

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΘΕΩΡΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ 7^η ΑΣΚΗΣΗ
ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ –
Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας του νερού

Ημερομηνία: 06-12-2011

Στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις (βλ. σελ.. 50-54, Σημειώσεις Ε. Δηλαβεράκη, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωργικής Χημείας», -δόθηκαν φωτοτυπίες) χρησιμοποιούνται ορισμένα αμινοπολυκαρβοξυλικά οξέα ως υποκαταστάτες ή άλατά τους με διάφορα μέταλλα (βλ. σελ.. 50, Σημειώσεις Ε. Δηλαβεράκη, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωργικής Χημείας», - δόθηκαν φωτοτυπίες). Ευρύτατη χρήση βρίσκει το αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικό οξύ ή άλας Na αυτού, το γνωστό με το συντομογραφικό όνομα **EDTA** (Ethylene Diamino-TetraAcetic acid).

Το EDTA σχηματίζει με πολλά μέταλλα, σύμπλοκες ενώσεις ευδιάλυτες και πολύ σταθερές (ή αλλιώς ενώσεις συναρμογής, δηλ. μεγαλομόρια με κεντρικό άτομο κάποιο μέταλλο που συναρμόζεται ("δένει") κυκλικά με διάφορες ενώσεις – υποκαταστάτες). Για την αναγνώριση του ισοδύναμου σημείου (βλ. σελ.. 48, Σημειώσεις Ε. Δηλαβεράκη, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωργικής Χημείας», - δόθηκαν φωτοτυπίες), χρησιμοποιείται ειδική κατηγορία δεικτών, οι οποίοι ονομάζονται μεταλλοχρωμικοί. Ένας τέτοιος δείκτης που βρίσκει μεγάλη εφαρμογή είναι το **Eriochrom Black T (EBT)**. Ο δείκτης αυτός δίνει με ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} (ιόντα που κατά κόρον κυριαρχούν στο νερό) ευδιάλυτες σύμπλοκες ενώσεις κόκκινου χρώματος.

Για την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν κατά την ογκομέτρηση με EDTA, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχετική σειρά σταθερότητας των συμπλόκων που είναι:



Εάν εφαρμόσουμε τη συμπλοκομετρική ογκομέτρηση στη μέτρηση της σκληρότητας του νερού, σε γενικές γραμμές η αρχή λειτουργίας της ογκομέτρησης είναι: αρχικά μέρος των ιόντων Mg^{2+} και Ca^{2+} του νερού συμπλέκονται με τον δείκτη. Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με EDTA αντιδρά αρχικά η ποσότητα των ελεύθερων ιόντων Ca^{2+} και αμέσως μετά τα ιόντα Mg^{2+} (γιατί?). Στο ισοδύναμο σημείο η τελευταία ποσότητα ιόντων Ca^{2+} ή Mg^{2+} που βρίσκεται δεσμευμένη με τον δείκτη,

αντιδρά με EDTA, ελευθερώνοντας τον δείκτη που έχει μπλε χρώμα, οπότε το διάλυμα εμφανίζεται χρώματος μπλε.

Εφαρμογή της συμπλοκομετρίας στη μέτρηση της σκληρότητας του νερού:

Ως σκληρό ορίζεται το νερό εκείνο που περιέχει διαλυμένα άλατα, κυρίως Ca και Mg. Ανάλογα με τη φύση των αλάτων αυτών, η σκληρότητα διακρίνεται σε παροδική και μόνιμη.

Η **παροδική σκληρότητα** οφείλεται στην παρουσία όξινων ανθρακικών αλάτων του Ca και Mg, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Με παρατεταμένο βρασμό ποσότητας νερού, η παροδική σκληρότητα μπορεί να απαλειφθεί λόγω της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα:



Η σχηματιζόμενη κρούστα αλάτων σε λέβητες παραγωγής ατμού οφείλεται στην παραπάνω αντίδραση αφού παράγεται αδιάλυτο CaCO_3 και MgCO_3 .

Η **μόνιμη σκληρότητα** οφείλεται στην παρουσία ευδιάλυτων αλάτων του Ca και Mg (κυρίως θεικών αλάτων, αλλά και σε μικρότερο βαθμό χλωριούχων, νιτρικών ,κ.τ.λ.) που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με βρασμό.

Το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας ονομάζεται **ολική σκληρότητα του νερού**.

Η σκληρότητα εκφράζεται συνήθως σε γερμανικούς βαθμούς, αμερικάνικους, γαλλικούς, κ.α.:

1 Γερμανικός βαθμός, $1^\circ\text{d} = 1\text{mg CaO} / 100\text{ml H}_2\text{O}$

1 Γαλλικός βαθμός, $1^\circ\text{f} = 1\text{mg CaCO}_3 / 100\text{ml H}_2\text{O}$

1 Αμερικάνικος βαθμός, $1 \text{ ppm} = 1\text{mg CaCO}_3 / 1000\text{ml H}_2\text{O}$

Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας του νερού εμπειρικά, μπορεί να γίνει με βάση την παρακάτω κλίμακα τιμών σκληρότητας σε Γερμανικούς βαθμούς:

0-4	$^\circ\text{d}$	πολύ μαλακό
4-8	$^\circ\text{d}$	μαλακό
8-18	$^\circ\text{d}$	μέτρια σκληρό
18-30	$^\circ\text{d}$	σκληρό
>30	$^\circ\text{d}$	πολύ σκληρό

Πορεία πειραματικής εργασίας προσδιορισμού της ολικής σκληρότητας του νερού:

Σε κωνική φιάλη των 250 ml φέρονται 100 ml εξεταζόμενου νερού με ογκομετρικό κύλινδρο, μετρημένα με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Προστίθενται με ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml, 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος pH 10 και 2-4 σταγόνες δείκτη EBT. Το νερό τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα EDTA 0.01M. Η χρωματική μεταβολή είναι από κόκκινο του κρασιού σε καθαρό μπλε. Το πείραμα επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές και λαμβάνεται ο μέσος όρος της κατανάλωσης. Η ολική σκληρότητα για 100 ml νερού βρίσκεται από τον τύπο:

$$(\text{ολική σκληρότητα} / ^\circ\text{d}) = M_{\text{EDTA}} * V_{\text{EDTA}} * 56$$