, αποτίθενται στη συνέχεια στην ξηρά και μέσω απορροής μεταφέρονται στην κοίτη ποταμών.

**Ανακύκλωση και καθαρισμός νερού  
μέσω του υδρολογικού κύκλου,  
(κύκλου του νερού).**

Η ηλιακή ενέργεια και η βαρύτητα,  
προκαλούν την αδιάκοπη ανακατανομή του  
νερού μεταξύ ξηράς αέρα και ζωντανών  
οργανισμών μέσω των εξής διαδικασιών:

**εξάτμισης,  
διαπνοής,  
συμπύκνωσης,  
κατακρήμνισης.**

➤ **Εξάτμιση:** Τεράστιες ποσότητες νερού των ωκεανών εξατμίζονται λόγω της θέρμανσης της επιφάνειας της Γης από τον ήλιο. Επιπλέον ποσότητες εξατμίζονται από τα ποτάμια, τις λίμνες και το υγρό έδαφος. **Κατά την εξάτμιση, το νερό καθαρίζεται** διότι **οι διαλυμένες ουσίες συγκρατούνται** στους ωκεανούς, τις λίμνες, τα ποτάμια το έδαφος και τα φυτά **και μόνο υδρατμοί εισέρχονται στην ατμόσφαιρα.**



- **Διαπνοή:** Το νερό διαφεύγει από τους πόρους πάνω από την επιφάνεια των φύλλων μέσω της διαδικασίας της διαπνοής και έτσι εισέρχεται στην ατμόσφαιρα.
- **Συμπύκνωση:** Όταν οι υδρατμοί ανεβαίνουν σε πιο μεγάλα ύψη ψύχονται και συμπυκνώνονται σε μικρά σταγονίδια τα οποία σχηματίζουν τα σύννεφα. Οι άνεμοι είναι αυτοί οι οποίοι μεταφέρουν την υγρασία και τα σύννεφα κατά μήκος της επιφάνειας της Γης.

➤ **Κατακρήμνιση:** Όταν ο υγρός αέρας ψυχθεί αρκετά, σταγονίδια νερού και παγοκρύσταλλοι πέφτουν ως κατακρημνίσματα στο έδαφος, δηλαδή ως βροχή, χαλάζι, χιόνι, ή βροχή και χιόνι μαζί (υετός). Αυτά είναι **απαλλαγμένα από ξένες ουσίες.** Περιέχουν μόνο τα αέρια που διαλύθηκαν από την ατμόσφαιρα και ίχνη διαλυμένων αλάτων.

Κάποιο τμήμα των κατακρημνίσεων εγκλωβίζεται σε παγετώνες, όμως **το μεγαλύτερο είτε εισχωρεί στο έδαφος, είτε κυλά στις πλαγιές ως απορροή φτάνοντας σε γειτονικά ρυάκια και λίμνες και τελικά μέσω ποταμών και υδροτόπων στον ωκεανό.**

## Υδροφορέας

Όσα κατακρημνίσματα εισέρχονται στο έδαφος, απορροφώνται από τις ρίζες των φυτών ή διεισδύουν στο έδαφος έως ότου συναντήσουν κάποιο αδιαπέραστο στρώμα πετρώματος που θα σταματήσει την καθοδική πορεία τους.

Ο ταμιευτήρας υπόγειου νερού που σχηματίζεται από τη συγκέντρωση του νερού πάνω από αυτό το αδιαπέραστο στρώμα ονομάζεται υδροφορέας.

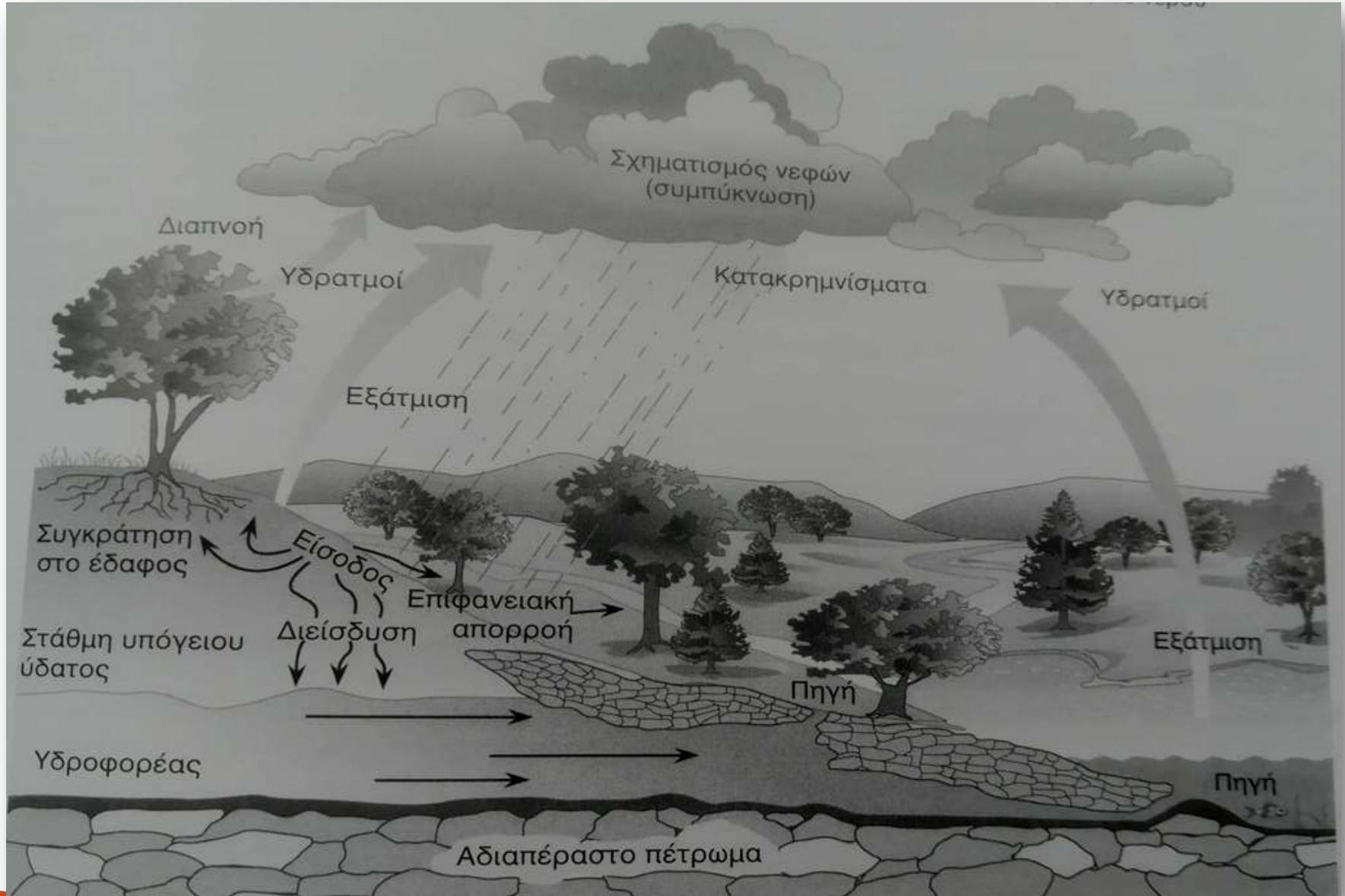
## Καθαρότητα υπόγειου νερού

Το πορώδες πέτρωμα λειτουργεί ως φίλτρο που συγκρατεί αιωρούμενα σωματίδια και βακτήρια, άρα το υπόγειο νερό είναι γενικά υψηλής καθαρότητας.

Τα υπόγεια νερά αναπληρώνονται σε πολύ μικρότερους ρυθμούς σε σχέση με τα επιφανειακά.

Η ροή τους μέσω του υδροφόρου ορίζοντα προς την έξοδο στην επιφάνεια της Γης ή προς μια πηγή ή περιοχή είναι αργή.

# Ο υδρολογικός κύκλος



# Ιδιότητες νερού

Πολική ανόργανη ένωση. Σε θερμοκρασία δωματίου άχρωμο, άοσμο υγρό. Η μόνη κοινή χημική ουσία που στην επιφάνεια της γης υπάρχει και ως υγρό και ως στερεό και ως αέριο.

## Χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- μεγάλη θερμοχωρητικότητα,
- μεγάλη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης και τήξης,
- μεγάλη διαλυτική ικανότητα,
- μεγάλη επιφανειακή τάση,
- υψηλό ιξώδες,
- υψηλή πυκνότητα.

## Ιδιότητα

## Σύγκριση με άλλες ουσίες

### Θερμοχωρητικότητα

Η ποσότητα της θερμικής ενέργειας που απαιτείται για να ανέβει η θερμοκρασία της ουσίας κατά  $1^{\circ}\text{C}$ .

(Ειδική θερμοχωρητικότητα για να ανέβει η θερμοκρασία ενός γραμμαρίου ουσίας κατά  $1^{\circ}\text{C}$ ).

Η υψηλότερη από όλα τα κοινά υγρά εκτός της  $\text{NH}_3$ .

Η υψηλότερη από όλα τα στερεά.

### Θερμική αγωγιμότητα

Η υψηλότερη από όλα τα κοινά υγρά, (εκτός από του  $\text{Hg}$ ).

- Η υψηλή τιμή της ειδικής θερμοχωρητικότητας του νερού έχει πολύ μεγάλη επίδραση στο κλίμα της Γης.
- Οι ωκεανοί απορροφούν τεράστια ποσά θερμότητας χωρίς αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας τους.
- Απορροφούν την θερμότητα του ήλιου τις ζεστές μέρες κυρίως του καλοκαιριού και την απελευθερώνουν το χειμώνα.
- Εάν αυτό δε συνέβαινε, η θερμοκρασία της Γης θα μεταβαλλόταν το ίδιο ακραία όπως στη Σελήνη ή στον Ερμή και θα διαφοροποιούνταν κατά εκατοντάδες βαθμούς κατά τη διάρκεια του κύκλου φωτεινών-σκοτεινών περιόδων.



## Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης.

Ονομάζεται η θερμότητα που πρέπει να προστεθεί σε 1g νερού για να περάσει αυτό από την υγρή στην αέρια φάση. Είναι μεγάλη (540 cal/g στους 100°C), γιατί πρέπει να σπάσουν όλοι οι δεσμοί υδρογόνου πριν το νερό περάσει στην αέρια φάση.

Η υψηλότερη από τις κοινές ουσίες.

**Επηρεάζει το κλίμα της Γης:** Στους θερινούς μήνες το νερό εξατμίζεται από την επιφάνεια των ωκεανών και των λιμνών. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται αντλείται από το περιβάλλον, προκαλώντας την ψύξη των γειτονικών τμημάτων ξηράς. Τη νύχτα όταν ψύχεται ο υγρός αέρας, συμπυκνώνονται οι υδρατμοί, απελευθερώνεται θερμότητα και το περιβάλλον θερμαίνεται. Έτσι μετριάζονται οι διαφορές θερμοκρασίας μέρας και νύχτας.

## Ιδιότητα

### Λανθάνουσα θερμότητα τήξης

Η ποσότητα της θερμότητας που πρέπει να προστεθεί στον πάγο, ώστε να σπάσουν όσοι δεσμοί χρειάζεται για να περάσει στην υγρή φάση. Είναι 80 cal/g και είναι μικρότερη από την αντίστοιχη εξάτμισης, γιατί αρκετοί δεσμοί υδρογόνου διατηρούνται στο νερό των χαμηλών θερμοκρασιών.

## Σύγκριση με άλλες ουσίες

Η υψηλότερη από όλα τα κοινά υγρά, εκτός της  $\text{NH}_3$ , και από τα περισσότερα στερεά.

Για το λόγο αυτό τα παγόβουνα που εισέρχονται στην ωκεάνια κυκλοφορία, απορροφούν μέχρι να λιώσουν μεγάλα ποσά θερμότητας από τους ωκεανούς.

## Ιδιότητα

## Σύγκριση με άλλες ουσίες

### Διαλυτική ικανότητα

Διαλύει τις περισσότερες ουσίες (ιδιαίτερα τις ιοντικές ενώσεις) και τις διαλύει σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι τις διαλύει κάθε άλλο κοινό υγρό.

Λόγω της πολικότητάς του

### Επιφανειακή τάση

Η υψηλότερη από όλα τα κοινά υγρά

Παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα και σε όλα τα επιφανειακά φαινόμενα.  
Έχει μεγάλη βιολογική σημασία γιατί ελέγχει τη φυσιολογία του κυττάρου.

Ιδιότητα	Σύγκριση με άλλες ουσίες
----------	--------------------------

<b>Φυσική κατάσταση</b>	Η μόνη ουσία που στην επιφάνεια της γης υπάρχει και στις τρεις φάσεις.
-------------------------	--

<b>Ιξώδες</b>	Σχετικά χαμηλό για υγρό.
---------------	--------------------------

<b>Ιονισμός</b>	Πολύ μικρός
-----------------	-------------

Διευκολύνει τη ροή του νερού επάνω και μέσα στη χέρσο και τη μετακίνηση θαλάσσιων μαζών στον ωκεανό, με σκοπό την εξισορρόπηση διαφορών πίεσης. Έτσι δημιουργούνται τα θαλάσσια ρεύματα.

Δημιουργεί ουδέτερο περιβάλλον και δίνει μικρό αριθμό  $H^+$  και  $OH^-$ .

**Ιδιότητα**

**Σύγκριση με άλλες ουσίες**

**Διαφάνεια**

**Σχετικά υψηλή για το ορατό φως**

**Πυκνότητα (1 g/mL)**

**Η υψηλότερη από τα περισσότερα υγρά**

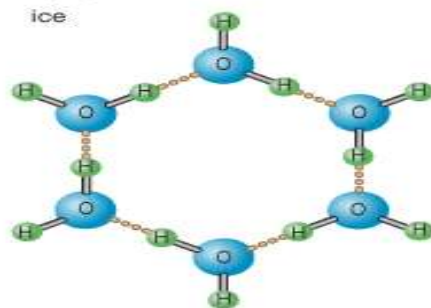
**Το νερό άρα λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του και ιδιαίτερα της εξαιρετικής του διαλυτικής ικανότητας, είναι το πιο σημαντικό υλικό το οποίο καθορίζει τις πιο πολλές διεργασίες στο στερεό φλοιό της Γης, δηλαδή: κλίμα, διάβρωση και μεταφορά μα και δημιουργία και συντήρηση της ζωής.**

# Σχέση θερμοκρασίας και πυκνότητας

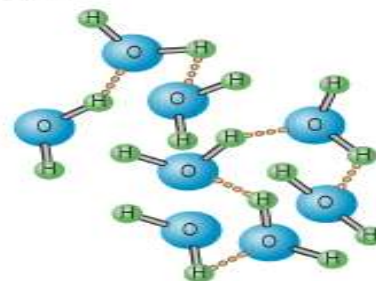
- Καθώς το νερό ψύχεται, **η πυκνότητά του γίνεται μέγιστη στους 4 °C**, (όταν είναι 4 βαθμούς υψηλότερη από το σημείο πήξεως). **Στη συνέχεια μειώνεται μέχρι του σημείου πήξης, δηλαδή τους 0 °C.**

Για το λόγο αυτό, ο πάγος επιπλέει στο νερό. Ακριβώς λόγω της δομής ανοιχτού πλέγματος που σχηματίζεται στον πάγο, τα μόρια του νερού σε αυτόν, βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση σχετικά με αυτή που βρίσκονται τα μόρια του νερού στο υγρό νερό.

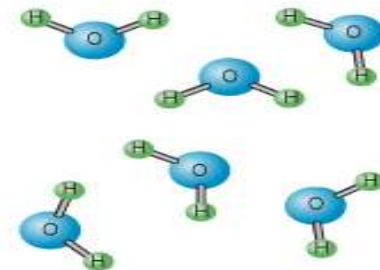
The physical states of water



water



steam



- Το χειμώνα, όταν το νερό στην επιφάνεια των λιμνών αρχίζει να παγώνει, σχηματίζει στρώμα πάγου που επιπλέει στο νερό και καλύπτει την επιφάνεια. Αυτό λειτουργεί ως μονωτική στιβάδα που μειώνει τις απώλειες θερμότητας στο νερό που βρίσκεται από κάτω.

Έτσι οι πιο πολλές από τις λίμνες και τις μικρότερες λεκάνες νερού, δεν παγώνουν σχεδόν ποτέ το χειμώνα στα εύκρατα κλίματα σε βάθος μεγαλύτερο από λίγα μέτρα και τα ψάρια και οι άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί επιβιώνουν.

Όταν αρχίζει το νερό να παγώνει, η πυκνότητα μορίων ανά μονάδα όγκου άρα και η μάζα ανά μονάδα όγκου, δηλαδή η πυκνότητα μειώνεται.

**Λόγω της πυκνότητας του νερού, στις λίμνες παρατηρείται ένα εποχικό φαινόμενο το οποίο καλείται αναστροφή.**

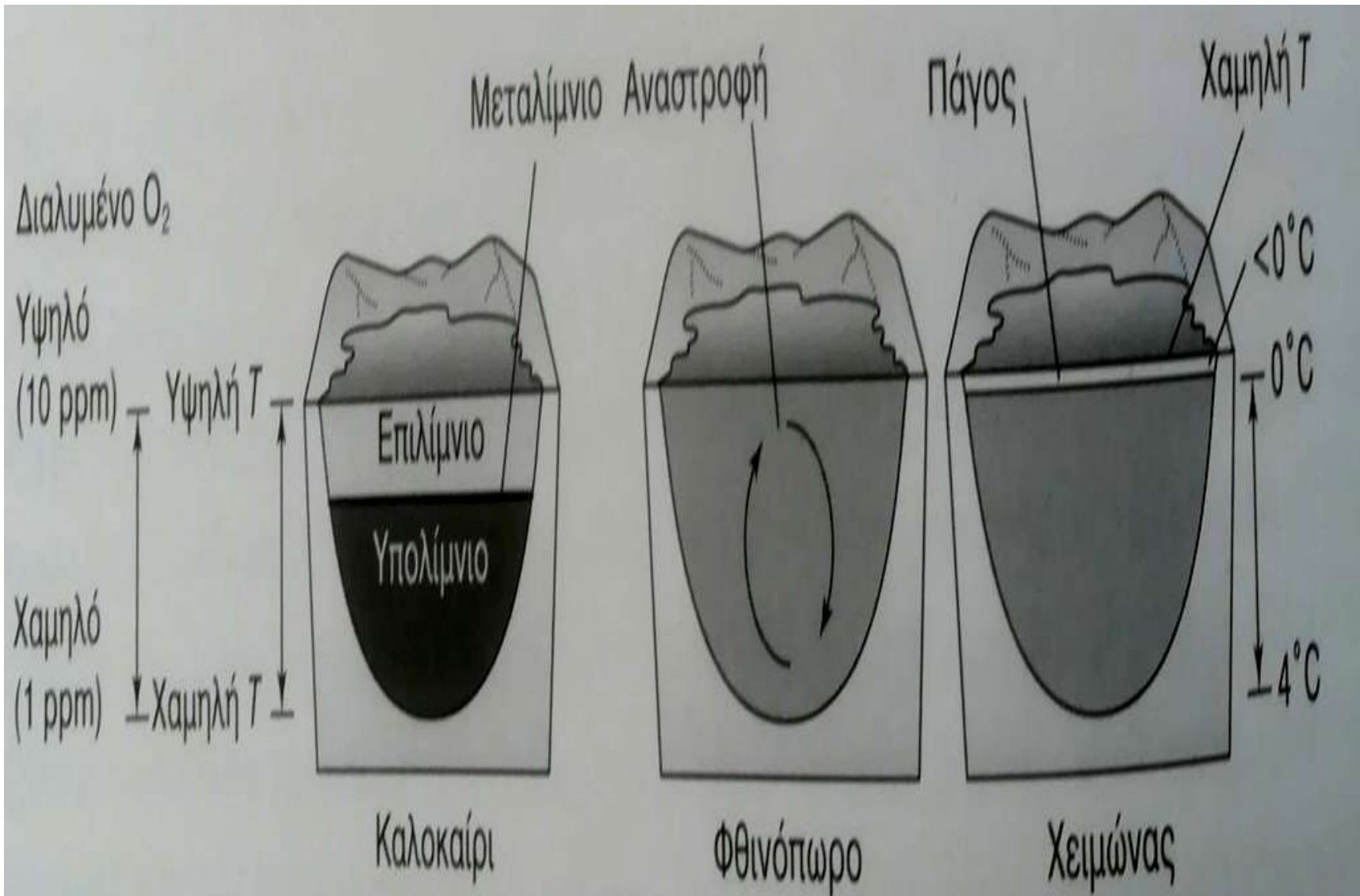


- **Το καλοκαίρι οι λίμνες παρουσιάζουν προφίλ τριών στιβάδων:**

1. **Στιβάδα επιλιμνίου, κοντά στην επιφάνεια.** Εδώ λαμβάνει χώρα η φωτοσύνθεση, αφού η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνά αυτή τη στιβάδα και προκαλεί την παραγωγή του οξυγόνου από τα φύκη.
2. **Στιβάδα μεταλιμνίου μεσαία στιβάδα.**
3. **Στιβάδα υπολιμνίου κατώτερη στιβάδα.** Είναι σκοτεινό συγκριτικά με το επιλίμνιο και πλούσιο σε θρεπτικά. Η αποσύνθεση της οργανικής ύλης εξαντλεί το διαλυμένο οξυγόνο.

- **Με το πέρας της θερμής περιόδου και την θερμοκρασιακή πτώση, το επιλίμνιο που είναι το επιφανειακό νερό γίνεται πυκνότερο από το υπολίμνιο και για το λόγο αυτό το επιφανειακό νερό βυθίζεται και μεταφέρει και το οξυγόνο που είναι διαλυμένο σε αυτό. Το κατώτερο νερό, το υπολίμνιο ανεβαίνει στην επιφάνεια.**

Το φαινόμενο ονομάζεται αναστροφή και αυξάνει τη μικροβιολογική και χημική δραστηριότητα της λίμνης

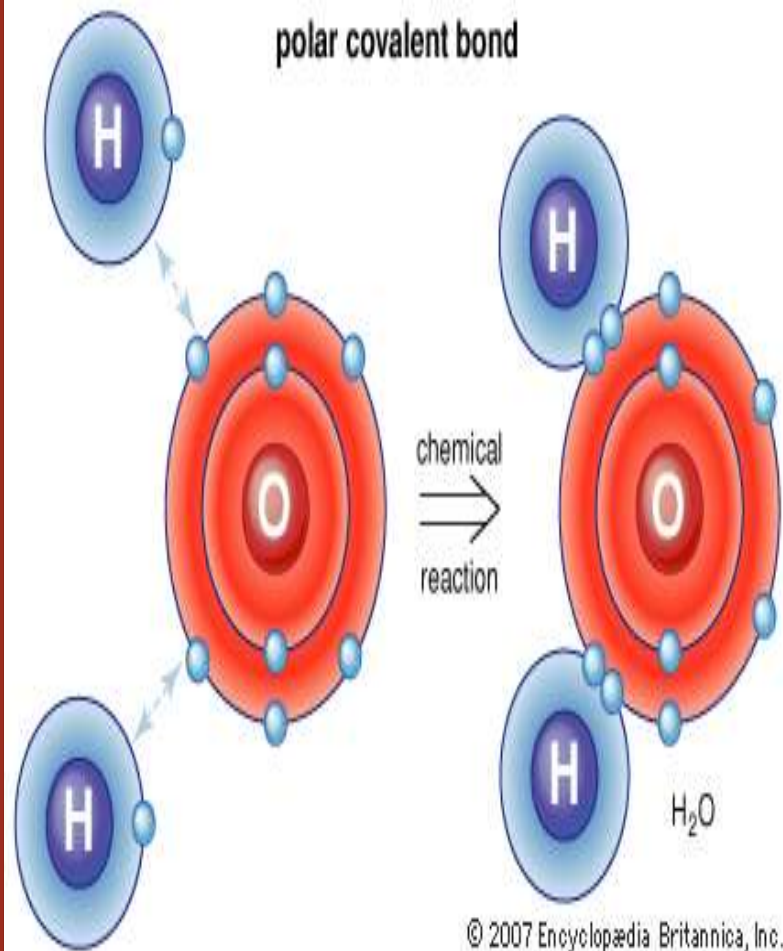


Εικόνα από: Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ

**Οι ιδιότητες του νερού  
οφείλονται στη δομή του και  
στην ικανότητα που έχει να  
σχηματίζει δεσμούς  
υδρογόνου.**

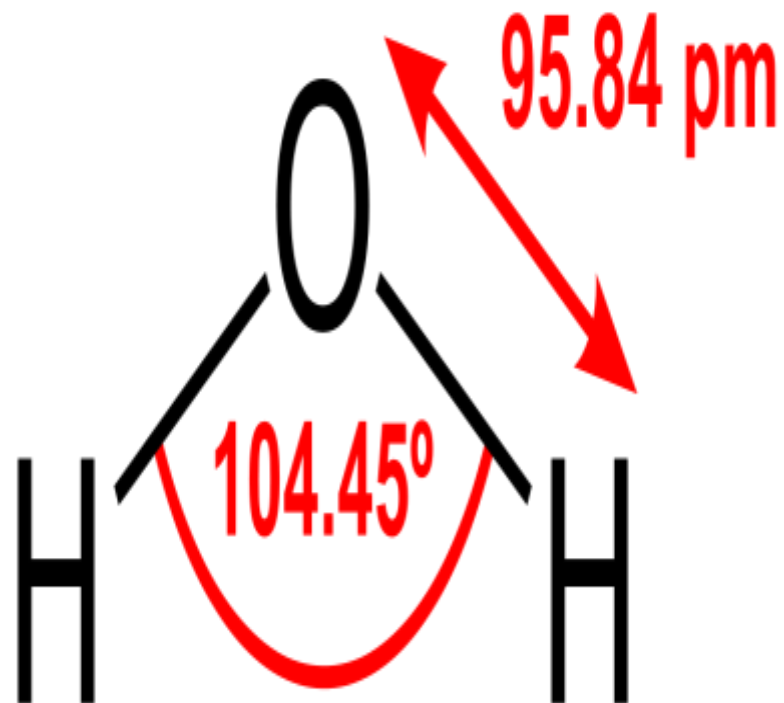
Στο μόριο του νερού υπάρχουν οκτώ ηλεκτρόνια σθένους, τα έξι στο οξυγόνο και από ένα σε κάθε υδρογόνο.

Το οξυγόνο και καθένα από τα υδρογόνα έχουν από κοινού ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, (δεσμικά ζεύγη) και τα υπόλοιπα δύο ζεύγη βρίσκονται στο οξυγόνο, (μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων ή ασύζευκτα )



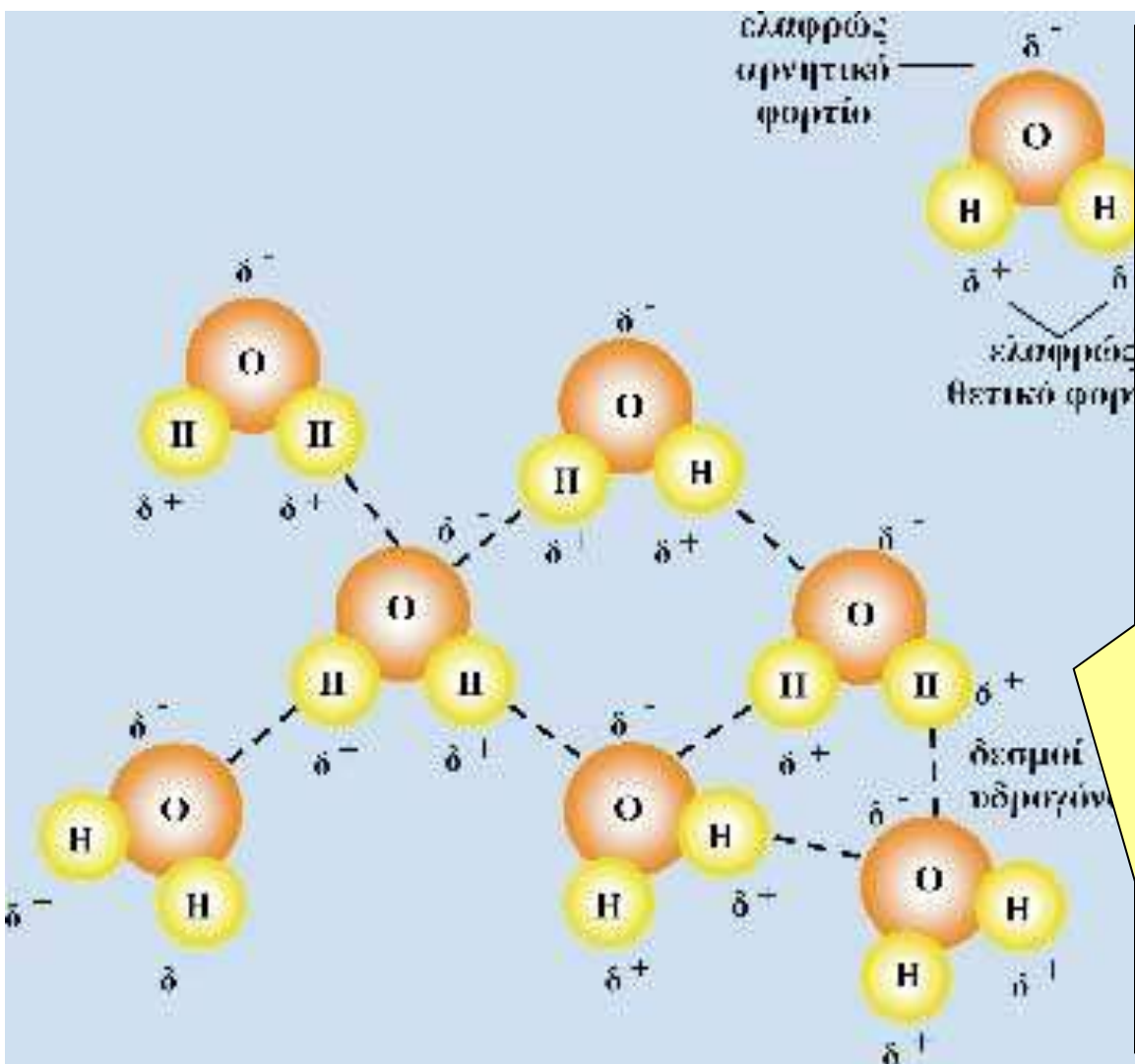
<http://www.britannica.com/EBchecked/media/109568/A-water-molecule-is-made-up-of-two-hydrogen-atoms>

- Τα ζεύγη αυτά έχουν τετραεδρική διαμόρφωση γύρω από το οξυγόνο και έτσι ελαχιστοποιούνται οι απώσεις μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα είναι η γωνία μεταξύ των ζευγών να είναι  $109,5^\circ$ .
- Στο σχήμα φαίνεται μικρότερη γιατί τα μονήρη ζεύγη απαιτούν περισσότερο χώρο γύρω από το οξυγόνο από τα δεσμικά ζεύγη .



[http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B5%CF%81%CF%8C#mediaviewer/File:H2O\\_2D\\_labelled.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B5%CF%81%CF%8C#mediaviewer/File:H2O_2D_labelled.svg)

# Τα μόρια του νερού είναι πολικά

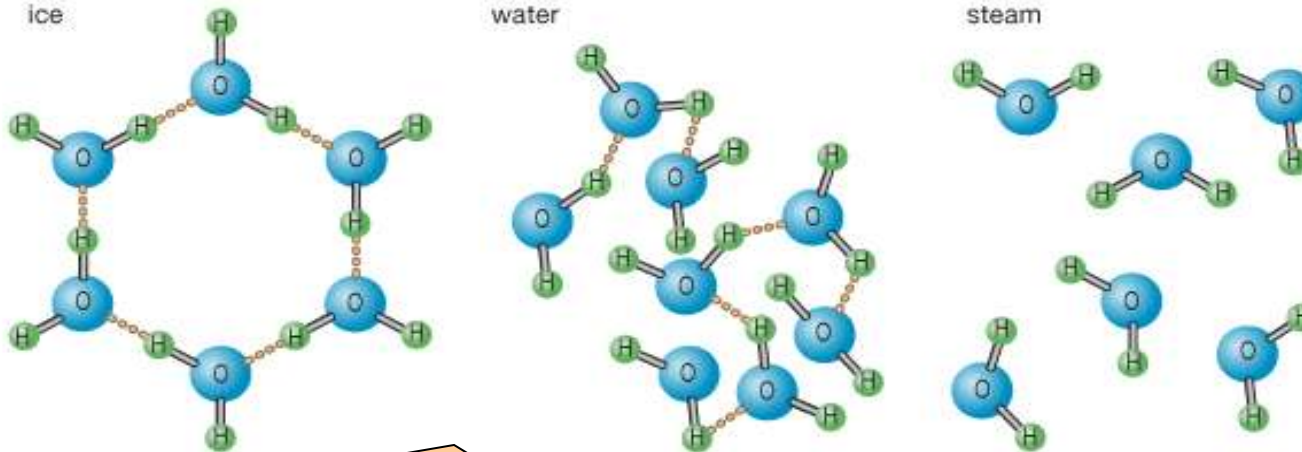


Τα μόρια του νερού παρουσιάζουν την τάση να συνδέονται μεταξύ τους.

Η σύνδεση αυτή γίνεται με το δεσμό υδρογόνου που είναι υπεύθυνος για τις μοναδικές για τη ζωή ιδιότητες του νερού.

# Το νερό είναι δυνατόν να βρίσκεται και στις τρεις φάσεις στην επιφάνεια της Γης

The physical states of water



© 2010 Encyclopædia Brit

Στην υγρή φάση, είναι μίγμα από συμπλέγματα κάποια από τα οποία σχηματίζουν εξάπλευρους δακτυλίους (υπάρχουν κάποιοι δεσμοί υδρογόνου). Στη στερεή φάση, έχουμε μίγμα εξάπλευρων δακτυλίων. Λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, σχηματίζεται μια ανοικτή δομή, στην ύπαρξη της οποίας οφείλεται η μικρότερη πυκνότητα του πάγου από το νερό.

Στην αέρια φάση το νερό υπάρχει με τη μορφή διακριτών μορίων που κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου.

# Αυτο-ιοντισμός του νερού - pH



$$K = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]\} / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{σταθερό} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ στους } 25^\circ\text{C}$$

•  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

• Στους  $25^\circ\text{C}$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

• Τα διαλύματα ανάλογα με το pH τους διακρίνονται σε :

- Ουδέτερα

$\text{pH}=7$

- Όξινα

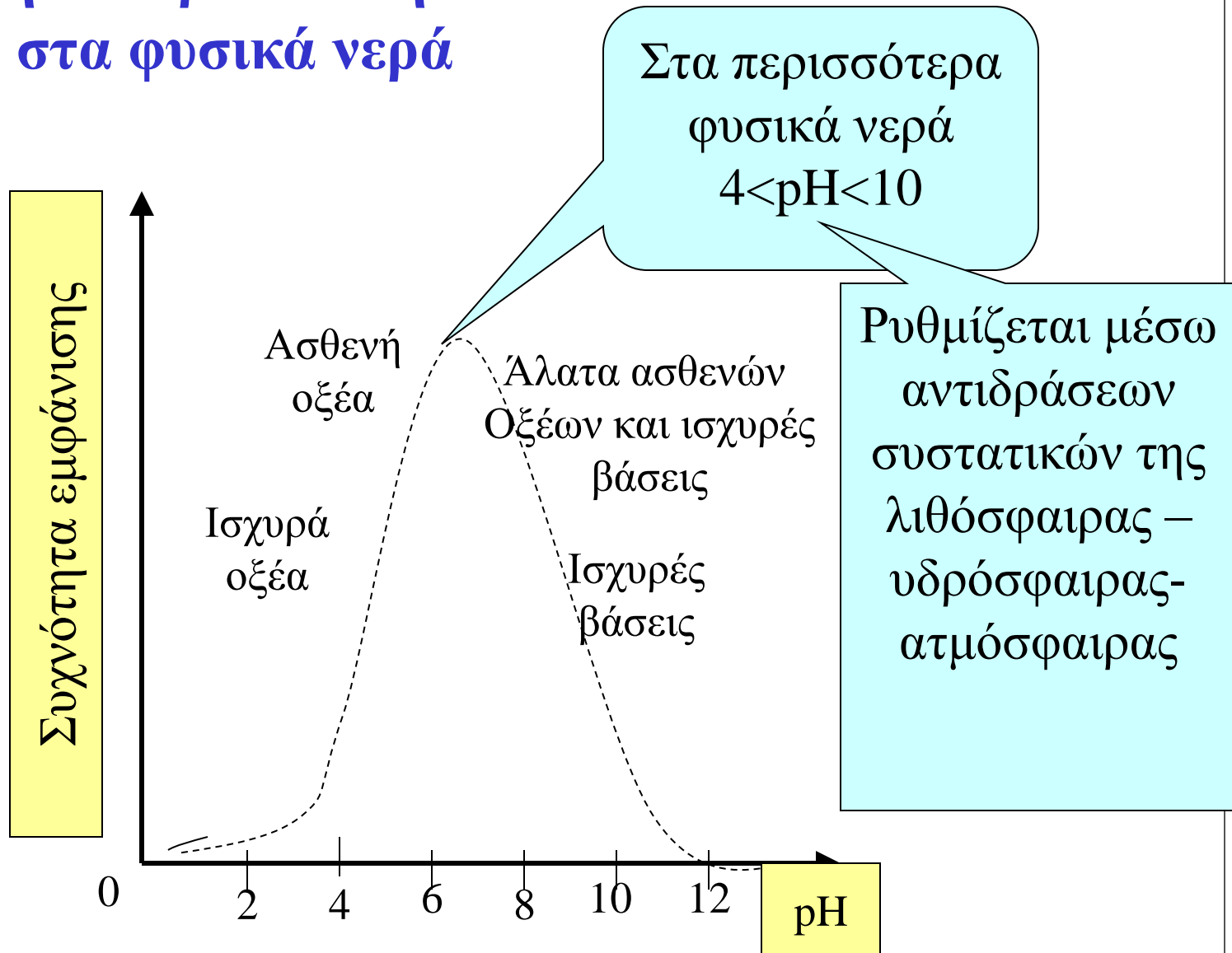
$\text{pH}<7$

- Βασικά ή αλκαλικά

$\text{pH}>7$



# Σχηματική παρουσίαση των τιμών pH στα φυσικά νερά



# Βασικά ισχυρά οξέα φυσικών νερών



Πηγές προέλευσης η όξινη βροχή (για μεγάλες συγκεντρώσεις του) και οι ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα που δίνουν  $\text{NO}$  το οποίο μετατρέπεται σε  $\text{HNO}_3$ .



Κύρια πηγή προέλευσής του η όξινη βροχή, (υπεύθυνη για μεγάλες συγκεντρώσεις του), η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών, και τα ηφαιστειακά αέρια.

# Κοινά ασθενή οξέα φυσικών νερών

- $\text{H}_2\text{CO}_3$   
Ανθρακικό οξύ
- $\text{H}_2\text{SiO}_4$   
Πυριτικό οξύ  
Παράγεται κατά την αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών

- Διάφορα οργανικά οξέα

Εκτός των οξέων που απαντώνται φυσικά, μπορούν να παραχθούν και άλλα οξέα μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Σε αυτά ανήκουν:



Οξικό οξύ. Απαντάται σε εκπλύματα από χώρους απόθεσης αποβλήτων.



Μυρμηκικό οξύ. Απαντάται συχνά σε υπόγεια νερά με υδρογονάνθρακες.

## Άλατα ασθενών οξέων με ισχυρές βάσεις

- Τα περισσότερα, (όχι όλα) τα ορυκτά μπορεί να θεωρηθούν ως άλατα ασθενών οξέων με ισχυρές βάσεις

## Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια

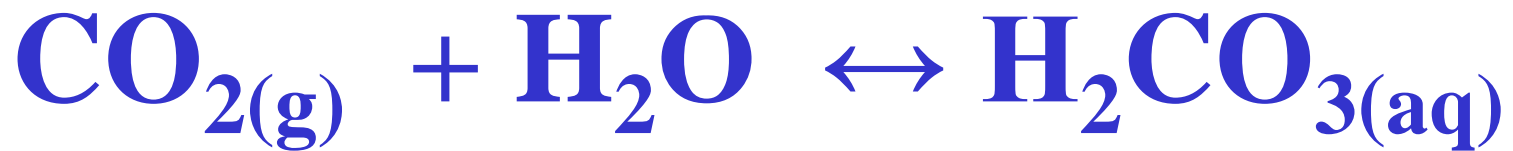
- Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια είναι εκείνα που μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως οξέα είτε ως βάσεις ανάλογα με το pH.

## Ισχυρές Βάσεις

- Τιμές pH πάνω από 10 συναντώνται στη φύση σπάνια και οφείλονται στην παρουσία ισχυρών βάσεων όπως το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και το  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Και για τις δύο προαναφερόμενες βάσεις πιθανές φυσικές πηγές είναι τα προϊόντα αποσάθρωσης των υπερβασικών πετρωμάτων.

# Ανθρακικό οξύ

Το ανθρακικό οξύ είναι το πιο άφθονο οξύ στα φυσικά νερά. Μαζί με το  $\text{CaCO}_3$  αποτελούν ρυθμιστικό διάλυμα που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση του pH των φυσικών νερών.



Η διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση υπακούει στο νόμο του Henry:

«Η διαλυτότητα ενός αερίου σε ένα υγρό είναι ανάλογη της πίεσης και ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας»

$$m/V = K, \text{ όπου:}$$

**m:** μάζα αερίου στο υγρό,

**V:** όγκος διαλύτη,

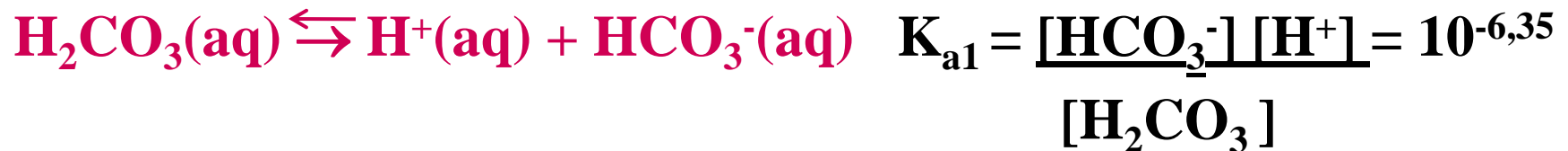
**K:** συντελεστής εξαρτώμενος από τη φύση του αερίου, τον διαλύτη και τη θερμοκρασία.



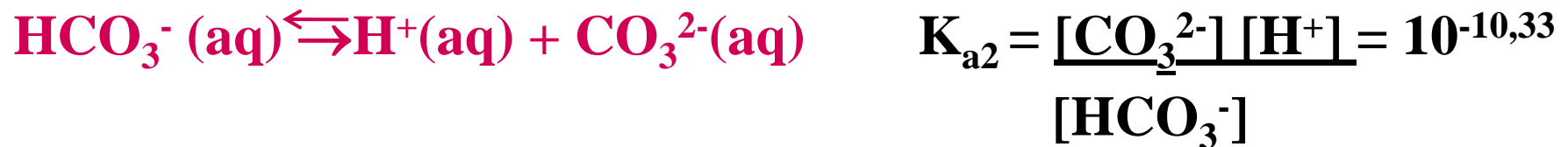
Άρα  $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_{\text{CO}_2(\text{g})} P_{\text{CO}_2(\text{g})}$  (1)

Όπου:  $K_{\text{CO}_2(\text{g})}$  η Ct Henry

και  $P_{\text{CO}_2(\text{g})}$  η μερική πίεση του  $\text{CO}_2$  σε atm.



Άρα  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{10^{-6,35}}{[\text{H}^+]}$  (2)



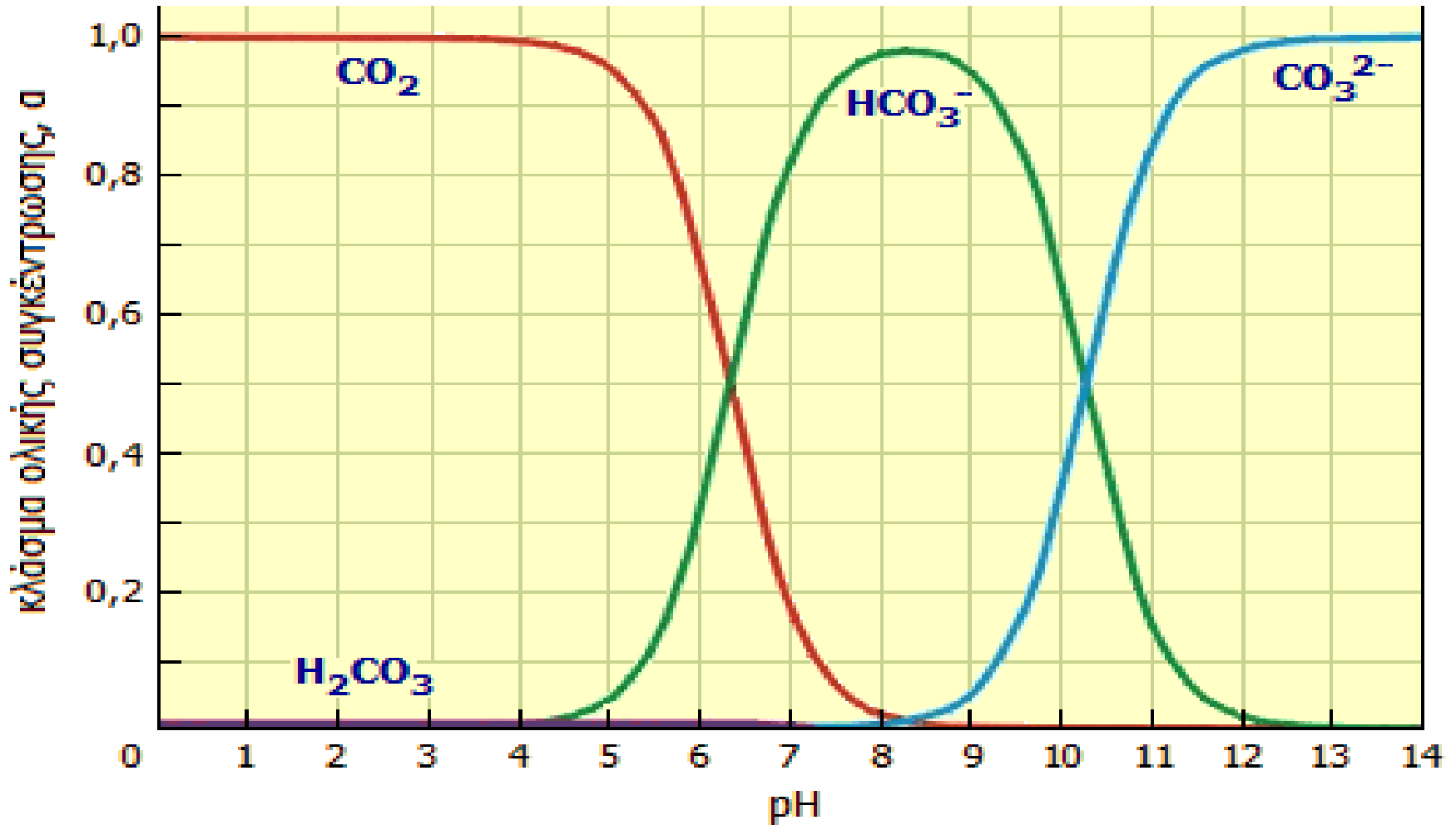
Άρα  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-10,33}}{[\text{H}^+]}$  (3)

- Σύμφωνα με την εξίσωση (2) όταν  $[H^+] = 10^{-6,35}$  ο λόγος  $[HCO_3^-] / [H_2CO_3] = 1$
- Σύμφωνα με την εξίσωση (3) όταν  $[H^+] = 10^{-10,33}$  ο λόγος  $[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 1$ .
- Τα παραπάνω καθορίζονται μόνο από τις σταθερές διάστασης οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζονται λίγο μόνο από τη θερμοκρασία.
- Από τις ισορροπίες αν  $pH < 6,35$  τότε ισχύει  $[H_2CO_{3(aq)}] > [HCO_3^-]$   
και αν  $pH > 6,35$  τότε  $[H_2CO_{3(aq)}] < [HCO_3^-]$ .
- Επίσης από τις ισορροπίες αν  $pH < 10,33$   $[HCO_3^-] > [CO_3^{2-}]$  και αν  $pH > 10,33$   $[HCO_3^-] < [CO_3^{2-}]$ .

Σε νερά ενδιάμεσου pH επικρατεί το  $HCO_3^-$   
 Σε σχετικά όξινα pH επικρατεί το  $H_2CO_{3(aq)}$   
 Σε πολύ βασικά νερά επικρατεί το  $CO_3^{2-}$



# Κατανομή ανθρακικών ιόντων και διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει του pH



[http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_carbondioxide.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_carbondioxide.htm)

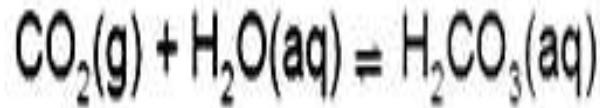
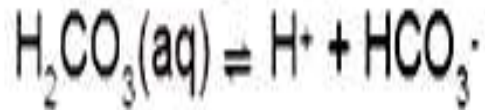
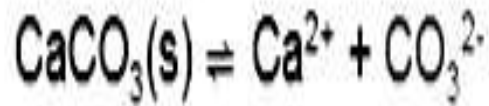
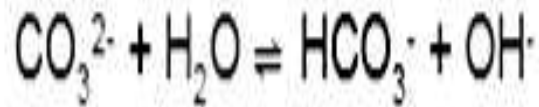
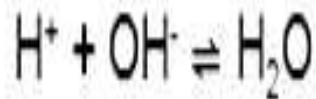
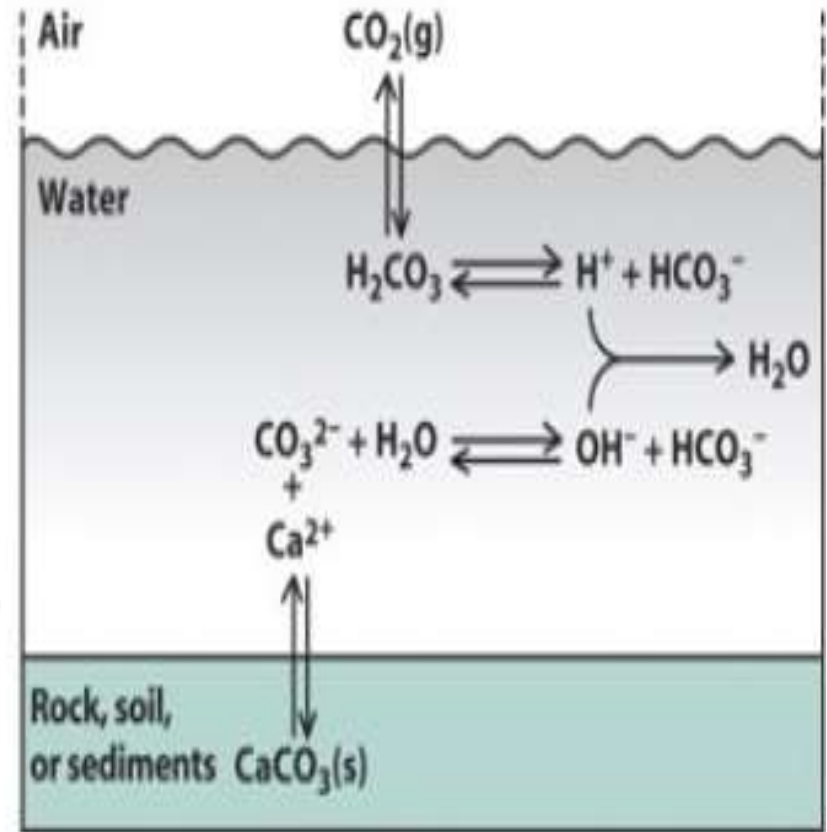
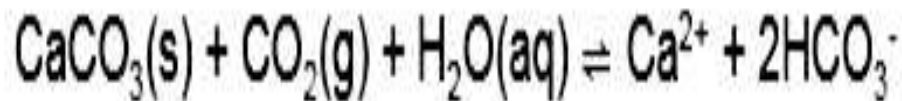
# Ανθρακικό σύστημα

Αποτελείται από το αέριο  $\text{CO}_2(\text{g})$ , το διαλυμένο  $\text{CO}_2(\text{l})$ , το  $\text{H}_2\text{CO}_3$  και τα προϊόντα ιοντισμού του (διττανθρακικό ιόν,  $\text{HCO}_3^-$  και ανθρακικό ιόν,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) και τα ανθρακικά στερεά όπως πχ  $\text{CaCO}_3$ .

Το ανθρακικό σύστημα είναι σημαντικό για τη χημεία των φυσικών νερών διότι:

- Τα νερά που περιέχουν διαλυμένο  $\text{CO}_2$  έχουν την ικανότητα να διαλύουν δυσδιάλυτα ανθρακικά πετρώματα.
- Η ισορροπία διαλυτότητας του ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$  στο νερό, καθώς και η ισορροπία διάλυσης των ανθρακικών αλάτων, με ενδιάμεσο σχηματισμό όξινων ανθρακικών ιόντων, έχουν μεγάλη συμβολή στη ρυθμιστική ικανότητα των φυσικών νερών, η οποία ορίζεται ως η ικανότητα να διατηρούν το pH σταθερό όταν προστίθεται οξύ ή βάση.

# Ανθρακικό σύστημα και αντιδράσεις του στα φυσικά νερά


 $K_H$ 

 $K_a$ 

 $K_{sp}$ 

 $K_b$ 

 $1/K_w$ 


Παράδειγμα Βιβλίου: «Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας», G. NELSON EBY

- Υπολογίστε το pH του νερού της βροχής σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub>. Για τη σημερινή ατμόσφαιρα P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>-3,5</sup> atm. Στους 25°C η σταθερά του Henry είναι 10<sup>-1,47</sup>.

Λύση

$$[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} = (10^{-1,47})(10^{-3,5}) = 10^{-4,97}$$

$$\text{Από την } K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3] = (10^{-6,35})(10^{-4,97}) = 10^{-11,32}$$

Υποθέτοντας πως  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-]$  έπεται πως  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-11,32}$

και  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,66}$  άρα  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 5,66$

	<p><b>Αξίζει να σημειωθεί στο προηγούμενο παράδειγμα πως το καθαρό βρόχινο νερό είναι όξινο και πως <b>όταν μιλάμε για όξινη βροχή μιλάμε για <math>pH &lt; 5,66</math></b></b></p>

# Αλκαλικότητα

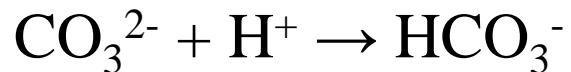
Ορίζεται η ικανότητα του νερού να δρα ως βάση και να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων.

## Οφείλεται:

- Στα  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Στην παρουσία και άλλων ισχυρών ή ασθενών βάσεων, που μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες.
- Κατά δευτερεύοντα ρόλο, στην παρουσία άλλων ενώσεων που δρουν ως δέκτες πρωτονίων. Παράδειγμα τέτοιων είναι η αμμωνία και οι συζυγείς βάσεις του φωσφορικού, του βορικού και του πυριτικού οξέος.

## Αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης

- Αντιστοιχεί στην ποσότητα ισχυρού οξέος που απαιτείται για την εξουδετέρωσή της μέχρι pH 8.3 (αλλαγή χρώματος δείκτη φαινολοφθαλεΐνης).



- Η αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης οφείλεται στην παρουσία  $\text{CO}_3^{2-}$  και στην παρουσία άλλων ισχυρών βάσεων.
- Τα φυσικά νερά έχουν συνήθως μικρή ή μηδενική αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης, ενώ αυξημένες τιμές αλκαλικότητας φαινολοφθαλεΐνης είναι ένδειξη ρύπανσης.

## Ολική αλκαλικότητα

- Αντιστοιχεί στην ποσότητα ισχυρού οξέος που απαιτείται για την εξουδετέρωσή της μέχρι το pH 4.3 (αλλαγή χρώματος δείκτη ηλιανθίνης).



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

# Όξινη βροχή

Αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Χαρακτηρίζεται έτσι το νερό της βροχής που έχει τιμή  $\text{pH} < 5,6$ .

Σε πολλές περιοχές των ΗΠΑ τα τελευταία χρόνια η μέση τιμή  $\text{pH}$  είναι κάτω του 4,6 ενώ καταγράφηκε και βροχή με τιμή  $\text{pH}$  κοντά στο 2,9.



# Επιπτώσεις όξινης βροχής

Η αποσάθρωση των πετρωμάτων η οποία προκαλείται σε μεγάλο βαθμό από τα οξέα που υπάρχουν στο καθαρό νερό της βροχής καθώς και στα εδάφη, επιταχύνεται όταν η βροχή είναι όξινη πέραν του φυσιολογικού, ( $\text{pH} < 5,6$ ). Στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα και άλλες σημαντικές χημικές αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με:

- την υποβάθμιση πολλών ορυκτών του εδάφους και την παραγωγή μεταλλικών ιόντων που στην συνέχεια απορρίπτονται στην απορροή, προκαλώντας διάφορα αρνητικά αποτελέσματα όπως:
- απώλεια ορυκτών,
- αλλά και απελευθέρωση τοξικών ιόντων (όπως το  $\text{Al}^{3+}$ ), στην παροχή νερού και στους υδάτινους αποδέκτες.

## Επιπτώσεις όξινης βροχής

Τα εδάφη υποβαθμίζονται, η γονιμότητά τους μειώνεται και είναι δυνατόν να καταστραφούν καλλιέργειες.

Από τη δεκαετία του 1950, σε αρκετές λίμνες και σε διάφορα μέρη του κόσμου, παρουσιάζεται αυξανόμενη οξύτητα ενώ οι πληθυσμοί των ψαριών μειώνονται.

- Όταν το pH του νερού μειωθεί κάτω από 5,5 πολλά ψάρια πεθαίνουν. Σε pH ίσο με 5 πολύ λίγα ψάρια επιβιώνουν ενώ σε pH 4,5 οι λίμνες ουσιαστικά γίνονται άγονες. Οι συνέπειες προκαλούνται και από την αυξημένη οξύτητα αλλά και από την παρουσία τοξικών ιόντων και ιδιαίτερα  $Al^{3+}$ . Τα διαλυμένα ιόντα  $Al^{3+}$  καταβυθίζονται υπό τη μορφή πηκτής, gel, σε επαφή με τα λιγότερο όξινα βράγχια των ψαριών και παρεμποδίζοντας έτσι τη φυσιολογική απορρόφηση του οξυγόνου από το νερό, ώστε τελικά το ψάρι να θανατώνεται από ασφυξία.

# Επιπτώσεις όξινης βροχής

Από το 1980, η όξινη βροχή έχει προκαλέσει σημαντικές ζημιές στα δέντρα πολλών από τα δάση της Ευρώπης, (μεταξύ των οποίων και του Μέλανος Δρυμού της Γερμανίας), αλλά και των ΗΠΑ.

- Υποβάλλει τα δέντρα σε καταπόνηση και τα κάνει εξαιρετικά ευαίσθητα σε ασθένειες, έντομα και χαμηλές θερμοκρασίες.
- Απαραίτητα θρεπτικά όπως ιόντα  $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Mg^{2+}$  απομακρύνονται λόγω των οξέων από το έδαφος και πολλές φορές αντικαθιστώνται από τα τοξικά  $Al^{3+}$ .

# Επιπτώσεις όξινης βροχής

- Τα εδάφη που είναι πέρα από το φυσιολογικό όξινα, προκαλούν βλάβες στα λεπτά ριζικά τριχίδια και έτσι καταστρέφουν τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς.
- Τέλος η όξινη βροχή είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στην επιφανειακή δομή των φύλλων αλλά και των βελόνων των κωνοφόρων, με αποτέλεσμα τον μαρασμό και την πτώση αυτών.

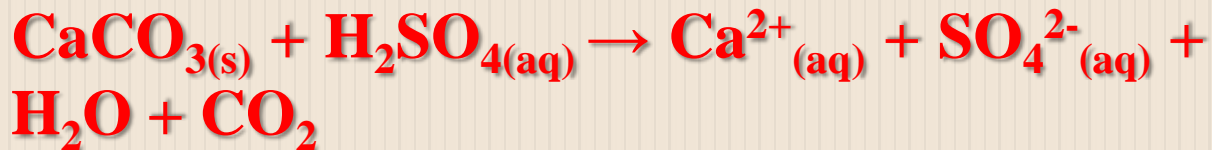


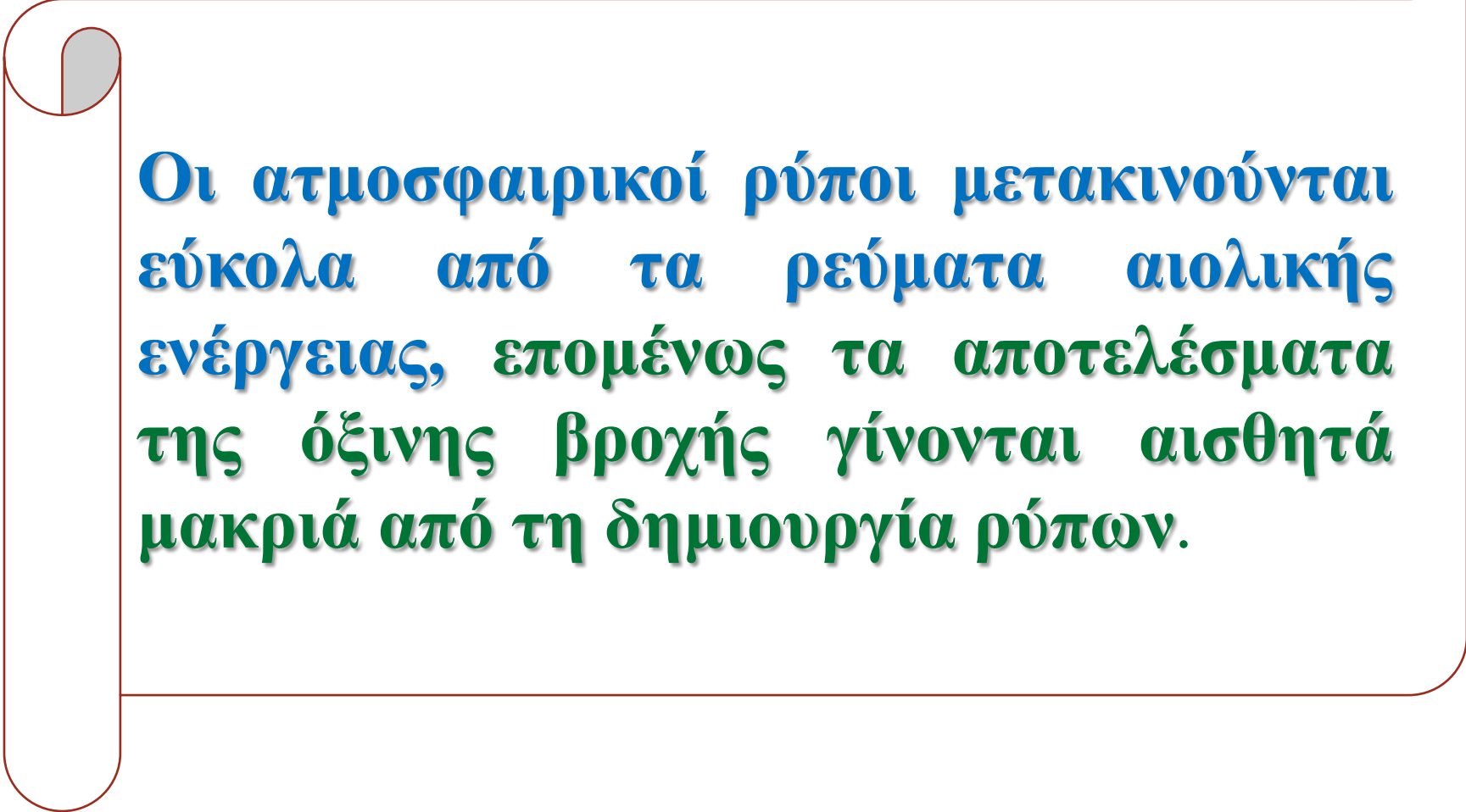
<https://www.britannica.com>

# Επιπτώσεις όξινης βροχής

- Τα εξωτερικά μνημεία που κατασκευάζονται από μάρμαρο και ασβεστόλιθο, καταστρέφονται σταδιακά από την όξινη βροχή. Πώς συμβαίνει αυτό;

Μια χημική αντίδραση μεταξύ ανθρακικού ασβεστίου και θεικού οξέος (κύριο οξύ της όξινης βροχής), έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση του  $\text{CaCO}_3$  με τη μορφή υδατικών ιόντων, τα οποία με τη σειρά τους εκπλένονται κατά τη διάρκεια της ροής του νερού.



A decorative scroll graphic with a red outline and grey shading, framing the text. It has a vertical scroll on the left and a horizontal scroll at the top right.

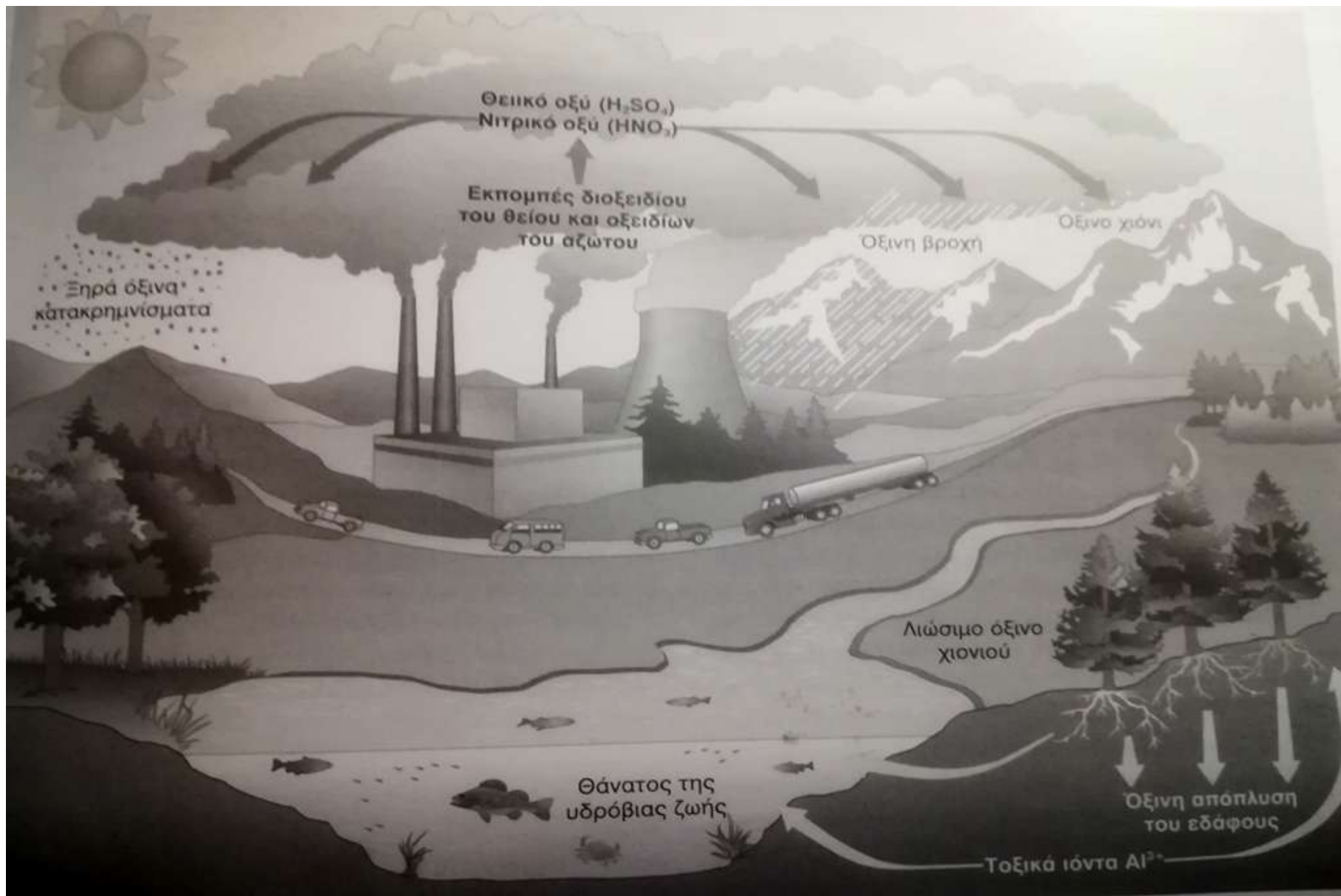
**Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μετακινούνται εύκολα από τα ρεύματα αιολικής ενέργειας, επομένως τα αποτελέσματα της όξινης βροχής γίνονται αισθητά μακριά από τη δημιουργία ρύπων.**

# Ανθρωπογενή αίτια όξινης βροχής

- Οι εκπομπές των μονάδων παραγωγής ενέργειας μέσω της καύσης γαιανθράκων και πετρελαίου, τα κύρια ανθρωπογενή αίτια της όξινης βροχής.
- Το  $\text{SO}_2$  καθώς και τα οξείδια του αζώτου αυτών των πηγών, αντιδρούν με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας έτσι θειικό οξύ και νιτρικό οξύ.
- Τα οξέα αυτά συγκεντρώνονται στα νέφη και κατόπιν μέσω της βροχής πέφτουν στη Γη.
- Τα οξέα αυτά είναι δυνατόν να υπάρχουν εκτός από τη βροχή και στην ομίχλη, στο χαλάζι, στο χιόνι και στα λεπτά σωματίδια και για αυτό το λόγο αυτός ο τύπος ρύπανσης μπορεί να αποδοθεί ακριβέστερα ως όξινη απόθεση.

- Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες η φυσική διεργασία σχηματισμού των εδαφών πιθανά να αποτελεί σημαντικό παράγοντα που να προκαλεί την οξίνιση λιμνών και εδαφών.
- Πιθανά άρα η μείωση βιομηχανικών εκπομπών που αποτελούν αιτία σχηματισμού οξέων να μην είναι τελικά τόσο αποτελεσματική όσο ελπίζονταν για τη σωτηρία λιμνών και δασών.





## Ρυθμιστική ικανότητα των φυσικών νερών

- Το πιο σημαντικό σύστημα για τη ρύθμιση του pH των φυσικών νερών είναι το ανθρακικό σύστημα.

Νερά τα οποία βρίσκονται σε επαφή με ασβεστόλιθο και εδάφη τα οποία περιέχουν ανθρακικά ορυκτά, αντιστέκονται γενικά στις μεταβολές του pH, ιδιαίτερα όμως στη μείωση του pH.

- Τα ορυκτά αργιλικού τύπου, (αν και λειτουργούν πιο αργά), παρουσιάζουν σημαντική ρυθμιστική ικανότητα στις προσθήκες οξέος.

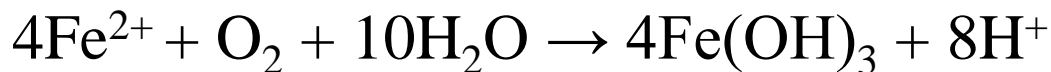
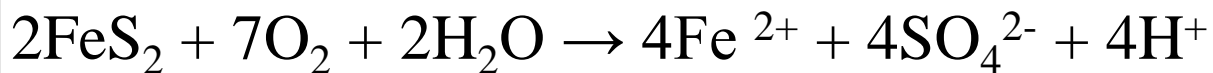
- Περιοχές στις οποίες υπάρχουν ανθρακικά ορυκτά, ή αργιλικά ορυκτά ή και τα δύο παρουσιάζουν σημαντική ρυθμιστική ικανότητα σε περιπτώσεις προσθήκης οξέων.
- Περιοχές που βρίσκονται πάνω από πετρώματα όπως ο γρανίτης, (ορυκτά χαλαζία και αστρίων), παρουσιάζουν πολύ χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα.
- Άρα λίμνες ή και ρέματα τα οποία αποστραγγίζουν περιοχές ασβεστόλιθου, επηρεάζονται από την όξινη βροχή πολύ λιγότερο, σε σχέση με λίμνες ή ρέματα που αποστραγγίζουν περιοχές γρανιτικές.

# Όξινη απορροή μεταλλείων

- Η όξινη απορροή σχετίζεται με την αξιοποίηση κοιτασμάτων σουλφιδίων βασικών μετάλλων και κοιτασμάτων γαιανθράκων πλούσιων σε σουλφίδια, (π.χ. στη νότια Αππαλάχια) και αναφέρεται ως OAM. Είναι δυνατόν να λάβει χώρα οπουδήποτε υπάρχουν πετρώματα που περιέχουν σουλφίδια εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα, (π.χ. λατομεία, εγκαταλελειμμένα μεταλλεία κ.λ.π.).

# Όξινη απορροή μεταλλείων

- Η όξινη απορροή των μεταλλείων, κυρίως σχετίζεται με την εξόρυξη γαιανθράκων πλούσιων στο ορυκτό πυρίτης  $\text{FeS}_2$ :
- Σε τέτοιου τύπου γαιάνθρακες όταν αυτοί εκτίθενται στο νερό και στην ατμόσφαιρα, ο πυρίτης αντιδρά με το οξυγόνο και το νερό και σχηματίζει οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



- Το νερό της βροχής που περνά μέσα από απόβλητα μεταλλείων πλούσια σε θείο προκαλεί επίσης σχηματισμό οξέων.



<http://www.crsscientific.com/article-amd.html>

## Συνέπειες όξινης απορροής μεταλλείων

- Τα οξέα που απελευθερώνονται είναι δυνατόν να προκαλέσουν τοπικά αύξηση της οξύτητας του εδάφους, των υδάτινων ρευμάτων και των ποταμών. **Οι συνέπειες είναι δυνατόν να είναι σοβαρές στα υδάτινα ρεύματα που γειτονεύουν και σε κάποιες περιπτώσεις έχουν προκαλέσει θάνατο σε μεγάλους πληθυσμούς ψαριών.**
- Οι κανονισμοί οι οποίοι πλέον ισχύουν περιορίζουν την απόρριψη οξέων από τις εγκαταστάσεις εξόρυξης. **Στα περισσότερα από τα ενεργά μεταλλεία εξουδετερώνονται με την πάροδο του χρόνου τα οξέα πριν απελευθερωθούν σε φυσικά συστήματα, ενώ τα εγκαταλελειμμένα μεταλλεία σφραγίζονται.**

Η όξινη απορροή μεταλλείων συνεχίζει να αποτελεί πρόβλημα σε περιοχές, διότι τα μέτρα δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις επιτυχή.

# Παραδείγματα διαδικασιών που ρυθμίζουν το περιεχόμενο CO<sub>2</sub> και το pH των επιφανειακών και των υπόγειων νερών

Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας  
G. NELSON EBY

Διαδικασία	Αντίδραση	pH
<b>Αλλαγή θερμοκρασίας</b>	Αύξηση T, μείωση διαλ/τας CO <sub>2(g)</sub> Μείωση T, αύξηση διαλ/τας CO <sub>2(g)</sub>	Αυξάνει  Μειώνεται
<b>Φωτοσύνθεση</b>	$6\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2(g)}$	Αυξάνει
<b>Αναπνοή</b>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2(g)} \rightarrow 6\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O}$	Μειώνεται
<b>Αναερόβια αποσύνθεση</b>	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	Μειώνεται

Διαδικασία	Αντίδραση	pH
Απονιτροποίηση	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow$ $5\text{CO}_{2(g)} + 2\text{N}_{2(g)} + 7\text{H}_2\text{O}$	Αυξάνει
Διαλυτοποίηση ανθρακικών	$\text{CaCO}_{3\text{ασβεστίτης}} + 2\text{H}^+ \rightarrow$ $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$	Αυξάνει
Καταβύθιση ανθρακικών	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow$ $\text{CaCO}_{3\text{ασβεστίτης}} + 2\text{H}^+$	Μειώνεται
Αποσάθρωση Al – πυριτικών ορυκτών	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CO}_{2(g)} +$ $11\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4\text{καολίνης}} + 2\text{K}^+$ $+ 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$	Αυξάνει



# Βιβλιογραφία

- Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, ISBN: 9789605830618 Τύπος: Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ
- ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, 1997, Θεμιστοκλή Αθ. Κουϊμτζή, Καθηγήτῃ Α.Π.Θ., Εκδόσεις ΖΗΤΗ
- Σύγχρονη Γενική Χημεία Αρχές και Εφαρμογές Ebbing Gammon, Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητῃς Τμήματος Χημείας Π.Π. Εκδόσεις Τραυλός
- Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας, Έκδοση 1<sup>η</sup> /2011, G. NELSON EBY, Εκδόσεις Σπυρίδων Κωσταράκης, ISBN: 978-960-99858-6-4
- Εισαγωγή στη Γεωχημεία, Αρχές και Εφαρμογές Kula C. Misra, Επιστημονική Επιμέλεια Αριάδνη Αργυράκη & Χριστίνα Στουραϊτῃ, Εκδόσεις: Πεδίο
- <https://courses.chemeng.ntua.gr/download/662>
- Chemistry For Changing Times, John W. Hill, Doris K. Kolb, Eighth Edition
- Χημεία Περιβάλλοντος, Θ. Κουϊμτζῃ, Κ. Φυτιανού, Κ. Σαμαρά – Κωνσταντίνου, Θεσσαλονίκη, 1998
- Chemistry For Changing Times, John W. Hill, Doris K. Kolb, Eighth Edition
- <http://www.chemistry.wustl.edu/>
- <https://slideplayer.com/slide/5879392/>