



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 9: Μετρήσεις και υπολογισμοί  
φυσικοχημικών- υδροχημικών παραμέτρων (Μέρος 2ο)

Ζαγγανά Ελένη

Σχολή : Θετικών Επιστημών

Τμήμα : Γεωλογία

# Σκοποί ενότητας

- Υπολογισμός υδροχημικών παραμέτρων (αλκαλικότητα, σκληρότητα, δείκτες κορεσμού)
- Κατανόηση της συνθήκης ηλεκτρικής ουδετερότητας και υπολογισμός του σφάλματος ισοζυγίου



# Περιεχόμενα ενότητας

- 1) Αλκαλικότητα
- 2) Οξύτητα
- 3) Σκληρότητα
- 4) Δείκτες κορεσμού
- 5) Σφάλμα ισοζυγίου



# ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Μετρήσεις και υπολογισμοί φυσικοχημικών-  
υδροχημικών παραμέτρων

# Αλκαλικότητα

- **Αλκαλικότητα (alkalinity)** είναι η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει οξέα. Στο εργαστήριο προσδιορίζεται με τιτλοδότηση του δείγματος του νερού με διάλυμα θειικού οξέος.
- Η αλκαλικότητα οφείλεται στην παρουσία των **όξινων ανθρακικών, των ανθρακικών και των υδροξυλιακών ιόντων.**



# Φορητός Τιτλοδότης για τον υπολογισμό της αλκαλικότητας

Η αλκαλικότητα προσδιορίζεται όπως και οι ασταθείς φυσικοχημικές παράμετροι στο πεδίο με τιτλοδότηση του δείγματος του νερού με διάλυμα θειικού οξέος.



Εικόνα1: Τιτλοδότης



# Αλκαλικότητα (συνέχεια 1)

- Τα όξινα ανθρακικά ιόντα παρουσιάζονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό έναντι των άλλων σε συνήθη pH. Κάτω από pH 4.5, το διαλελυμένο διοξείδιο του άνθρακα είναι σε ισορροπία με το ανθρακικό οξύ στο διάλυμα, έτσι δεν υπάρχει αλκαλικότητα.
- pH 4.5 - 8.3 μειώνεται το  $\text{CO}_2$  και αυξάνονται τα ιόντα  $\text{HCO}_3^-$ . Η αλκαλικότητα οφείλεται στη παρουσία κυρίως των όξινων ανθρακικών ιόντων και ονομάζεται αλκαλικότητα οξυανθρακικών.
- pH > 8.3 τα  $\text{HCO}_3^-$  διασπώνται και τα κυρίαρχα ιόντα είναι τα  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- pH > από 9.5 αρχίζει η κυριαρχία των υδροξυλιόντων.



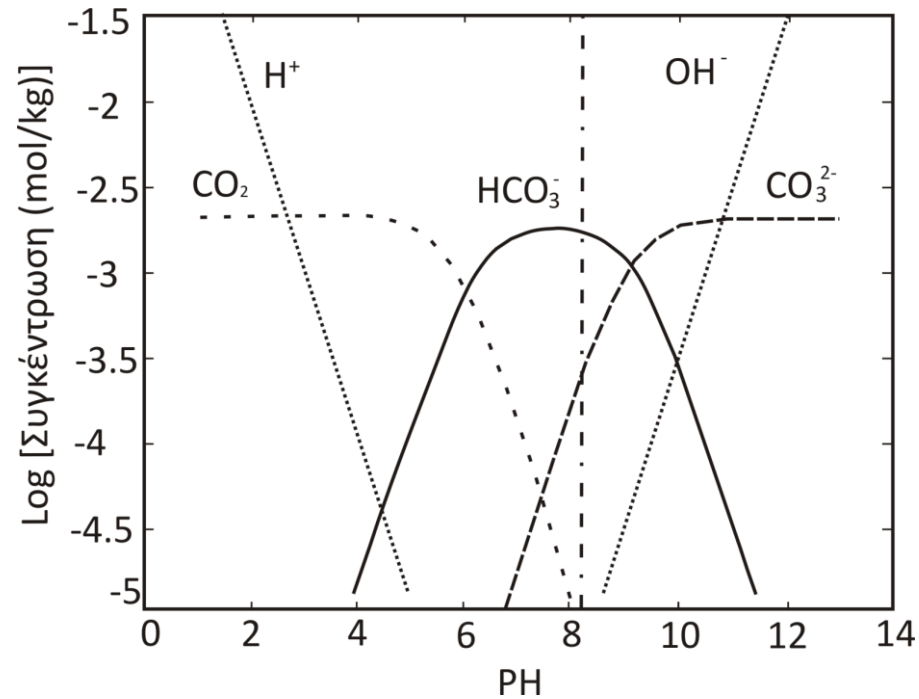
# Αλκαλικότητα (συνέχεια 2)

- Μεταξύ pH 8.3 και 10.5 η αλκαλικότητα οφείλεται στη παρουσία κυρίως των όξινων ανθρακικών και των ανθρακικών ιόντων και ονομάζεται p-αλκαλικότητα επειδή προσδιορίζεται με τη βοήθεια του δείκτη *phenolphthalein*.
- Πάνω από pH 10.5 η αλκαλικότητα οφείλεται στη παρουσία κυρίως των ιόντων υδροξυλίου και ονομάζεται καυστική αλκαλικότητα.





# Αλκαλικότητα (συνέχεια 3)



# Αλκαλικότητα (συνέχεια 4)

- Αν και στα φυσικά νερά η παρουσία ασθενών οξέων όπως των οργανικών οξέων δεν αποκλείεται, εντούτοις είναι δυνατός ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων ανθρακικών ειδών με τη βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων και με την παραδοχή ότι οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι με τη μονάδα.

Για τον υπολογισμό των ανθρακικών ιόντων ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

- α) Εάν υπάρχει p-αλκαλικότητα ισχύει:

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (\text{p-alk}) - 10^{\log K_w + \text{pH}}$$



# Αλκαλικότητα (συνέχεια 5)

- β) Εάν δεν υπάρχει p-αλκαλικότητα ισχύει
$$\log(\text{CO}_3^{2-}) = \log(\text{HCO}_3^-) + \log K_2 + pH$$
- γ) Εάν  $(p\text{-alk}) < 1/2$  (ολικής αλκαλικότητας) ισχύει η
$$(\text{HCO}_3^-) \approx (\text{συνολική αλκαλικότητα}) - 2(p\text{-alk})$$

ενώ σε αντίθετη περίπτωση ισχύει η παραπάνω σχέση
$$\log(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \log(\text{HCO}_3^-) - \log K_1 - pH$$

$$\text{Ολική αλκαλικότητα} = \text{talk} = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + 10^{\log K_w + pH}$$



# Οξύτητα

- **Οξύτητα (acidity)** είναι η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει βάσεις. Οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη διαλελυμένου  $CO_2$  στο νερό. Για τον υπολογισμό των ανθρακικών παραμέτρων χρησιμοποιείται η σχέση:

$$(H_2CO_3^*) \approx (CO_2 \text{ οξύτητα})$$



# Σκληρότητα

- Η σκληρότητα του νερού οφείλεται στα δισθενή κατιόντα που είναι διαλελυμένα σ' αυτό. Τα κυριότερα είναι τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , για την σκληρότητα όμως του νερού συνεισφέρουν και τα κατιόντα  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  κ.ά. Η σκληρότητα του νερού διακρίνεται σε **παροδική** και **μόνιμη**.
- α) Η **Παροδική σκληρότητα (carbonate hardness)** ή **ανθρακική σκληρότητα**, οφείλεται στα ορυκτά ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο ( $\text{CaCO}_3$  και  $\text{MgCO}_3$ ) που διαλύονται στα υπόγεια νερά. Η διαλυτότητα των σχετικά δυσδιάλυτων αυτών ορυκτών αυξάνει με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$ .
- β) Η **Μόνιμη σκληρότητα (Non carbonate hardness)** οφείλεται στα ορυκτά του θειικού ασβεστίου και του θειικού μαγνησίου που διαλύονται στα υπόγεια νερά. Στις περιοχές που δεν συμβαίνει απόθεση εβαποριτών, η κύρια πηγή των θειικών ιόντων είναι γενικά η οξείδωση του σιδηροπυρίτη.



# Ολική Σκληρότητα

- Τα θειικά άλατα που προκύπτουν είναι δυνατόν να οξειδωθούν προς υδροξείδιο του σιδήρου και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Παρουσία  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{MgCO}_3$  το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σχηματίζει  $\text{CaSO}_4$  και  $\text{MgSO}_4$ .
- γ) Η **ολική σκληρότητα (total hardness)** είναι το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας. Η σκληρότητα εκφράζεται σε ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  σε mg/L αλλά και σε βαθμούς σκληρότητας καθώς επίσης και σε meq/L. Ένα mol  $\text{CaCO}_3$  (100 gr) δίνει 2 ισοδύναμα δισθενούς ιόντος του ασβεστίου.



# Ολική Σκληρότητα (συνέχεια)

- Έτσι σκληρότητα 1meq/L ισούται με 50mg/L  $\text{CaCO}_3$ . Ο Γαλλικός βαθμός ισοδυναμεί με σκληρότητα 10mg/L, ο Γερμανικός βαθμός ισοδυναμεί με 17,9mg/L  $[\text{Ca}(\text{HCO})_2]$  ο Αγγλικός βαθμός ισοδυναμεί με 14,3mg/L  $\text{CaCO}_3$ , ο Αμερικανικός βαθμός ισοδυναμεί με 1mg/L  $\text{CaCO}_3$  και ο Ρωσικός βαθμός ισοδυναμεί με 0,001mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Η ολική σκληρότητα είναι δυνατό να προσδιοριστεί είτε απευθείας με τιτλοδότηση είτε αριθμητικά ως το άθροισμα των ισοδυνάμων των δισθενών ιόντων εκφρασμένο ως  $\text{CaCO}_3$ . Σε σκληρά νερά η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ιόντων είναι περίπου ίση με την αλκαλικότητα επειδή η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων είναι πολύ μικρή. Έτσι η μη μόνιμη ή παροδική σκληρότητα είναι μικρότερη συνολικά, από την αλκαλικότητα και την ολική σκληρότητα. Εάν η διαφορά μεταξύ ολικής σκληρότητας και αλκαλικότητας είναι θετική, τότε ισούται με τη μόνιμη σκληρότητα.



# Ταξινόμηση νερών σε σχέση με τη σκληρότητα

- Μαλακά νερά = 0 - 50 mg/l  $\text{CaCO}_3$
- Σχετικά σκληρά νερά = 50 - 150 mg/l  $\text{CaCO}_3$
- Σκληρά νερά = 150 - 300 mg/l  $\text{CaCO}_3$
- Πολύ Σκληρά νερά = > 300 mg/l  $\text{CaCO}_3$





# Δείκτες κορεσμού

- Όταν το νερό κινείται σε ανθρακικά ή γυψούχα πετρώματα τα διαλύει μέχρι ότου κορεσθεί σε ασβεστίτη και δολομίτη ή σε γύψο αντίστοιχα. Η γνώση του βαθμού κορεσμού του νερού στα παραπάνω ορυκτά είναι πολύ χρήσιμη γιατί εκτός του ότι είναι ένας δείκτης του χρόνου επαφής του νερού με τα ορυκτά αυτά, έχει επίσης μεγάλη σημασία για την ποσοτική εκτίμηση της ικανότητας του να διαβρώνει ή να αποθέτει άλατα, κύρια  $\text{CaCO}_3$ .
- Το υπόγειο νερό είναι σε ισορροπία μ' ένα ορυκτό εάν ο δείκτης κορεσμού είναι ίσος με μηδέν, ακόρεστο εάν ο δείκτης είναι αρνητικός και υπέρκορο εάν είναι θετικός.



# Δείκτες κορεσμού (συνέχεια)

- Δείκτης κορεσμού ασβεστίτη

$$SI_c = \log \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_c}$$

- Δείκτης κορεσμού δολομίτη

$$SI_d = \log \frac{(Ca^{2+})(Mg^{2+})(CO_3^{2-})}{K_d}$$



## Έλεγχος αναλύσεων – συμπλήρωση ελλিপών στοιχείων

- Τα δείγματα του υπόγειου νερού είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Αυτό οφείλεται στην εξουδετέρωση των θετικών φορτίων, των θετικών ιόντων, από τα αρνητικά φορτία, των αρνητικών ιόντων.
- Έτσι το συνολικό θετικό φορτίο που λαμβάνεται από το άθροισμα των ισοδυνάμων των κατιόντων θα είναι ίσο με το συνολικό αρνητικό φορτίο που λαμβάνεται από το άθροισμα των ισοδυνάμων των ανιόντων.



# Σφάλμα ισοζυγίου

$$\text{Σφάλμα Ισοζυγίου} = \left\{ \frac{\sum \text{κατιόντων} - \sum \text{ανιόντων}}{(\sum \text{κατιόντων} + \sum \text{ανιόντων})} \right\} \times 100$$



# Βιβλιογραφία

- Εισαγωγή στην Υδροχημεία , Ν. Λαμπράκης, Πάτρα, 2010



# Τέλος Ενότητας

Μετρήσεις και υπολογισμοί φυσικοχημικών-  
υδροχημικών παραμέτρων

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.





# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών,  
Ζαγγανά Ελένη. «Υδροχημεία, Μετρήσεις και υπολογισμοί  
φυσικοχημικών- υδροχημικών παραμέτρων». Έκδοση: 1.0.  
Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/GEO360/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

**Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 1: η εικόνα αποτελεί μέρος του αρχείου της  
Ε. Ζαγγανά

