

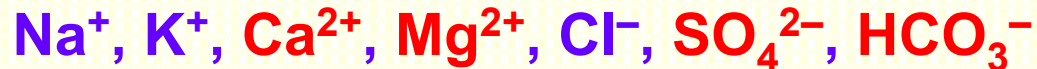
Σκληρότητα νερού

Μόνιμη και παροδική σκληρότητα

Τι περιέχει το νερό της βροχής;

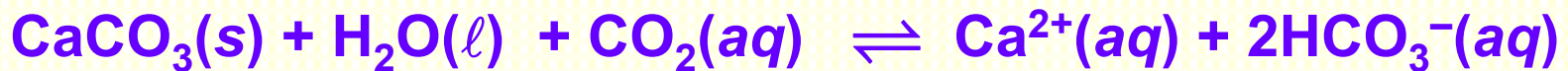
Ποιο είναι συνήθως το pH του βρόχινου νερού; Γιατί;

Τι περιέχει το νερό του εδάφους;



Πότε το νερό χαρακτηρίζεται ως σκληρό;

Προέλευση των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} και HCO_3^- (διάλυση ασβεστολίθου και δολομίτη) :



Ποια σκληρότητα ονομάζουμε παροδική;



M = Ca, Mg

Σταλακτίτες και σταλαγμίτες Ένα θαύμα της φύσης



Ασβεστολιθικό σπήλαιο

Τέτοια σπήλαια σχηματίζονται από τη δράση όξινου υπόγειου νερού πάνω σε ασβεστολιθικά πετρώματα. Οι παγόμορφοι κρυσταλλικοί σχηματισμοί (σταλακτίτες και σταλαγμίτες) μέσα στα σπήλαια δημιουργούνται από την επανακαθίζηση ανθρακικού ασβεστίου, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα του διαλύματος διαφεύγει στον περιβάλλοντα αέρα.



Αρχή Le Chatelier !!!

Σκληρότητα νερού

Ποια σκληρότητα ονομάζουμε **μόνιμη**; πού οφείλεται αυτή;



Τι είναι η **ολική σκληρότητα** του νερού;

Ποιες είναι οι κλίμακες σκληρότητας;

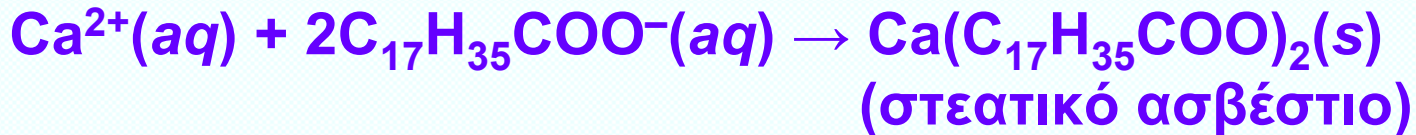
1 γερμανικός βαθμός σκληρότητας = 1 mg CaO/100 mL νερού

1 γαλλικός βαθμός σκληρότητας = 1 mg CaCO₃ /100 mL νερού

1 αμερικανικός βαθμός σκληρότητας =

1 mg CaCO₃/1000 mL νερού (ppm CaCO₃)

Γιατί το σκληρό νερό είναι ακατάλληλο για πλύσιμο με σαπούνι;



Τι είναι ο λεβητόλιθος;



Αποσκλήρυνση του νερού

Μερική αποσκλήρυνση

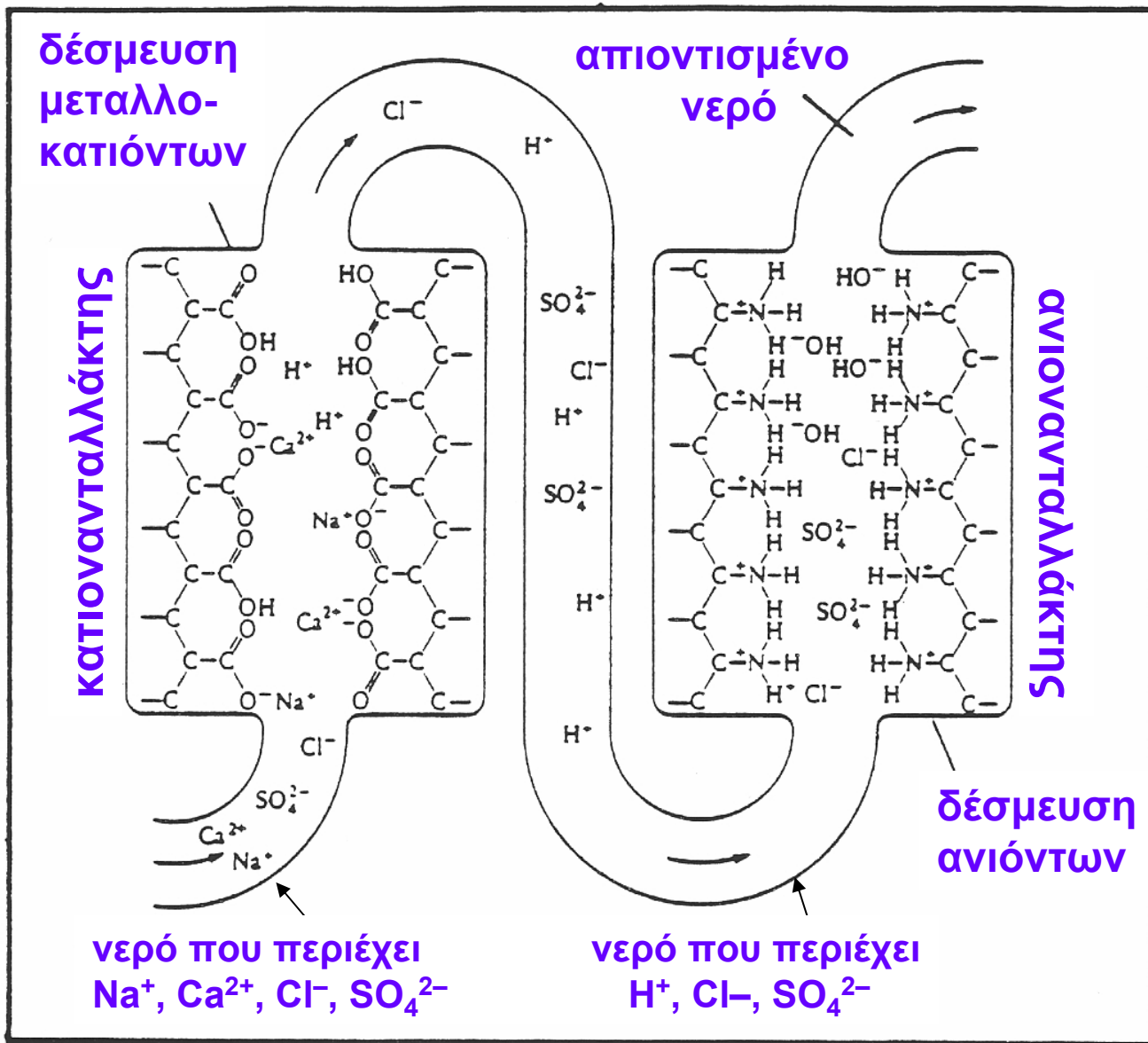
- Βρασμός
- Προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και Na_2CO_3 (σόδα) \Rightarrow καθίζηση $\text{MCO}_3(\text{s})$
- Ζεόλιθοι (αργιλιοπυριτικά άλατα νατρίου)



Φυσικός ζεόλιθος

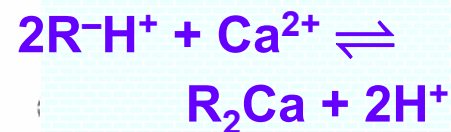
Τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 συνδέονται μεταξύ τους κατά τρόπο που σχηματίζονται σήραγγες. Από αυτές μπορούν να διέλθουν μόνο μικρά μόρια (δράση ως **μοριακά κόσκινα**). Περνώντας το σκληρό νερό, τα ιόντα Na^+ του ζεόλιθου αντικαθίστανται από ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} . **Αναγέννηση** ζεόλιθου με κορεσμένο διάλυμα NaCl .

Παρασκευή απιοντισμένου νερού με τη βοήθεια ιονανταλλακτικών ρητινών



Συνθετικές ρητίνες:

Με όξινες ομάδες = **κατιονανταλλάκτες**
 Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+} \Rightarrow \text{H}^+$



Με βασικές ομάδες = **ανιονανταλλάκτες**
 Cl^- , $\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{OH}^-$

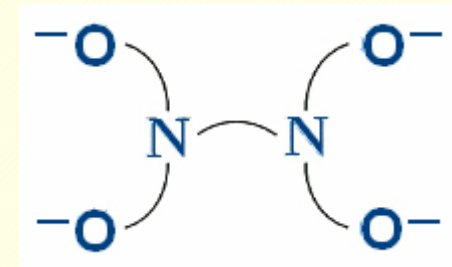
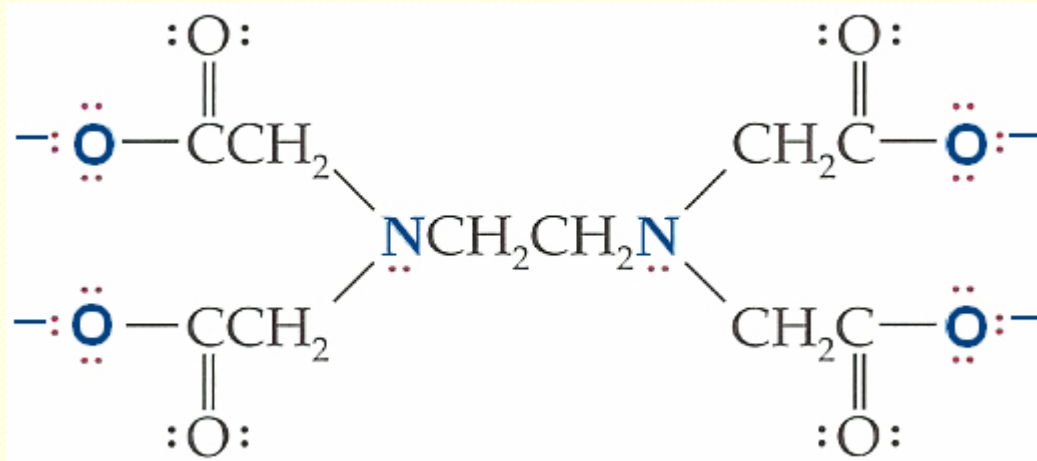


Στην έξοδο:



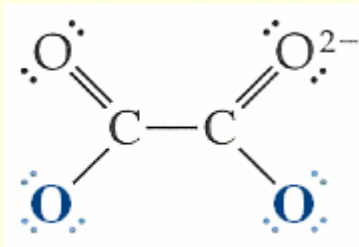
Συμπλοκομετρικός προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού

Συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις – Χημικά αντιδραστήρια

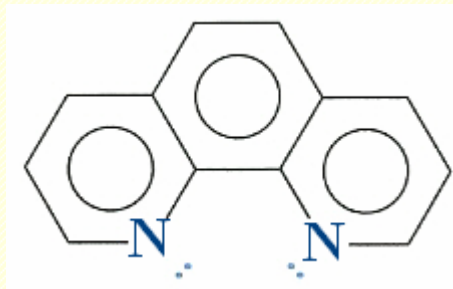


EDTA⁴⁻ συμβολικά

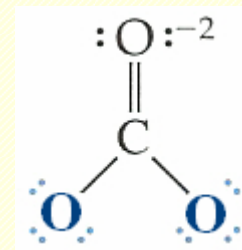
Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ανιόν, EDTA⁴⁻ (εξαδοντικός L)



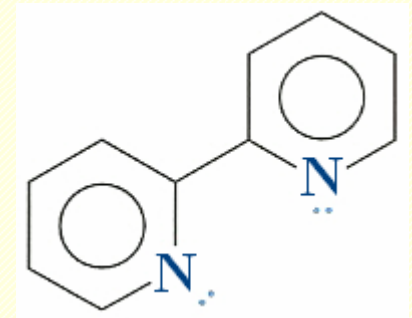
Οξαλικό ιόν



ο-Φαινανθρολίνη



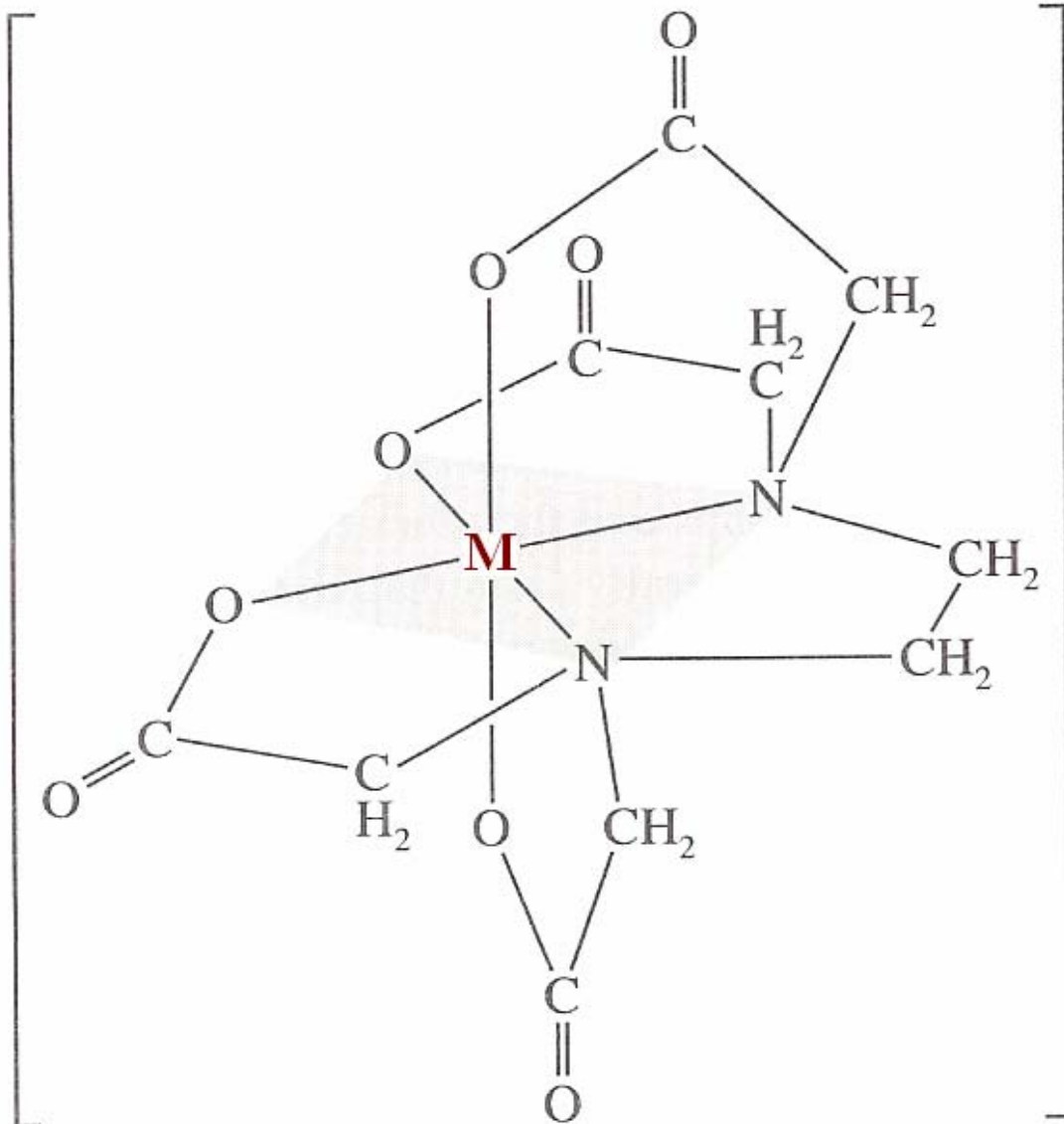
Ανθρακικό ιόν



Διπυριδίνη

Διδοντικοί υποκαταστάτες

Δομή χηλικού συμπλόκου μετάλλου – EDTA



EDTA ή H_4Y
 $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$

Ίοντα:

Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{-}

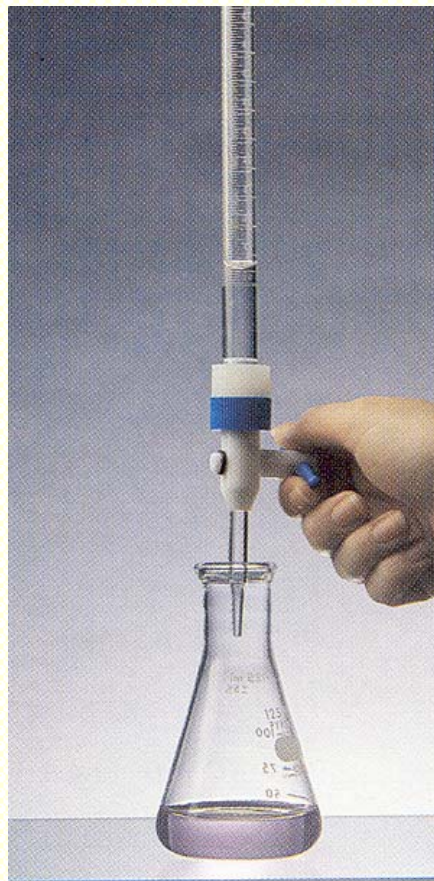
Σε αλκαλικό

περιβάλλον: Y^{4-} , HY^{3-}

Σύμπλοκα EDTA / M
1 : 1 ανεξάρτητα από
το φορτίο του M:



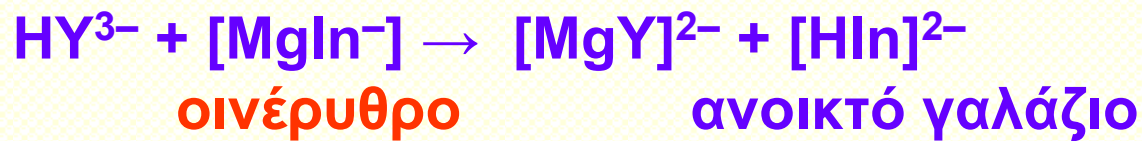
Ογκομέτρηση νερού (ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+}) με EDTA



Ογκομέτρηση σε
 $\text{pH} = 10$

Μεταλλικός δείκτης
Eriochrome Black T
(Erio T) H_3In

Σε $\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{HIn}^{2-}$
(ανοικτό
γαλάζιο)



Πείραμα 59: Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας του νερού

Όργανα: Προχοΐδα, σιφώνιο 50 mL, ευρύλαιμες κωνικές φιάλες 250 mL, ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL

Χημικά: Πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M, ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 10, διάλυμα δείκτη Erio T 0,5% m/V σε αιθανόλη

Πορεία:

1. Μεταφέρετε με σιφώνιο 50,0 mL νερού της βρύσης σε κωνική φιάλη και προσθέστε 2 mL ρ.δ. και 4-5 σταγόνες δείκτη.
2. Γεμίστε την προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα EDTA και ογκομετρήστε το δείγμα του νερού μέχρι αλλαγής του χρώματος από οινέρυθρο σε μπλε.
3. Ογκομετρήστε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο δύο ακόμη δείγματα νερού των 50,0 mL.
4. Υπολογίστε τη σκληρότητα του νερού σε γερμανικούς βαθμούς σκληρότητας και σε ppm CaCO_3 .

Πειραματικά αποτελέσματα

Πείραμα 59: Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας του νερού



$$\text{moles EDTA} = \text{moles Ca}^{2+} \Rightarrow M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$M_1 = 0,0100 \text{ M}, \quad V_1 = 18,0 \text{ mL}, \quad M_2 = ; \quad V_2 = 50,0 \text{ mL}$$

$$M_2 = \frac{V_1 M_1}{V_2} = \frac{0,018 \text{ L} \times 0,0100 \text{ mol/L}}{0,050 \text{ L}} = 0,0036 \text{ mol/L}$$

$$1 \text{ mol CaCO}_3 = 100 \text{ g CaCO}_3 \Rightarrow$$

$$0,0036 \text{ mol /L CaCO}_3 = 0,036 \text{ g CaCO}_3 / 1000 \text{ mL νερού}$$

$$= 360 \text{ mg CaCO}_3 / 1000 \text{ mL} = 360 \text{ αμερικανικοί βαθμοί}$$

$$= 36 \text{ mg CaCO}_3 / 100 \text{ mL} = \mathbf{36 \text{ γαλλικοί βαθμοί}}$$

$$\text{CaO/CaCO}_3 = 56/100 \Rightarrow 36 \times 56/100 = \mathbf{20 \text{ γερμανικοί βαθμοί}}^{10}$$

Άσκηση 1

Το νερό, ανάλογα με τη σκληρότητά του, χαρακτηρίζεται ως μαλακό, μέτρια σκληρό κ.λπ. Συγκεκριμένα, με βάση τη γερμανική κλίμακα σκληρότητας (dH) ισχύει:

Νερό μαλακό: $dH < 7^\circ$, νερό μέτρια σκληρό: $dH = 7 - 14^\circ$

Νερό σκληρό: $dH = 14 - 21^\circ$, νερό πολύ σκληρό: $dH > 21^\circ$

Σε ποια κατηγορία ανήκει το νερό που εξετάσατε (Πείραμα 59);

Για 50 mL νερού ξοδεύονται περίπου 20 mL EDTA 0,01 M.

Άρα, για τα 100 mL νερού απαιτούνται 40 mL EDTA.

1 mL EDTA 0,01 M περιέχει 0,01 mmol EDTA που αντιδρά με 0,01 mmol CaO (= $0,01 \times 56 \text{ mg CaO} = 0,56 \text{ mg CaO}$) / 100 mL νερού \Rightarrow

1 mL EDTA 0,01 M αντιστοιχεί σε 0,56 dH

\Rightarrow 40 mL EDTA αντιστοιχούν σε $40 \times 0,56 = 22,4 \text{ dH}$

\Rightarrow πολύ σκληρό νερό

Άσκηση 2

- (α) Ποια σύμπλοκα ιόντα του Ca^{2+} και Mg^{2+} υπάρχουν συνολικά στο ογκομετρούμενο δείγμα νερού πριν από το τελικό σημείο;
- (β) Κατατάξετε αυτά τα σύμπλοκα ιόντα κατά σειρά ελαττούμενης σταθερότητας.



Άσκηση 3

Εάν ένα δείγμα νερού περιέχει μόνο ιόντα Ca^{2+} , ή γενικά η συγκέντρωση των ιόντων Mg^{2+} είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με εκείνη των ιόντων Ca^{2+} , ο προσδιορισμός της σκληρότητας δεν μπορεί να γίνει κάτω από τις συνθήκες του Πειράματος 59. Γιατί; Ποια τροποποίηση της μεθόδου είναι αναγκαία;

Σταθερές σχηματισμού: $K[\text{CaIn}]^- = 6,2 \times 10^3 < K[\text{MgIn}]^- = 2,2 \times 10^5$

Το $6,2 \times 10^3$ μικρή σχετικά τιμή \Rightarrow η χρωματική αλλαγή γίνεται αργά και πριν από το Ι.Σ.

Τροποποίηση

Προστίθεται μικρή ποσότητα ιόντων Mg^{2+} (π.χ. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), οπότε η χρωματική αλλαγή γίνεται απότομα (ποσότητα EDTA, ισοδύναμη προς το προστιθέμενο μαγνήσιο, αφαιρείται από το συνολικά καταναλωθέν EDTA).

Άσκηση 4

Γιατί η ογκομέτρηση (Πείραμα 59) γίνεται σε $\text{pH} = 10$;



Σε $\text{pH} < 10$ δεν παρατηρείται σαφής αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο, διότι ο δείκτης υπάρχει και υπό την ερυθρά μορφή H_2In^{-}

(το ποσοστό σε H_2In^{-} αυξάνεται, καθώς το pH ελαττώνεται).

Άσκηση 5

Γιατί τα διαλύματα EDTA πρέπει να φυλάγονται σε φιάλες από πολυαιθυλένιο και όχι από γυαλί;

Για αποφυγή μολύνσεως, επειδή το EDTA προσβάλλει το γυαλί.

Άσκηση 6

- (α) Ποια είναι τα κύρια συστατικά του σκληρού νερού;
- (β) Ποια είναι η διαφορά μεταξύ παροδικής και μόνιμης σκληρότητας;
- (γ) Γιατί το σαπούνι δεν αφρίζει με πολύ σκληρό νερό;
- (δ) Περιγράψτε την αρχή λειτουργίας μιας ιοντοανταλλακτικής ρητίνης.

Βλ. σελίδα 250-253

Άσκηση 7

Ένα δείγμα 100,0 mL σκληρού νερού περνά από στήλη κατιονανταλλακτικής ρητίνης του γενικού τύπου H_2R . Το εξερχόμενο από τη στήλη νερό απαιτεί για την ογκομέτρησή του 15,17 mL NaOH(aq) 0,0265 M. Ποια είναι η σκληρότητα του νερού σε γερμανικούς βαθμούς;



$$\begin{aligned} \text{mmol } H^+ &= \text{mmol NaOH} \\ &= (15,17 \text{ mL NaOH})(0,0265 \text{ mmol OH}^-) / \text{mL NaOH} \\ &= 0,402 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$(1) \Rightarrow \text{mmol Ca}^{2+} = (0,402 \text{ mmol H}^+) / 2 = 0,201$$

$$(0,201 \text{ mmol Ca}^{2+})(56,08 \text{ mg CaO} / \text{mmol Ca}^{2+}) = 11,27 \text{ mg CaO}$$

$$\Rightarrow 11,27 \text{ dH}$$

Άσκηση 8

Το νερό μιας λίμνης περιέχει $1,5 \times 10^{-3} \text{ g / L CaSO}_4$. Πόσα kg Na_2CO_3 απαιτούνται για την αποσκλήρυνση 1000 m^3 νερού;



136,1 g

106,0 g

Για τα $1,5 \times 10^{-3} \text{ g / L CaSO}_4$ απαιτούνται

$$\frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 (1,5 \times 10^{-3}) \text{ g CaSO}_4/\text{L}}{136,1 \text{ g CaSO}_4} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$$

$$\Rightarrow [(1,2 \times 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3) / \text{L}] \times 10^6 \text{ L} = 1,2 \times 10^3 \text{ g} = 1,2 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3$$