

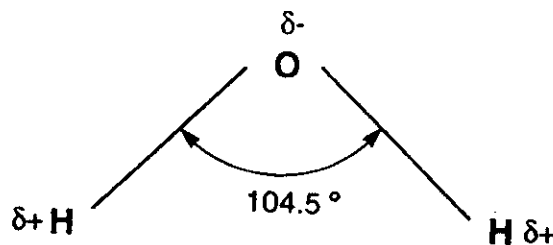
บทที่ 5

เคมีของน้ำในธรรมชาติ

น้ำครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดในโลกนี้ 71 % โดยพบว่า 97 % ของน้ำทั้งหมดให้โลกนี้เป็นน้ำในมหาสมุทร ที่เหลือประมาณ 3 % จะเป็นพวกแม่น้ำ ทะเลสาบ และอื่น ๆ การศึกษาเกี่ยวกับเคมีของน้ำในปัจจุบันได้แบ่งเป็นสองสาขา คือ น้ำจืด (Limnology) และน้ำทะเล (Oceanography)

5.1 สมบัติทางฟิสิกส์เคมีของน้ำ (Physical Chemical Properties of Water)

น้ำมีโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญคือเป็น โมเลกุลของ H_2O ที่เป็นรูปร่าง (planar) โดยทำมุมเป็น 104.5° ระหว่างพันธะ O-H ดังในรูป 5.1



รูปที่ 5.1 ไดอะแกรมแสดงโมเลกุลของน้ำ

พบว่าพันธะ O-H จะมีขั้วและมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) โดยจะแสดงประจุบวกที่อะตอมของไฮโดรเจน เนื่องจากค่าสภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity) ของออกซิเจนเท่ากับ 3.5 และ 2.1 ตามลำดับ ค่าสภาพมีขั้วของน้ำ (polarity) รวมจะมีค่าเท่ากับ 1.84 เดบายต์ ทำให้น้ำมีสมบัติที่สำคัญพอสรุปได้ดังนี้

CM 482

199

CM 482

199

เท่ากับ 3.5 และ 2.1 ตามลำดับ ค่าสภาพมีขั้วของน้ำ (polarity) รวมจะมีค่าเท่ากับ 1.84 เดบายต์ ทำให้น้ำมีสมบัติที่สำคัญพอสรุปได้ดังนี้

1. มีค่าจุดเดือดและความดันไอที่สูงกว่าโมเลกุลอื่นๆ ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน ทำให้ส่วนใหญ่อยู่ในสภาพที่เป็นของเหลว
2. มีสมบัติพิเศษในการเป็นน้ำแข็ง กล่าวคือ ในสภาพเป็นน้ำแข็งจะมีความหนาแน่นมากที่สุดที่ 4 °C ทำให้น้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 °C สามารถลอยขึ้นบนผิวน้ำได้ และมีชั้นน้ำที่ไม่กลายเป็นน้ำแข็งอยู่ด้านล่างที่สิ่งมีชีวิตในน้ำจะสามารถอาศัยอยู่ได้เมื่ออยู่ในช่วงฤดูหนาว
3. เป็นตัวทำละลายที่ดีมีผลทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายสารอาหารและพืคพาพวกของเสีย อีกทั้งยังเป็นตัวกลางที่ช่วยพาสารอาหารให้เคลื่อนย้ายในระบบของสิ่งมีชีวิต
4. มีค่าความร้อนจำเพาะที่สูงกว่าของเหลวอื่นยกเว้นแอมโมเนีย และมีค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สูงกว่าสารอื่นๆ ทำให้เป็นกลไกทางธรรมชาติที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิของโลกและอวัยวะภายในสิ่งมีชีวิต กล่าวคือ สามารถที่จะเก็บพลังงานสูงและเปลี่ยนพลังงานได้ช้า
5. สมบัติที่ยอมให้แสงที่มองด้วยตาเปล่าและอัลตราไวโอเลตช่วงความยาวคลื่นสูงส่องผ่านได้ จึงทำให้สิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำเกิดกระบวนการสังเคราะห์แสงได้

5.2 ประเภทของน้ำ

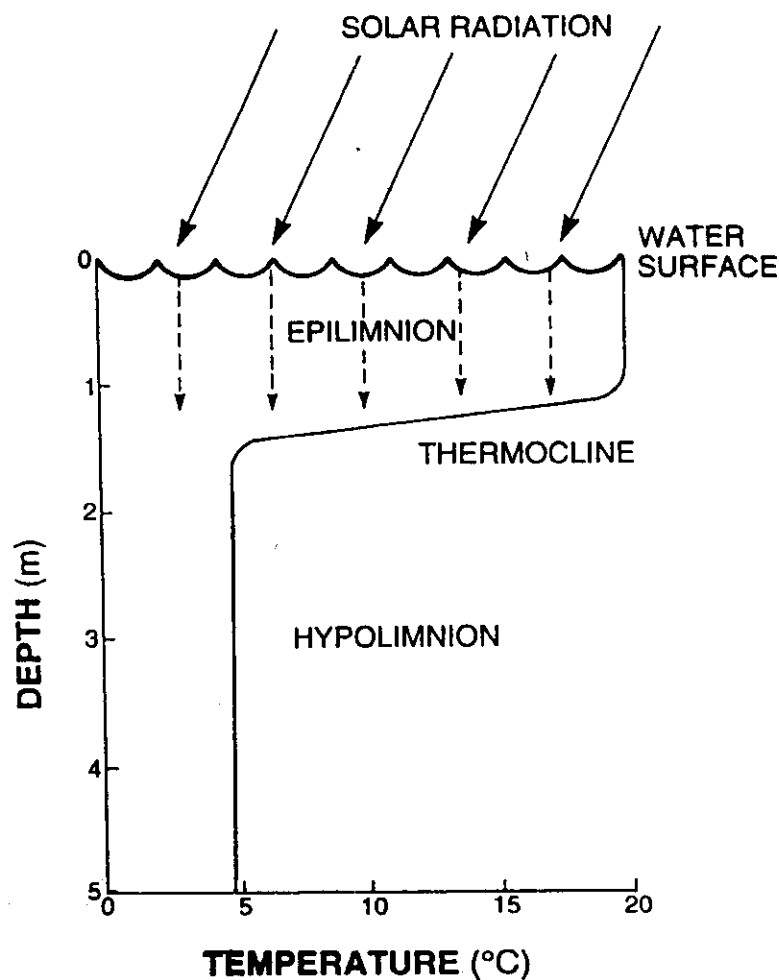
น้ำที่มนุษย์นำมาใช้ประโยชน์อยู่ทุกวันนี้ได้แก่ น้ำใต้ดิน (Ground water) และน้ำบนผิวดิน (surface water) ซึ่งได้แก่ แม่น้ำ ทะเลสาบ และแหล่งน้ำอื่นๆ เช่น ทะเลสาบ สำหรับน้ำในทะเลสาบอาจแบ่งได้ตามชนิดของสารอาหารที่มีอยู่ได้ดังนี้

1. Oligotrophic lakes เป็นทะเลสาบลึก น้ำมักจะใสเนื่องจากมีสารอาหาร (nutrient) และสิ่งมีชีวิตอาศัยอยู่น้อย
2. Eutrophic lakes เป็นทะเลสาบน้ำนิ่ง น้ำมักจะขุ่นเนื่องจากมีสารอาหารมาก จึงมีสิ่งมีชีวิตอันได้แก่ สาหร่ายและพืชน้ำขนาดใหญ่
3. Dystrophic lakes เป็นทะเลสาบน้ำตื้น มีพืชอาศัยอยู่และมักจะมีสีเมื่ออยู่ในภาวะพีเอชต่ำ

คำถามท้ายบท

1. คำนวณหาอัตราส่วน ω ที่สมดุลของ NH_4^+ ต่อ NO_3^- ω พิเศษของน้ำเท่ากับ 7 ในสถานะต่อไปนี้ (a) น้ำที่มีออกซิเจนละลายอยู่และมีค่า pE เท่ากับ +11 (b) น้ำที่สถานะไร้ออกซิเจนซึ่งมีค่า pE = -3
2. จากตารางค่าคงที่กฎของเฮนริ่งคำนวณหาว่าความเข้มข้นของไนโตรเจนในอากาศที่ละลายในน้ำบริสุทธิ์ที่ 25 °C หน่วยพีพีเอ็ม
3. คำนวณค่าความกระด้างของน้ำตัวอย่าง 500 มิลลิลิตรซึ่งพบว่ามี 0.0040 กรัม Ca^{2+} และ 0.0012 กรัมของ Mg^{2+} (0.0003 M)
4. แหล่งของไอออนคาร์บอเนตในธรรมชาติคืออะไร และชื่อของน้ำที่ถูกปล่อยจากแหล่งนี้คืออะไร
5. HCO_3^- สามารถมีผลทำให้น้ำในธรรมชาติมีความเป็นกรดหรือเบสได้อย่างไร
6. HCO_3^- มีสมบัติเหมือนเป็นกรดหรือเบสในน้ำได้ จงเขียนปฏิกิริยาของทั้งสองกระบวนการนี้
7. ค่า pE บอกสภาพของน้ำที่เป็น oxidation หรือ reduction ได้อย่างไร
8. จงคำนวณค่า pE ของปฏิกิริยา reduction NO_3^- ดังสมการ
$$\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$$
 โดยกำหนดให้ค่า pE° ของสมการนี้เท่ากับ +0.836
9. จงแสดงให้เห็นว่าเหตุใดในน้ำที่มีสภาพเป็น anaerobic จึงมี Fe^{2+} มากกว่า Fe^{3+} โดยใช้ค่า pE เป็นตัวกำหนด
10. จุลินทรีย์สำคัญที่เกี่ยวข้องกับระบบการบำบัดน้ำเสียได้แก่อะไรบ้าง

น้ำอาจแบ่งได้ 3 ชั้น โดยอาศัยความสัมพันธ์ของอุณหภูมิ (Thermal stratification) ดังแสดงในรูป



รูปที่ 5.2 การแบ่งชั้นน้ำตามอุณหภูมิ

ในแต่ละชั้นมีลักษณะสำคัญดังนี้

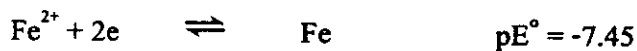
1. อีพิลิมเนียน(Epilimnion) เป็นชั้นที่มีอุณหภูมิสูงสุดเนื่องจากมีโอกาสดูดแสงแดดมากที่สุด และมีความหนาแน่นต่ำกว่าชั้นอื่น เป็นชั้นที่มีสาหร่ายเจริญเติบโตมากมายเนื่องจากได้รับแสงแดด สารเคมีที่อยู่ในชั้นนี้จะอยู่ในรูปออกซิไดซ์ เป็นชั้นที่มีออกซิเจนละลายได้สูงสุด

ในระบบนี้ไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอนแอคทีวิตีสูง (อยู่ในตัวกลางที่มีกรดเป็นตัวรีดิวซ์) Fe^{2+} จะมีมากที่สุด (ในน้ำธรรมชาติการละลายของ Fe^{2+} จะน้อยมากเนื่องจากการตกตะกอนของ FeS หรือ $FeCO_3$) ในน้ำใต้ดินนั้นมักจะพบว่ามี Fe^{2+} ภายใต้ง่อนไขดังกล่าวนี้ ในตัวกลางที่มีกรดเป็นตัวออกซิไดส์จะพบ Fe^{3+} มากกว่าตัวกลางที่มีกรดเป็นตัวออกซิไดส์ โดยต้องมีค่าความเป็นกรดต่ำกว่าจะพบตะกอนของ $Fe(OH)_3$ และในตัวกลางที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีไฮโดรเจนไอออนต่ำหรือมีไฮโดรเจนอิเล็กตรอนสูง สารที่เสถียรของเหล็กคือ $Fe(OH)_2$

ในระบบน้ำธรรมชาติซึ่งมีค่า pH 5-9 จะพบว่าสปีชีส์ของเหล็กที่มีมาก $Fe(OH)_3$ หรือ Fe^{2+}

และในแหล่งน้ำที่เป็น anaerobic ซึ่งมีค่า pE ต่ำพบว่าจะมี Fe^{2+} อยู่มากและ เมื่อน้ำนั้นสัมผัสกับอากาศจะทำให้ pE มีค่าสูงขึ้นและเกิดตะกอนของ $Fe(OH)_3$ ได้

จากครึ่งปฏิกิริยา



จาก The Nernst equation ที่ให้ความสัมพันธ์ที่เป็นฟังก์ชันกับ $[Fe^{2+}]$ ดังนี้

$$pE = -7.45 + \frac{1}{2} \log [Fe^{2+}]$$

สำหรับโลหะเหล็กที่อยู่ในสมดุลกับ Fe^{2+} เข้มข้น $1.00 \times 10^{-3} M$ ค่า pE จะหาได้จาก

$$pE = -7.45 + \frac{1}{2} \log 1.00 \times 10^{-3} = -9.95$$

พิจารณาจากรูป 5.13 แสดงให้เห็นว่าค่า pE สำหรับธาตุเหล็กที่สมดุลกับ Fe^{2+} มีค่าเป็นลบซึ่งจะอยู่ต่ำกว่าจุดต่ำสุดของรีดิวซ์ในน้ำ โดยโลหะเหล็กนั้นเมื่ออยู่ในน้ำจะไม่เสถียร โดยจะมีแนวโน้มในการเกิดสนิม (corrosion) ตลอดเวลา

2. เทอร์โมไคลน์ (Thermocline) เป็นชั้นที่น้ำมีอุณหภูมิและความหนาแน่นที่แตกต่างกัน

3. ไฮโปลิมนเนียม (Hypolimnion) เป็นชั้นที่น้ำมีอุณหภูมิต่ำสุดและมีความหนาแน่นสูงสุด มีปริมาณออกซิเจนละลายอยู่น้อยมาก สารเคมีจะอยู่ในรูปรีดิคซ์

5.3 การละลายของแก๊สในน้ำ

แก๊สจากอากาศ เช่น ออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ฯลฯ สามารถละลายในน้ำได้และส่งผลกระทบต่อสารเคมีและสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำ แก๊สเหล่านี้มีค่าความสามารถในการละลายมากน้อยที่ต่างกันดังแสดงในตารางที่ 5.1

แก๊ส	Aqueous solubility (mg L ⁻¹)	Henry' s law constant,H (atm mole L ⁻¹)
O ₂	8.11	773
CO ₂	0.55	29
N ₂	13.4	1610
CH ₄	24	746

วิธีการในการคำนวณและศึกษาพฤติกรรมทางสิ่งแวดล้อมของแก๊สที่ละลายลงในน้ำ จะทำได้โดยอาศัยความสัมพันธ์จากค่าคงที่ของกฎของเฮนรี (Henry' s law constant) ดังนี้

$$H = P/C_w$$

P = ค่าความดันย่อยของสารในบรรยากาศที่อยู่เหนือน้ำ

C_w = ความเข้มข้นของสารที่ละลายในน้ำ

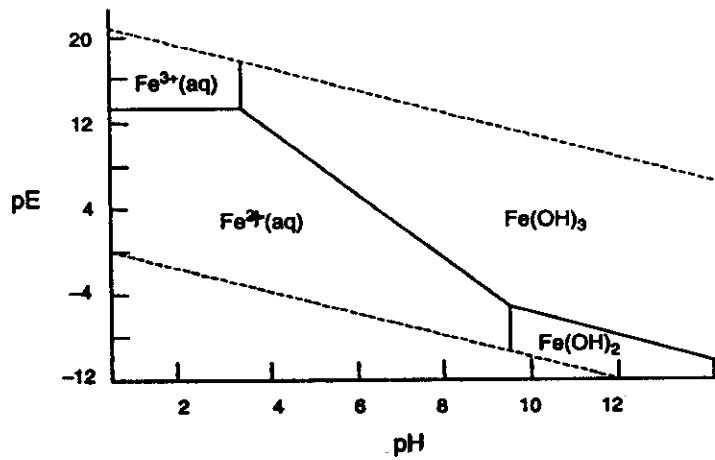
H = ค่าคงที่ของแก๊สในบรรยากาศตามกฎของเฮนรี ดังแสดงในตารางที่ 5.1
(ยกเว้น CO₂ จะไม่คงที่เนื่องจากแตกตัวในน้ำ)

$$pE = 13.2 + \log \frac{9.1 \times 10^3}{8.0 \times 10^{12}} + \log [H^+]$$

$$pE = 4.3 - pH \dots\dots\dots(18)$$

สมการทั้งหมดต่อไปนี้ใช้หาความสัมพันธ์ใน pE / pH โคออร์เดเนตของรูปที่ 5.12 และ 5.13 ซึ่งสรุปได้ คือ

แนวเขตระหว่าง	O_2-H_2O	คำนวณจากสมการที่ 6
แนวเขตระหว่าง	H_2-H_2O	คำนวณจากสมการที่ 7
แนวเขตระหว่าง	$Fe^{3+}-Fe^{2+}$	คำนวณจากสมการที่ 10
แนวเขตระหว่าง	$Fe^{3+}-Fe(OH)_3$	คำนวณจากสมการที่ 12
แนวเขตระหว่าง	$Fe^{2+}-Fe(OH)_2$	คำนวณจากสมการที่ 14
แนวเขตระหว่าง	$Fe^{2+}-Fe(OH)_3$	คำนวณจากสมการที่ 16
และ แนวเขตระหว่าง	$Fe(OH)_2-Fe(OH)_3$	คำนวณจากสมการที่ 18



รูปที่ 5.13 โคออร์เดเนต pE/pH ของเหล็ก

ตัวอย่าง การคำนวณค่าความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำ โดยอาศัยกฎเฮนรี โดยกำหนดให้ความดันของแก๊สรวมในบรรยากาศเท่ากับ 1 บรรยากาศ อากาศแห้งมีออกซิเจนอยู่ 20.95 %

$$\begin{aligned} \text{ค่า } PO_2 \text{ (ที่ } 25^\circ \text{ C)} &= (\text{ความดันบรรยากาศ} - \text{ความดันไอน้ำที่ } 25^\circ \text{ C}) \times 20.29 \% \\ &= (1.00 - 0.03) \times 0.2095 \\ &= 0.0216 \text{ บรรยากาศ} \end{aligned}$$

จากกฎของเฮนรี $H = P/C_w$

$$\begin{aligned} \therefore C_w &= P/H \\ &= \frac{0.216 \text{ atm}}{773 \text{ atm mol}^{-1} \text{ L}^{-1}} \\ &= 2.79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\ &= 8.9 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 5.2 ซึ่งกำหนดความเข้มข้นของออกซิเจนที่ 25° C เท่ากับ 8.11 mg L^{-1} แล้วค่าใกล้เคียงกัน

ข้อสังเกตในเรื่องการละลายของแก๊สในน้ำ ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของแก๊สจะลดลง ดังแสดงในกรณีของการละลายของแก๊สออกซิเจนในตารางที่ 5.2

อุณหภูมิ ($^\circ \text{ C}$)	Oxygen (mg L^{-1})
0	14.16
5	12.06
10	10.92
15	9.76
20	8.84
25	8.11
30	7.53
35	7.04

ดังนั้น $pE = 13.2$ (ไม่ขึ้นกับ pH)(10)

ที่ค่า pE ที่มากกว่า 13.2 ถ้า pH เพิ่มขึ้นจากค่าที่ต่ำมากๆ ทำให้ Fe^{3+} ตกตะกอนเป็น $Fe(OH)_3$ ค่า pH ที่ทำให้เกิดตะกอนได้นั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในตัวอย่างนี้ถ้าเลือกตำแหน่งที่มีเหล็กละลายอยู่เข้มข้น $1.00 \times 10^{-5} M$ แทนค่าในสมการที่ 5

$$[H^+]^3 = \frac{[Fe^{3+}]}{K'_{sp}} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{9.1 \times 10^3} \dots\dots\dots(11)$$

$pH = 2.99$ (12)

นั่นคือ $pH 2.99$ Fe^{3+} ($1.00 \times 10^{-5} M$) จะเริ่มตกตะกอนเป็น $Fe(OH)_3$ และในทำนองเดียวกันแนวเขตระหว่าง Fe^{2+} และตะกอน $Fe(OH)_2$ จะคำนวณหาค่าที่

เอชที่เริ่มทำให้เกิดตะกอนได้โดยสมมติให้มี $[Fe^{2+}] = 1.00 \times 10^{-5} M$ ที่แนวเขตดังกล่าว

$$[H^+]^2 = \frac{[Fe^{2+}]}{K_{sp}} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{8.0 \times 10^{-12}} \text{ (จากสมการที่ 3)} \dots\dots\dots(13)$$

$pH = 8.95$ (14)

ตลอดแนวของช่วง $pE - pH$ นั้น Fe^{2+} จะมีมากที่สุดที่สภาวะสมดุลกับ $Fe(OH)_2$ โดยแนวเขตระหว่างสปีชีส์ทั้งสองนี้จะขึ้นกับค่า pE และ pH แทนค่าสมการที่ 5 ในสมการที่ 8 จะได้เป็น

$$pE = 13.2 + \log \frac{K'_{sp}[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \dots\dots\dots(15)$$

$$pE = 13.2 + \log 9.1 \times 10^3 - \log 1.00 \times 10^{-5} + 3 \times \log [H^+]$$

$pE = 22.2 - 3 pH$ (16)

แนวเขตระหว่าง $Fe(OH)_2$ และ $Fe(OH)_3$ จะขึ้นกับ pE และ pH แต่ไม่ขึ้นกับค่าของเหล็กทั้งหมดที่ละลายอยู่ที่สมมุติขึ้น แทนค่าสมการที่ 3 และ 5 ในสมการที่ 8

$$pE = 13.2 + \log \frac{K'_{sp}[H^+]^3}{K_{sp}[H^+]^2} \dots\dots\dots(17)$$

การคำนวณหาความเข้มข้น ณ อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะทำได้โดยอาศัยความสัมพันธ์
จากสมการ Clausius-Clapreyron

$$\log \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

โดยที่ c_1 และ c_2 คือความเข้มข้นของแก๊สในน้ำที่อุณหภูมิ T_1 และ T_2 (° K)

ΔH = ค่าเอนทาลปีของสารละลายหน่วย Cal/mol

R = ค่าคงที่ของแก๊ส = 1.987 Cal deg⁻¹ mol⁻¹

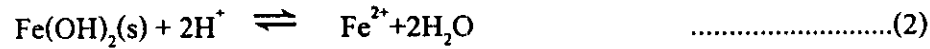
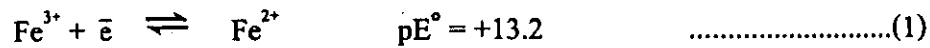
5.3.1 ออกซิเจน (Dissolved Oxygen)

ออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศ 20.95 % จะสามารถละลายลงสู่น้ำในรูปของสารละลายที่เรียกว่า Dissolved oxygen หรือ DO หรืออาจจะได้จากปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงของพืชที่มีสีเขียวในน้ำ เช่น สาหร่ายด้วย ออกซิเจนที่ละลายในน้ำนี้จะถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการย่อยสลายสารและการหายใจของพืชสีเขียวในน้ำ

จากการคำนวณค่าการละลายของออกซิเจนที่สภาวะ 20° C 1 บรรยากาศจะมีค่าเท่ากับ 8.11 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นค่าขีดจำกัดของน้ำที่จะละลายได้ในน้ำ กล่าวคือ ถ้ามีสารอินทรีย์จำนวน 8.11 มิลลิกรัมในน้ำ 1 ลิตร ก็จะทำให้ ออกซิเจนหมดไป ถ้าไม่มีการเติมออกซิเจนเข้าในน้ำ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าในสภาวะธรรมชาติจริงๆ แล้วพบว่ามีองค์ประกอบหลายอย่างที่ส่งผลต่อปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำดังสรุป ได้ดังนี้

1. อุณหภูมิของน้ำ ปริมาณความเข้มข้นของออกซิเจนในน้ำจะเป็นปฏิภาคผกผันกับอุณหภูมิของน้ำ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของแก๊สจะลดลง
2. ความดันของบรรยากาศ ปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำจะแปรผันตามความดันของบรรยากาศ กล่าวคือ ถ้าความดันบรรยากาศสูงขึ้น ออกซิเจนก็จะสามารถละลายในน้ำได้มากขึ้น

ตัวอย่างแผนผัง pE = - pH ของเหล็ก ซึ่งสมมติให้ความเข้มข้นสูงสุดของเหล็กในน้ำเป็น 1.0×10^{-5} M ที่สภาวะสมดุลจะเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้



$$K_{\text{sp}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 8.0 \times 10^{12} \quad \dots\dots\dots(3)$$



$$K'_{\text{sp}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = 9.1 \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(5)$$

(การเกิด Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)^+ และ FeCO_3 ไม่ได้เกี่ยวข้องกับข้อมูลสำหรับการคำนวณนี้)
ในการศึกษาแผนผัง pE = - pH นั้น จะต้องมีสิ่งอื่นที่นำมาพิจารณาด้วยสิ่งแรกคือ oxidizing และ reducing limits ของน้ำ โดยที่ pE ที่สูงสุด ค่า stability limit จะเขียนได้ดังสมการ

$$pE = 20.80 - pH \quad \dots\dots\dots(6)$$

และที่ pE ต่ำ ค่า limit จะเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$pE = -pH \quad \dots\dots\dots(7)$$

โครงสร้างแผนผังของ pE - pH นั้นจะต้องตกในช่วงที่อยู่ระหว่างค่าสมการที่ 6 และ 7

ตำแหน่ง pE ที่มีค่าสูงและค่า Fe^{3+} จะอยู่ในสมดุลกับ Fe^{2+} และในแนวเส้นระหว่างสปีชีส์ทั้งสองนี้จะคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$pE = 13.2 + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \text{ (เนื่องจากอยู่บนแนวเส้นเดียวกัน)} \quad \dots\dots\dots(9)$$

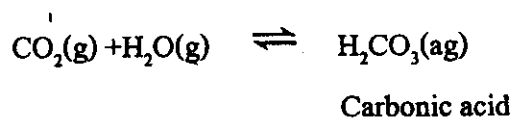
3. ความเข้มข้นของเกลือแร่ในน้ำ ออกซิเจนจะละลายได้น้อยลงถ้าน้ำมีความเข้มข้นของเกลือแร่มากขึ้น หรือปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำจะแปรผกผันกับความเข้มข้นของเกลือแร่ในน้ำ

4. ค่าพีเอชในแหล่งน้ำ ปริมาณออกซิเจนในน้ำจะแปรผันตามค่าพีเอชของแหล่งน้ำ

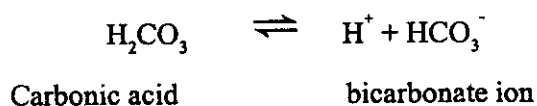
ค่าออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO) ของน้ำในประเทศเขตร้อนทั่วไปไม่ควรจะต่ำกว่า 5 ppm นั่นคือ ค่า DO เป็นตัวเลขที่จะบอกถึงการเปลี่ยนแปลงทางชีววิทยาที่เกิดในแหล่งนี้โดยแบคทีเรียซึ่งมี 2 แบบ คือ แบบใช้ออกซิเจน (aerobic system) และแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic system) ซึ่งเป็นแนวทางสำคัญในการควบคุมคุณภาพของแหล่งน้ำเพื่อให้เหมาะสมแก่ความเป็นอยู่ของสัตว์ในน้ำ หรือกับระบบที่จะใช้กับการบำบัดน้ำเสีย

5.3.2 ระบบคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอเนต (CO₂ / Carbonate System)

ปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอเนตไอออน (CO₃²⁻) ซึ่งเป็นเบสแรงปานกลางกับกรดอ่อนคาร์บอนิก (H₂CO₃) ในน้ำมีผลอย่างมากต่อความความเป็นกรดเบสของแหล่งน้ำธรรมชาติทั่วไป ซึ่งทำให้น้ำแทบจะไม่พบว่ามีค่าพีเอชเท่ากับ 7 เลย กรดคาร์บอนิกได้จากการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศลงสู่น้ำและยังได้จากการย่อยสลายของสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ โดยพบว่าจะมีสมดุลที่เกิดอยู่ในรูปแก๊สและสารละลายดังนี้



กรดคาร์บอนิกเมื่ออยู่ในน้ำก็จะเกิดการแตกตัวให้ไฮดรอกซิลไอออนและคาร์บอเนตดังนี้

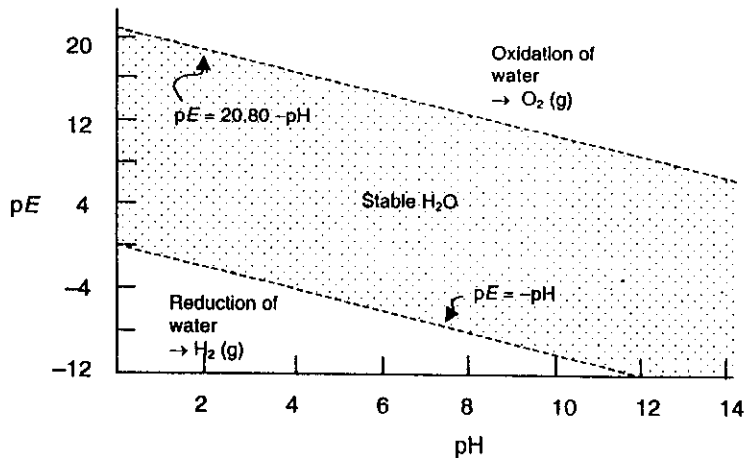


$$\begin{aligned} \therefore pE &= -140 - \log(a_{\text{OH}^-}) \\ &= -14.0 + p\text{OH} \end{aligned}$$

เนื่องจาก $p\text{H} + p\text{OH} = 14$

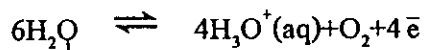
ดังนั้น $pE = -p\text{H}$

นั่นคือช่วงที่เป็นรีดักชันของน้ำ $pE = -p\text{H}$



รูปที่ 5.12 แสดงค่าที่เสถียรของน้ำบน $pE/p\text{H}$ ไคอะแกรม

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ



ปฏิกิริยานี้ $E^\circ = 1.229 \text{ v}$

ดังนั้น $pE^\circ = E^\circ / 0.0591 = 20.80$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{4} \log(1/P_{\text{O}_2} \times (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^4)$$

กรณีนี้ความดันแก๊สเท่ากับบรรยากาศ $P_{\text{O}_2} = P^\circ = 101325 \text{ Pa}$

$$\therefore pE = 20.80 - 1 \log(1/a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

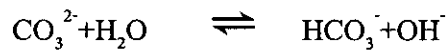
$$= 20.80 - p\text{H}$$

ช่วงที่น้ำมีปฏิกิริยาเป็นออกซิเดชันค่า $pE = 20.80 - p\text{H}$

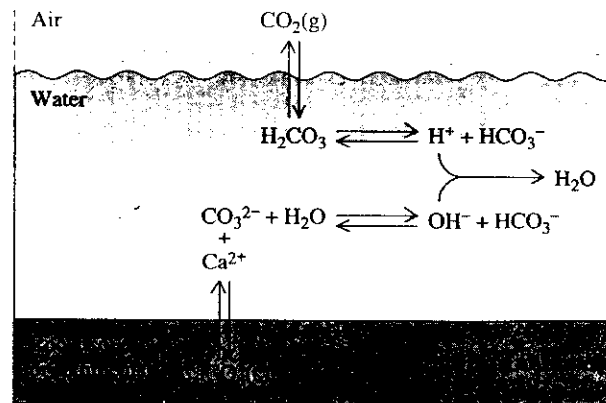
หินปูนก็จัดเป็นแหล่งที่จะให้ไอออนคาร์บอเนตในน้ำ เนื่องจากหินปูนมีส่วนประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งจะละลายน้ำได้เล็กน้อยและให้ปฏิกิริยาสมดุลดังนี้



น้ำธรรมชาติที่ไหลผ่านหินปูนนี้จะมีชื่อเรียกเฉพาะว่า น้ำแคลคาเรียส (Calcareous water) ไอออนคาร์บอเนตมีสมบัติเป็นเบสเมื่ออยู่ในน้ำจะแตกตัวให้ไอออนไบคาร์บอเนตและไอออนไฮดรอกไซด์ดังสมการ



ความสัมพันธ์ระหว่างระบบคาร์บอนและคาร์บอเนตทั้งหมดที่เกิดในธรรมชาติทั้งสามลักษณะคือ อากาศ น้ำ หิน สรุปได้ดังรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 ปฏิกิริยาของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอเนตในสถานะทั้งสาม

$$\text{ดังนั้น } \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 5 \times 10^{-18}$$

และที่สภาวะมีออกซิเจนอิ่มตัวค่า $pE = 13.9$ จำนวนทำนองเดียวกันจะได้ว่า

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 5 : 1$$

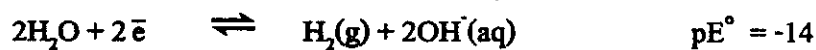
แสดงว่าที่สภาวะมีออกซิเจนอิ่มตัวเหล็กส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป Fe^{3+} ที่สภาวะน้ำเป็นกลาง คือ pH เท่ากับ 7 แต่ในสภาวะของสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นค่างหรือกรดปานกลางก็จะมีไฮดรอกไซด์ของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ และ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ เข้ามาเกี่ยวข้องในการคำนวณด้วย

$pE - pH$ ไดอะแกรม

เป็นวิธีการแสดงรูปเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และ pE ที่จุดต่าง ๆ กันของไอออนที่สนใจ โดยในรูปจะพล็อตแกน y เป็นค่า pE และแกน x เป็นค่า pH ส่วนพื้นที่ภายในกราฟจะเป็นชนิดสปีชีส์ที่เราสนใจดูความสัมพันธ์ ณ ที่ค่า pE และ pH ต่าง ๆ กัน มีประโยชน์ในการแสดงสปีชีส์ของโลหะที่มีค่าสภาวะออกซิเดชันหลายค่า โดยพบว่าเมื่ออยู่ในน้ำอาจอยู่ในรูปต่าง ๆ กัน เช่น เป็นไฮดรอกไซด์หรือออกไซด์ของโลหะ รูปความสัมพันธ์ $pE - pH$ นี้จะบอกได้ประเภทของสปีชีส์ที่จับซ่อน ณ จุดต่าง ๆ ได้

ในการแสดงรูปความสัมพันธ์ $pE - pH$ นี้ สิ่งแรกที่ต้องทราบซึ่งเป็นเงื่อนไขสำคัญคือ ค่า $pE - pH$ ที่เป็นเขตของการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันของน้ำดังในรูป 5.12 ซึ่งได้จากการคำนวณค่า pE ของปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของน้ำสูงสุด ดังนี้

ปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ



$$\text{จาก } pE = pE^\circ - \frac{1}{n} \log Q$$

$$\text{ดังนั้น } pE = pE^\circ - \frac{1}{2} \log Q (P_{\text{H}_2} / P^\circ \times (a_{\text{OH}^-})^2)$$

$$\text{กรณีเกี่ยวข้องกับแก๊สจะเลือกเงื่อนไขที่ } P_{\text{H}_2} = P^\circ = 101325 \text{ pa}$$

โดยสรุประบบคาร์บอเนตมีผลต่อความเป็นกรด-เบสของแหล่งน้ำธรรมชาติมาก เนื่องจากสามารถอยู่ในรูปแบบต่างๆ คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ($\text{CO}_2(\text{g})$) คาร์บอนไดออกไซด์ในรูปสารละลาย ($\text{CO}_2(\text{aq})$) กรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-})

ต่อไปนี้จะเป็นการวิเคราะห์ผลของระบบคาร์บอเนตที่มีกับน้ำ โดยเริ่มจากผลของไอออนคาร์บอเนตก่อน

ระบบสมดุลเคมีของน้ำที่เกิดจากแคลเซียมคาร์บอเนต

สมมติให้น้ำอยู่ในภาวะสมดุลของแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างเดียวนั้นคือ ปฏิกิริยาหลักในน้ำที่ 25°C คือ



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.6 \times 10^{-9} \dots\dots\dots (2)$$

โดยที่ K_{sp} หมายถึงค่าคงที่สมดุลการละลายของเกลือ

[] ความเข้มข้นของสารที่มีหน่วยเป็น โมลาร์

จากค่ามวลสารสัมพันธ์ในสมการการละลายของ CaCO_3 ถ้ากำหนดให้ S เป็นการละลายของเกลือ นั่นคือ จะได้ว่า

$$S = \text{ค่าการละลายของ } \text{CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \dots\dots\dots (3)$$

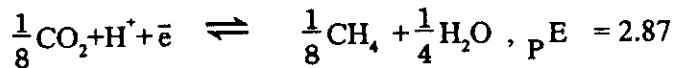
แทนค่า 3 ในสมการ 2 จะได้ว่า

$$S^2 = 4.6 \times 10^{-9}$$

$$\therefore S = 6.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

นั่นคือ ที่ 25°C ถ้าพิจารณาแต่การละลายของแคลเซียมคาร์บอเนตจะพบว่า จะละลายได้เท่ากับ 6.8×10^{-5} โมลต่อลิตรของน้ำ

แสดงว่าเมื่อใดที่ค่า pE ของน้ำน้อยกว่า 13.9 นั้นแสดงว่า ค่าความเข้มข้นออกซิเจนที่ละลายในน้ำน้อยกว่าตอนที่สมดุล เนื่องจากความดันออกซิเจนที่น้อยกว่า 0.21 บรรยากาศ หรืออาจจะกล่าวได้ว่า ค่า pE = 13.9 นี้เป็นการแสดงถึงน้ำที่มีออกซิเจนละลายอยู่มาก กรณีน้ำธรรมชาติที่ไร้ออกซิเจนพบว่า จะหาอิเล็กตรอนจากอัตราส่วนของแก๊สมีเทนที่ละลายอยู่ในน้ำ (เป็นตัวรีดิวซ์) คอคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายในน้ำ (ตัวออกซิไดส์) ซึ่งแก๊สทั้งสองนี้ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลายของสารอินทรีย์ และมีความสัมพันธ์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดังนี้



$$pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{reactants}]}{[\text{products}]}$$

$$\text{นั่นคือ } pE = 2.87 - pH + \frac{1}{8} \log (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CH}_4})$$

ถ้าความดันของ CO_2 และ CH_4 มีค่าเท่ากัน และน้ำมีค่า $pH = 7$ ค่า pE จะมีค่าเท่ากับ -4.1 ซึ่งเป็นสภาวะที่ไร้ออกซิเจนของน้ำ (มีค่าเป็นลบ)

นอกจาก pE จะบอกสภาวะที่มีออกซิเจนและไร้ออกซิเจนได้แล้ว ประโยชน์ของการนำค่า pE ไปใช้ในแง่สิ่งแวดล้อมคือการทำนายอัตราส่วนของสารที่มีรูปออกซิไดส์ต่อสารที่อยู่ในรูปรีดิวซ์จากตัวอย่างสมดุลของไอออนเหล็กคิงตัวอย่างต่อไปนี้



$$\text{ดังนั้น } pE = 13.2 + \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

ถ้าทราบค่า pE ก็จะหาอัตราส่วนเหล็กได้ ตัวอย่างเช่น ในสภาวะที่ไร้ออกซิเจนในน้ำ ค่า pE = -4.1 แทนค่าในสมการบน

$$-4.1 = 13.2 + \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = -17.3$$

กรณีไอออนแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อละลายน้ำจะมีสมบัติเหมือนเบส ซึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่สมดุลดังต่อไปนี้



$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

เมื่อรวมสมการที่ 1 และ 4 เข้าด้วยกันจะให้ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยารวมดังนี้



นั่นคือในน้ำที่เป็นกลางแคลเซียมคาร์บอเนตจะแตกตัวให้ไอออนแคลเซียม ไอออนไบคาร์บอเนตและไอออนไฮดรอกไซด์ ถ้าพิจารณาค่าคงที่สมดุลของสมการที่ 5 ก็จะมีค่าเท่ากับผลรวมค่าคงที่สมดุลของสมการที่นำมารวมคือ สมการ 1 และ 4 กล่าวคือ

$$K_5 = K_{sp} K_b \quad \dots\dots\dots(6)$$

เนื่องจาก $K_a = 4.7 \times 10^{-11}$ (กรณี HCO_3^-)

และ $K_a K_b = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (คู่คอนจูเกตกรด-เบสของ HCO_3^- และ CO_3^{2-})

$$\text{นั่นคือ } K_b(\text{ของ } \text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{ของ } \text{HCO}_3^-)}$$

$$\therefore K_b = 1.0 \times 10^{-14} / 4.7 \times 10^{-11} \quad \dots\dots\dots(7)$$

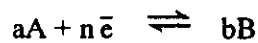
แทน 2 และ 7 ในสมการที่ 6 จะได้ว่า

$$\begin{aligned} K_5 &= 4.6 \times 10^{-9} \times 2.1 \times 10^{-4} \\ &= 9.7 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

จากสมการที่ 5 กับค่า K_5 จะเขียนได้ว่า

$$K_5 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(9)$$

ถ้าปฏิกิริยาทั่วไปเป็น



โดย A และ B เป็นรูปออกซิไดส์และรูปรีดิวซ์ของปฏิกิริยารีดอกซ์

$$Q = \frac{(a_B)^b}{(a_A)^a} \approx \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{n} \log Q$$

n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์

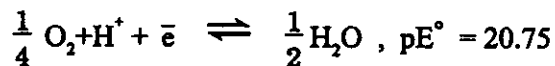
Q คือ ค่าคงที่สมดุล

หรือ ถ้าอาจเขียนในรูป standard electrode potential ได้เป็น

$$pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{reactants}]}{[\text{products}]}$$

หมายเหตุ ค่าความเข้มข้นของแก๊สจะใช้เป็นรูปความดัน

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่า pE ของออกซิเจนที่ละลายในน้ำ ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเป็นปฏิกิริยาหลักสำหรับคำนวณหาอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องทั้งหมดดังนี้



$$\text{ดังนั้น } pE' = pE^\circ + \log ([H^+] (P_{O_2})^{\frac{1}{4}})$$

$$= 20.75 - pH + \frac{1}{4} \log (P_{O_2})$$

สำหรับตัวอย่างน้ำธรรมชาติซึ่งมีออกซิเจนอิ่มตัว และไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์ ค่า pH = 7 ส่วนค่าความดันออกซิเจนเท่ากับ 0.21 บรรยากาศ แทนค่าจะได้ว่า

$$pE = 20.75 - 7 + \frac{1}{4} \log 0.21$$

$$= 13.9$$

ถ้าให้ปฏิกิริยาที่ 5 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ในกรณีนี้จะได้ค่าการละลายของแคลเซียมคาร์บอเนตที่อยู่ในน้ำซึ่งสัมพันธ์กับมวลสารสัมพันธ์ว่า

$$S = [Ca^{2+}] = [HCO_3^-] = [OH^-] \dots\dots\dots(10)$$

แทนค่า (8) และ (10) ในสมการที่ 9 จะได้ว่า

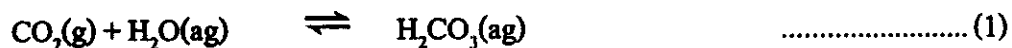
$$9.7 \times 10^{-13} = S^3$$

$$\therefore S = 9.9 \times 10^{-5} \quad M$$

สรุป จากการคำนวณที่ได้คือ ค่าการละลายโดยประมาณของ $CaCO_3$ เท่ากับ $9.9 \times 10^{-5} M$ ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าที่คำนวณจากการละลายของสมการ $CaCO_3$ อย่างเดียว (สมการที่ 1) คือ $6.8 \times 10^{-5} M$ อธิบายได้ว่าในสมการที่ 1 จะมีแนวโน้มของปฏิกิริยาที่จะเกิดต่อไปยังขวามือมากกว่า คือ จะเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 4 ต่อนั่นเอง

ระบบสมดุลในน้ำที่เกิดจากแคลเซียมคาร์บอเนตและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

หัวข้อที่กล่าวเป็นวิธีการหาความเข้มข้นของแคลเซียมคาร์บอเนตจากกลุ่มคาร์บอเนตเท่านั้น ซึ่งพบว่าค่าที่ได้ไม่ตรงความเป็นจริง จึงจำเป็นต้องนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของกลุ่มคาร์บอเนตคำนวณด้วย โดยเขียนสมการที่เกี่ยวข้องทั้งหมดไว้ดังนี้



$$\text{จาก } K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} + a_{\text{e}^-}}$$

$$\therefore \frac{1}{a_{\text{e}^-}} = \frac{K_{\text{eq}} \times a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

take log สมการบนจะได้ว่า $pE = -\log a_{\text{e}^-} = \log K_{\text{eq}} + \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$ (1)

เนื่องจาก $G = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$
 $= -nFE^\circ$

โดยที่ n หมายถึง จำนวนอิเล็กตรอนที่ส่งผ่านหรือเกี่ยวข้องกับครึ่งปฏิกิริยาที่ 298 K,
 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ และ $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ดังนั้น

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{nFE^\circ}{2.303RT} = \frac{nE^\circ}{0.591}$$

กรณีตัวอย่างนี้ $n = 1$ ดังนั้น,

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{E^\circ}{0.0591} \text{ (2)}$$

จาก (1) และ (2) $pE = \frac{E^\circ}{0.0591} + \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$

ภายใต้สภาวะมาตรฐาน $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$

นั่นคือ $\log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0$

ดังนั้น $pE = pE^\circ = \frac{E^\circ}{0.0591}$

ภายใต้สภาวะที่ไม่มาตรฐาน

$$pE = pE^\circ + \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

นั่นคือ การคำนวณหาค่า pE ในระบบสิ่งแวดล้อมที่จะคำนวณหาได้ ซึ่งอาจจะเขียนในรูป
 ทั่วๆไปได้ดังนี้

และสมการที่เพิ่มคือ



รวมทั้ง 5 สมการเข้าด้วยกันจะได้สมการใหม่ ดังนี้



ดังนั้นค่า K_6 จะมีค่าเท่ากับผลคูณค่าคงที่สมดุลของสมการที่ 1 ถึง 5

$$K_6 = K_{sp} K_b K_H K_a / K_w$$

โดยค่า K_a คือค่าคงที่การแตกตัวของกรดคาร์บอนิกเท่ากับ 4.5×10^{-7} (สมการที่ 2)

K_H คือค่าคงที่ของกฎเฮนรีจากสมการที่ 1

K_{sp} คือค่าคงที่ของผลการละลายเท่ากับ 4.6×10^{-9} (สมการ 3)

K_b คือค่าคงที่ของการละลายของสมการที่ 4 เท่ากับ 2.1×10^{-4}

$1/K_w$ คือค่าคงที่ของสมการที่ 6

จะได้ผลของ $K_6 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} \text{ atm}^{-1}$

เขียนสมการที่ 6 ใหม่ในรูป K_6 จะได้ว่า

$$K_6 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

P_{CO_2} คือค่าความดันย่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.00036 atm (เท่ากับ

365 ppm) จากสมการที่ 6 ถ้าแทนค่า S เท่ากับความเข้มข้นของไอออนแคลเซียม $[\text{Ca}^{2+}]$

พิจารณาสมดุลสารสัมพันธ์และสมการที่ 7 จะได้ว่า

$$S (2S)^2 / 0.00036 = 1.5 \times 10^{-6}$$

$$\dots\dots\dots S^3 = 1.3 \times 10^{-10}$$

$$\therefore S = 5.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ca}^{2+}]$$

นั่นคือ $[\text{HCO}_3^-] = 2S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดในน้ำทั่วไปและน้ำเสียมักจะเกี่ยวข้องกับเงื่อนไขสำคัญต่อไปนี้
เช่น

1. ต้องอาศัยจุลชีพแบคทีเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น



2. เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่ให้กรดหรือเบส เช่น



5.11 ค่าพีอี (pE)

นักวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมนิยมใช้ค่า pE ในการแสดงสถานะของสารเคมีในน้ำ ซึ่งมีการเขียนรูปความสัมพันธ์คล้าย pH ดังนี้

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$$

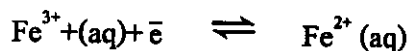
โดย a_{H^+} หมายถึง ค่าแอกติวิตีของไฮดรอนไฮโดรเจน

$$\text{สำหรับ pE} = -\log(a_{e^-})$$

โดย a_{e^-} หมายถึงค่าแอกติวิตีของอิเล็กตรอน

โดยพบว่าถ้าค่า pE ของน้ำมีค่าเป็นลบมากแสดงว่าน้ำขณะนั้นอยู่ในสถานะที่เป็นรีดักชัน แต่ถ้าค่า pE มีค่าเป็นบวกมากหมายถึง ค่าอิเล็กตรอนแอกติวิติต่ำอันเป็นสถานะที่เรียกว่า ออกซิเดชัน

ถ้า pE ของน้ำที่วัดได้จะมีค่าอยู่ในช่วง -12 ถึง 25 ค่าของ pE คำนวณได้จากการพิจารณาครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



หาความเข้มข้นของ $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ และ $[\text{OH}^-]$ จาก การแทนค่า $[\text{Ca}^{2+}]$ และ $[\text{HCO}_3^-]$ ที่ทราบค่าลงในสมการที่ 1-5 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\text{จากสมการที่ 3 } [\text{CO}_3^{2-}] &= K_{\text{sp}} / [\text{Ca}^{2+}] \\ &= 4.6 \times 10^{-9} / 5.1 \times 10^{-4} \\ &= 9.0 \times 10^{-6} \text{ M}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{จากสมการที่ 4 } [\text{OH}^-] &= K_{\text{b}} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \\ &= 2.1 \times 10^{-4} \times 9.9 \times 10^{-6} / 1.0 \times 10^{-3} \\ &= 1.9 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{จากสมการที่ 5 } [\text{H}^+] &= K_{\text{w}} / [\text{OH}^-] \\ &= 1.0 \times 10^{-14} / 1.9 \times 10^{-6} \\ &= 5.3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-9}\end{aligned}$$

$$\text{เนื่องจากค่า pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 5.3 \times 10^{-9}$$

$$\therefore \text{pH} = 8.3$$

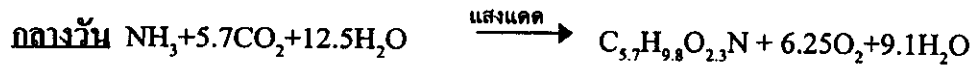
จากค่าพีเอชที่ได้นี้แสดงผลให้เห็นว่าในแม่น้ำและทะเลสาบต่างๆไป ณ ที่อุณหภูมิ 25°C ถ้ามีคาร์บอนไดออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่อิ่มตัว น้ำจะมีค่าค่อนข้างต่ำ โดยค่าพีเอชประมาณ 8.3 ซึ่งพบว่าน้ำที่เป็นแคลคาเรียส มักจะมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 7-9 ซึ่งเป็นไปตามที่คำนวณ ส่วนน้ำที่ไม่เป็นแคลคาเรียส (คือไม่ได้ละลายหินปูนออกมา) ก็จะมีไบคาร์บอเนตน้อย ทำให้ค่าพีเอชจะค่อนข้างใกล้เคียงกับ 7 ยิ่งกรณีที่เป็นฝนกรด (acid rain) ปริมาณของไบคาร์บอเนตและคาร์บอเนตก็ยิ่งลดน้อยลงเนื่องจากถูกทำให้เป็นกลางด้วยกรดซึ่งมาจากกรดซัลฟูริกและกรดไนตริก ดังกล่าวถึงแล้วในเรื่องมลพิษทางอากาศ อย่างไรก็ตามพบว่า 80% ของแหล่งน้ำธรรมชาติในสหรัฐอเมริกาจะมีค่าพีเอชอยู่ระหว่าง 6.0-8.4

สมดุลเคมีของน้ำที่เกิดจากการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศสู่น้ำ

ถ้ากำหนดให้อุณหภูมิที่ 25°C กรณีที่น้ำสัมผัสกับอากาศจะหาความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนที่ละลายน้ำได้จากกฎของเฮนรี ดังนี้

สาหร่าย

มีสูตรเคมีอย่างง่าย $C_5H_9O_2N$ เป็นประเภทเซลล์เดียวและหลายเซลล์ ให้ออกซิเจนในระบบที่มีการบำบัดน้ำเสียโดยอาศัยออกซิเจน ปฏิกริยาชีวเคมีที่เกิดจากสาหร่ายมีดังนี้

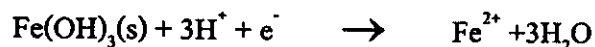


ฟังใจ

ช่วยบำบัดน้ำเสียได้เหมือนแบคทีเรียแต่ย่อยสลายเฉพาะสารอินทรีย์ที่ตายแล้ว มีหลายเซลล์ซึ่งไม่มีการสังเคราะห์แสง ขนาดใหญ่กว่าแบคทีเรีย เจริญเติบโตได้ในที่มีอาหารน้อย พิเศษและความชื้นต่ำ

5.10 ปฏิกริยารีดอกซ์ในแหล่งน้ำธรรมชาติ

ปฏิกริยารีดอกซ์นั้นพบว่าเกี่ยวข้องกับแหล่งน้ำทั้งธรรมชาติและน้ำเสียทั่วไป เป็นปฏิกริยาที่มีการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของสาร โดยเป็นผลรวมของครึ่งปฏิกริยาที่เป็นออกซิเดชันที่สารมีการให้อิเล็กตรอน และอีกครึ่งปฏิกริยาที่เป็นรีดักชันที่สารมีการรับอิเล็กตรอน ตัวอย่างปฏิกริยารีดอกซ์ที่เกิดในน้ำได้แก่ ปฏิกริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ในน้ำ ซึ่งตัวออกซิไดส์ที่สำคัญในน้ำคือ ออกซิเจนโมเลกุลที่ละลายในน้ำ ส่วนปฏิกริยารีดักชันของเหล็ก (III) เป็นเหล็ก(II) ซึ่งก่อให้เกิดเป็นปัญหาต่อการบำบัดน้ำเสียต่อในระบบบำบัดน้ำคังสมการที่เกิดขึ้นดังนี้



$$[\text{CO}_2] = K_H \times P_{\text{CO}_2}$$

K_H = ค่า Henry's Law Constant สำหรับ $\text{CO}_2 = 3.38 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$

P_{CO_2} = ค่าความดันย่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศหน่วยเป็น atm

อากาศแห้งมีคาร์บอนไดออกไซด์ 0.0314 % และที่ 25°C ความดันของไอน้ำมีค่าเท่ากับ 0.0313 atm

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ } P_{\text{CO}_2} &= (\text{ความดันบรรยากาศที่ } 25^\circ \text{C} - \text{ความดันไอน้ำที่ } 25^\circ \text{C}) \times 3.14 \times 10^{-4} \\ &= 3.04 \times 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{CO}_2] &= 3.38 \times 10^{-2} \text{ M atm} \times 3.04 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ &= 1.028 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ละลายน้ำจะแตกตัวได้ดังสมการ



เขียนค่าคงที่การแตกตัวของกรด (K) สัมพันธ์กับความเข้มข้นได้ดังนี้

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

จากค่ามวลสารสัมพันธ์ $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ และ เมื่อ $K = 4.45 \times 10^{-7}$ จะได้ว่า

$$4.45 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]}$$

แทนค่า $[\text{CO}_2]$; $[\text{H}^+]^2 = (4.45 \times 10^{-7})(1.028 \times 10^{-5})$

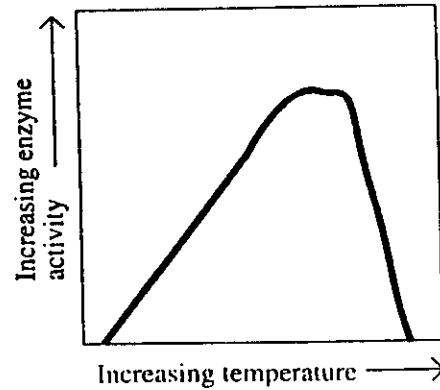
$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] &= 2.14 \times 10^{-6} \text{ M} \\ &= [\text{HCO}_3^-] \text{ M} \end{aligned}$$

นั่นคือ $\text{pH} = 5.67$

และความเข้มข้นรวมของคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศจะเป็นความเข้มข้นรวมของ $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-]$

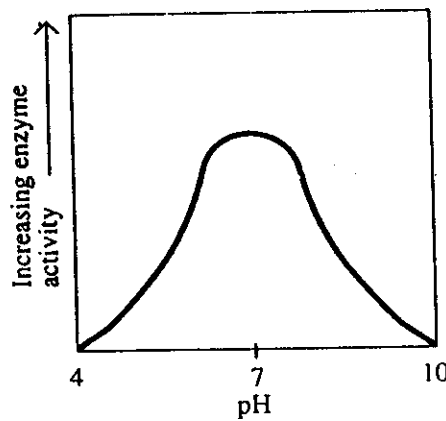
$$\begin{aligned} \therefore [\text{CO}_2]_{\text{รวม}} &= (1.028 \times 10^{-5}) + (2.14 \times 10^{-6}) \text{ M} \\ &= 1.242 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

2. อุณหภูมิ อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด (optimum temperature) ดังแสดงในรูปที่ 5.10 จะมีผลให้มีเอนไซม์ทำงาน ได้ดีที่สุด และส่งผลให้แบคทีเรียเจริญได้ดีที่สุด และหลังจากจุดนี้จะมีผลในการทำลายเอนไซม์ แต่พบว่าแบคทีเรียแต่ละชนิดจะมีค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเจริญเติบโตที่ไม่เหมือนกัน



รูปที่ 5.10 แสดงการทำงานของเอนไซม์ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ

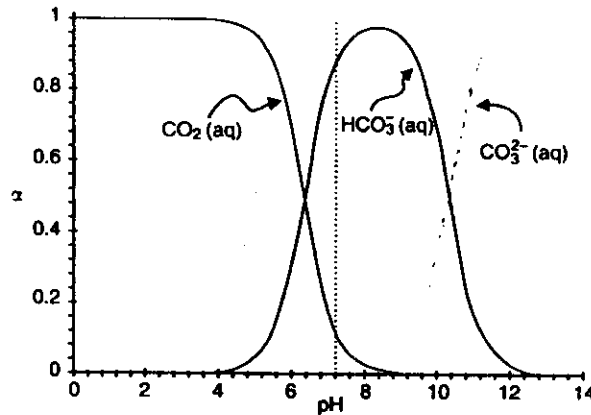
3. พีเอช ค่าพีเอชส่งผลต่อการทำงานของเอนไซม์ ดังแสดงในรูปที่ 5.11 ซึ่งพบว่าพีเอชที่เหมาะสม คือ พีเอชที่เป็นกลางเท่ากับ 7 ถึงแม้ว่าพีเอชที่เหมาะสมของแบคทีเรียแต่ละประเภทจะต่างกันแต่พบว่าพีเอชในระบบที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด มักนิยมปรับให้เป็นช่วงระหว่าง 6.5-7.5



รูปที่ 5.11 แสดงการทำงานของเอนไซม์ที่สัมพันธ์กับค่าพีเอช

จากค่าพีเอชซึ่ง = 5.67 นี้ ถือเป็นค่าพีเอชของน้ำฝนที่บริสุทธิ์หรือน้ำที่เป็นน้ำคั่วอย่างบริสุทธิ์ที่ความสมดุลเกิดขึ้นเมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่

นั่นแสดงว่าค่าพีเอชของแหล่งน้ำจะสามารถเป็นตัวชี้ถึงประเภทสปีชีส์คาร์บอนเนตที่มีอยู่ในแหล่งน้ำดังแสดงในรูปที่ 5.4

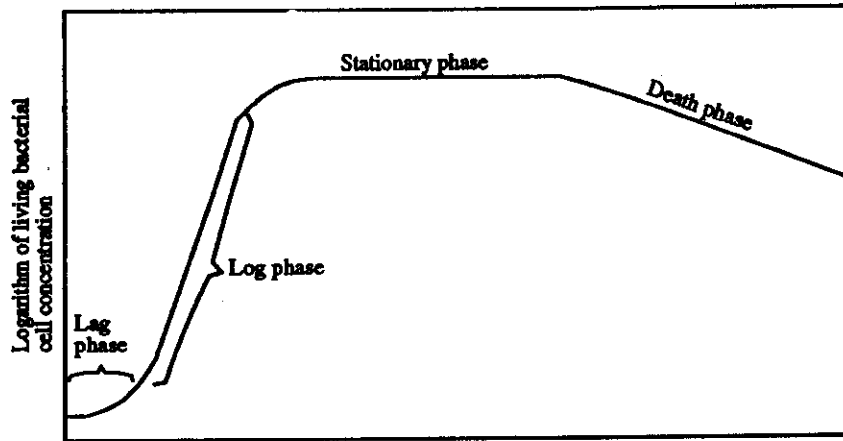


รูปที่ 5.4 การกระจายของสปีชีส์คาร์บอนเนตที่สัมพันธ์กับค่าพีเอช โดย α คือค่าสัดส่วนย่อยของสปีชีส์เฉพาะคือ $\alpha = [\text{สปีชีส์เดี่ยว}] \text{ ต่อ } [\text{สปีชีส์ทั้งหมด}]$

โดยที่พีเอชช่วงกลางจะพบสปีชีส์เป็นไบคาร์บอเนตเป็นส่วนใหญ่ กรณีที่พีเอชสูงส่วนใหญ่จะเป็นสปีชีส์คาร์บอนเนต สำหรับตัวอย่างในรูป 5.4 แสดงให้เห็นว่าที่พีเอชเท่ากับ 7 จะมีสปีชีส์ของคาร์บอนไดออกไซด์ละลายในน้ำอยู่ 16 % อีก 84 % จะเป็นสปีชีส์ของไบคาร์บอเนต และจะไม่พบสปีชีส์คาร์บอนเนตเลย

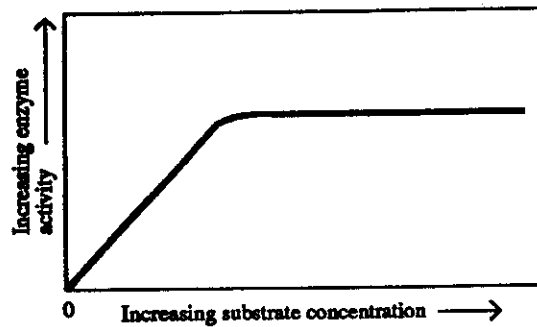
5.4 ความเป็นด่าง (Alkalinity)

ความเป็นด่างของน้ำหมายถึง ความสามารถของน้ำในการรับโปรตอน (H^+) เป็นค่าสำคัญที่ใช้ในเรื่องการบำบัดน้ำทิ้ง กระบวนการทางเคมีและทางชีววิทยาของแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยทั่วไปถ้าพบว่าน้ำมีความเป็นด่างสูงก็มักจะเป็นน้ำที่มีค่าพีเอชสูงและมีของแข็งละลายอยู่ในปริมาณมาก จึงจัดเป็นค่าที่จะบอกถึงคุณภาพของน้ำที่จะนำไปใช้ในกิจกรรมต่าง ๆ ได้หรือไม่อย่างไร เช่น ในกระบวนการผลิตอาหารน้ำในหม้อน้ำ (boiles) หรือระบบ



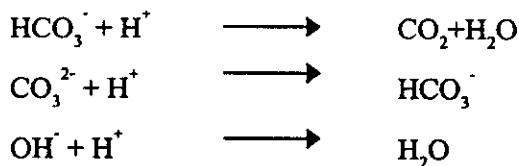
รูปที่ 5.8 เกรฟแสดงจำนวนประชากรที่สัมพันธ์กับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย

1. อาหารในน้ำ เนื่องจากการย่อยสลายสารของแบคทีเรียตลอดจนการดึงพลังงานมาใช้จะต้องใช้เอนไซม์เป็นตัวช่วย ซึ่งการเพิ่มหรือลดของเอนไซม์นั้นมีผลเกี่ยวข้องกับปริมาณสารอาหารด้วย โดยพิจารณาจากรูปที่ 5.9 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารอาหารถึงระยะหนึ่งจะไม่มีผลต่อการทำงานของเอนไซม์ เนื่องจากสารอาหารที่ได้เกิดถึงจุดอิ่มตัว

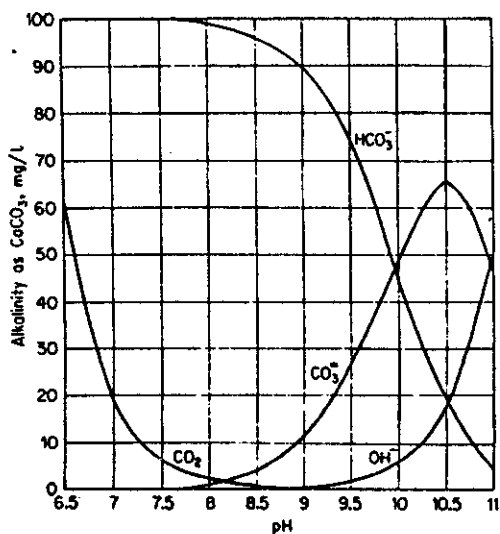


รูปที่ 5.9 แสดงผลของความเข้มข้นของสารอาหารที่มีต่อการทำงานของเอนไซม์

น้ำเพื่อชุมชน สปีชีส์ทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับการให้ความเป็นด่างของน้ำคือ HCO_3^- , CO_3^{2-} และ OH^- โดยเกิดการรับโปรตอนได้ดังสมการ



ส่วนหนึ่งของการมีสปีชีส์ CO_3^{2-} และ HCO_3^- ในน้ำเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในอากาศและแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการละลายในน้ำธรรมชาติ ดังอธิบายในเรื่องระบบ คาร์บอเนตไดออกไซด์ / คาร์บอเนตแล้ว ผลของสปีชีส์ทั้ง 3 ที่ก่อให้เกิดความเป็นด่างของน้ำ สามารถเขียนความสัมพันธ์กับค่าพีเอชได้ดังรูป 5.5



รูปที่ 5.5 การเกิดของ CO_2 , HCO_3^- และ CO_3^{2-} ในน้ำที่ค่า pH ต่าง ๆ

สปีชีส์อื่นที่มีผลต่อความเป็นด่างซึ่งมักจะมาจากน้ำของโรงงานอุตสาหกรรมได้แก่ เกลือของกรดอ่อนต่อไปนี้ HSO_4^- (sulfite), PO_4^{3-} (Phosphate), SiO_3^- (Silicate); CH_3COO^- (acetate), NH_4^+ (ammonium) ค่าความเป็นด่างนี้อาจเรียกได้ว่าเป็นค่า Buffering capacity ได้ด้วยเนื่องจากมีพฤติกรรมในการปรับค่าพีเอชของแหล่งน้ำได้ให้คงที่ได้ ซึ่งเหมือนกับเป็น สารบัฟเฟอร์เมื่อมีการเติม H^+ หรือ OH^- ในแหล่งน้ำดังสมการ

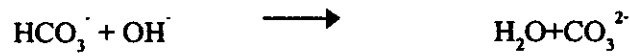
2. Heterotrophic bacteria เป็นประเภทที่พบมากในน้ำทั่วไปมากกว่าประเภทแรก โดยเป็นชนิดที่ใช้อาหารจากพวกสารอินทรีย์คาร์โบไฮเดรตจึงมีบทบาทต่อระบบบำบัดน้ำเสียแบบอาศัยวิธีทางชีววิทยา

แบคทีเรียที่แบ่งตามความต้องการออกซิเจนแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

1. Aerobic bacteria เป็นพวกที่ต้องใช้ออกซิเจนในการเจริญเติบโต
2. Anaerobic bacteria เป็นพวกที่เจริญเติบโตในที่ที่ไม่มีออกซิเจนโดยใช้ออนินเคตรรทและไอออนซัลเฟตแทนการใช้ออกซิเจน
3. Facultative bacteria เจริญเติบโตได้ทั้งภาวะที่มีออกซิเจนและในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนก็ยังสามารถเจริญเติบโตได้โดยอาศัยสารที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิเดนต์อื่นๆ
4. Microaerophiles เจริญเติบโตได้ในบริเวณที่มีออกซิเจนเล็กน้อย แต่ไม่เจริญเติบโตเลยในที่ที่ไม่มีออกซิเจน
5. Aerotolerant anaerobic bacteria เป็นแบคทีเรียที่ไม่สามารถใช้ออกซิเจนช่วยในการเจริญเติบโต

อัตราการเติบโตและเงื่อนไขที่เกี่ยวข้อง

จำนวนของแบคทีเรียที่อยู่ในน้ำจะมีการเจริญเติบโตโดยขึ้นอยู่กับเวลาดังรูปที่ 5.8 โดยจะแบ่งเป็น 4 ระยะ ระยะแรกเรียกว่า lag phase เป็นระยะแรกที่แบคทีเรียเริ่มเติบโต ระยะที่สอง (Lag phase) เป็นระยะที่แบคทีเรียกำลังปรับตัวให้เข้ากับสิ่งแวดล้อมและอาหารที่มี ระยะที่สาม (stationary phase) การเจริญเติบโตเริ่มคงที่ และระยะที่สี่ (Death phase) เป็นระยะที่มีจำนวนแบคทีเรียน้อยลงเนื่องจากการแย่งอาหารที่มีอยู่ นอกจากเวลาซึ่งมีผลต่อปริมาณการเติบโตแล้วเงื่อนไขอื่นๆ ที่มีผลต่อการเจริญเติบโตได้แก่



หมายเหตุ ค่า alkalinity (ความเป็นด่าง) และ basicity (ความเป็นเบส) จะมีความเป็นแตกต่างกันเนื่องจากค่า basicity เป็นค่าที่วัดออกมาเป็นเลขพีเอช ซึ่งวัดว่าเป็น intensive factor ส่วนค่า alkalinity เป็นค่าที่บอกความจุของการรับโปรตอน จึงถูกจัดเป็น capacitor factor โดยอธิบายความแตกต่างนี้จากตัวอย่างดังนี้คือ

1 ลิตรของ NaHCO_3 0.001 M (pH = 8.34) ต้องสะเทินด้วยกรด 0.1 mole และ 1 ลิตร ของ NaOH 0.001 M (pH = 11.0) ต้องสะเทินด้วยกรด 1.00×10^{-3} mole นั้นแสดงว่าค่า alkalinity ของ NaHCO_3 = 100 เท่าของ NaOH ในขณะที่ NaOH มีค่าพีเอช หรือ basicity ที่สูงกว่า NaHCO_3

ค่าพีเอชจะบอกความเป็นกรด-เบสของน้ำ ซึ่งคำนวณจากปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) ในน้ำ $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

เมื่อ $[\text{H}^+]$ คือความเข้มข้นของ H^+ มีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร

$$\text{ในน้ำบริสุทธิ์ } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

pH ของสารละลายในน้ำมีค่าตั้งแต่ 0-14

pH < 7 แสดงว่ามีปริมาณ H^+ มากกว่า ปริมาณ OH^- น้ำมีสภาพเป็นกรด

pH > 7 แสดงว่ามีปริมาณ H^+ น้อยกว่า OH^- น้ำมีสภาพเป็นด่าง

ค่า pH ของน้ำมีความสำคัญต่อการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากปฏิกิริยาต่างๆ จะเกิดขึ้นได้ดีในช่วง pH จำกัด เช่น pH 6-9.5 พบว่าปฏิกิริยาทางชีวภาพจะเกิดได้ดีหรือที่ pH 5.5-7 ปฏิกิริยาทางเคมีของการตกตะกอนโดยสารส้มจะเกิดได้ดี

ตัวอย่างของกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งค่า alkalinity มีความสำคัญมาก พิจารณาจากการใช้ filter alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็น coagulant hydrated aluminium ion ที่เป็นกรด เมื่อเติมน้ำจะทำปฏิกิริยากับเบสแล้วรวมตัวกันเป็น gelatinous aluminium hydroxide

5.9 จุลินทรีย์ในน้ำ (Microorganisms in water)

จุลินทรีย์เป็นกลุ่มของสิ่งประกอบเซลล์เล็กๆ โดยจะมองเห็นได้โดยกล้องจุลทรรศน์ กลุ่มจุลินทรีย์ในน้ำมีทั้งสัตว์ พืช และพวกโปรทิสตา ซึ่งประกอบด้วยแบคทีเรีย (Bacteria) สาหร่าย (Algae) ฟังไจ (Fungi) และโปรโตซัว (Protozoa) ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะรายละเอียดของแบคทีเรีย สาหร่าย และฟังไจ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในเรื่องของน้ำมากที่สุด

แบคทีเรีย

เป็นสิ่งมีชีวิตเซลล์เดียว ประกอบด้วยธาตุมารวมตัวเป็นสารประกอบซึ่งเขียนสูตรเป็น $C_5H_7O_2N$

ประเภทที่มีผลต่อสิ่งแวดล้อมมีรูปร่างทั้งแบบแท่ง ได้แก่ bacillus รูปทรงกลม ได้แก่ coccus หรือรูปขดเป็นวง ได้แก่ vibrio , spirilla , spirochetes มีขนาดตั้งแต่ 0.2 ไมครอน ถึง 2 ไมครอน แบคทีเรียต้องการพลังงานและอาหารเพื่อใช้ในกระบวนการเมตาโบลิซึมและการแบ่งตัว โดยกระบวนการที่เกิดเพื่อให้ได้พลังงานและอาหารเกี่ยวข้องกับชีวเคมีและธาตุที่อยู่ในน้ำและดิน

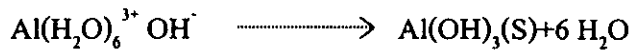
แบคทีเรียแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม

1. Psychrophiles อยู่ในอุณหภูมิ 15°C - 20°C ได้ดี แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0°C ก็ยังคงอยู่ได้
2. Mesophiles ชอบอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 25°C - 40°C
3. Thermophiles ชอบอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นคือ 50°C - 60°C

ถ้าแบ่งแบคทีเรียตามแหล่งอาหารที่เป็นพวกคาร์บอนจะแบ่งได้ 2 ประเภทคือ

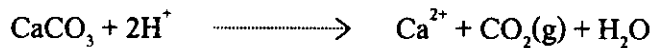
1. Autotrophic bacteria เช่น Gallionella จะใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นแหล่งอาหาร และได้พลังงานจากปฏิกิริยาเคมีดังนี้





(การตกตะกอนของ gelatinous จะพาพวก suspended matter แยกออกมาด้วย)
 ปฏิกิริยานี้จะสามารถกำจัด alkalinity จากน้ำได้ บางครั้งการเติม alkalinity จะกระทำเมื่อ
 ต้องการไม่ให้น้ำเป็นกรดมากเกินไป

ในทางวิศวกรรม ค่า alkalinity มักจะแสดงด้วยหน่วยของ mg/L ของ CaCO_3 เนื่องจากปฏิกิริยา acid – neutralizing ของ CaCO_3 เกิดดังนี้



น้ำหนักสมมูลของ CaCO_3 จะเป็นครึ่งหนึ่งของน้ำหนักสูตร alkalinity มีหน่วยเป็นสมมูลต่อลิตร หรืออาจเป็น mg / L ของ CaCO_3

ความเข้มข้นของ CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} และ OH^- สามารถคำนวณจากค่า pH, alkalinity และค่า equilibrium constants เนื่องจากการคำนวณสมมุติให้ alkalinity นั้นมาจาก phosphate anions และสปีชีส์อื่นๆ ตัวอย่างที่ดีในการคำนวณความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ pH ของน้ำมีค่า = 7 จะมี alkalinity = 1.00×10^{-3} eq / L ตามในรูปที่ 5.4 CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 แสดงให้เห็นว่าที่ pH = 7 ความเข้มข้นของ CO_3^{2-} ไม่ใกล้เคียงกับ HCO_3^- และความเข้มข้นของ OH^- นั้นมีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-7} M เท่านั้น

ดังนั้นค่า alkalinity จึงขึ้นกับ HCO_3^-

$$(\text{HCO}_3^-) = (\text{alk}) = 1.00 \times 10^{-3}$$

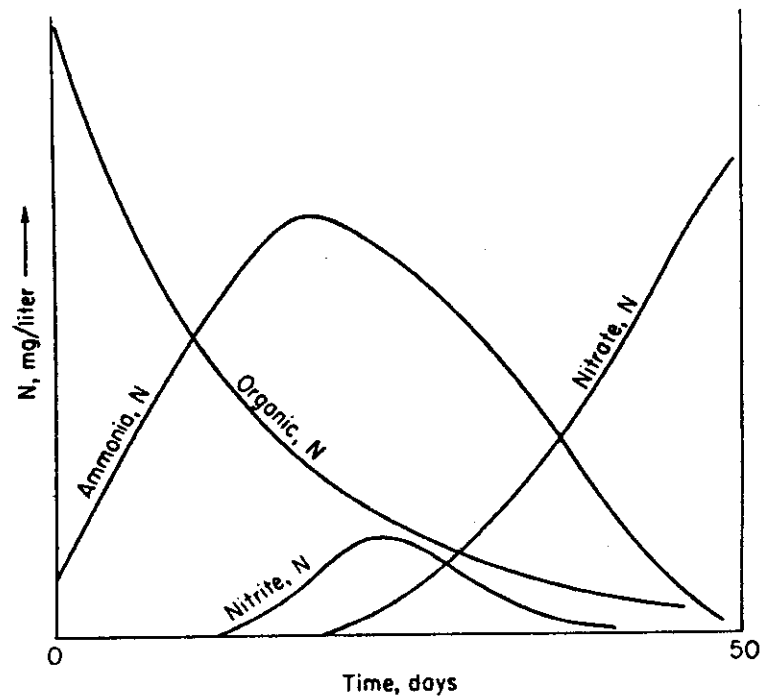
เมื่อ (alk) คือ alkalinity และคำนวณ (CO_2) จากสมการค่าคงที่ของการแตกตัวได้ดังนี้

$$\begin{aligned} (\text{CO}_2) &= \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-7} \times 1.00 \times 10^{-3}}{4.45 \times 10^{-7}} \\ &= 2.25 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

จากความสัมพันธ์นี้สรุปได้ว่า ในสภาวะน้ำที่มีออกซิเจนเพียงพอ สารอินทรีย์ไนโตรเจนเมื่อถูกปล่อยหรือปนเปื้อนในแหล่งน้ำจะถูกเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนโดยกระบวนการที่เกิดโดยธรรมชาติในน้ำ ดังอธิบายแล้วไปเป็นสารประกอบไนเตรทในที่สุดซึ่งพบว่าจะใช้เวลาประมาณ 50 วัน ดังแสดงในรูปที่ 5.7

นั่นแสดงว่า ประเภทของสารประกอบไนโตรเจนในแหล่งน้ำจะสามารถบอกลักษณะความสกปรกได้ดังนี้คือ

1. แหล่งน้ำที่มีสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนและแอมโมเนียสูง เป็นน้ำที่เพิ่งได้รับสิ่งสกปรกมาใหม่ๆ หรือไม่มากนัก
2. แหล่งน้ำที่มี NO_2^- สูง เป็นแหล่งน้ำที่กำลังเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อพิจารณารูปที่ 5.7 ก็จะอยู่ช่วงกึ่งกลางของเวลาที่ใช้อยู่สลายสารอินทรีย์ไนโตรเจน
3. แหล่งน้ำที่มี NO_3^- สูง เป็นน้ำที่ได้รับการปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์ไนโตรเจนมานานแล้ว โดยสารประกอบไนโตรเจนทุกรูปได้ถูกเปลี่ยนไปเป็น NO_3^- หมดแล้ว



รูปที่ 5.7 การเปลี่ยนแปลงของไนโตรเจนในน้ำเสียที่มีออกซิเจน

และค่า (CO_3^{2-}) คำนวณได้จากการแทนค่าในสมการค่า K_2

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_2(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}^+)} = \frac{4.69 \times 10^{-11} \times 1.00 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-7}} = 4.69 \times 10^{-7}$$

ความเข้มข้นนี้อาจจะใช้เปรียบเทียบกับเมื่ออยู่ในน้ำซึ่งมี pH 10 และค่า alkalinity เท่ากับ 1.00×10^{-3} eq / L ในกรณีนี้ทั้ง CO_3^{2-} และ OH^- จะเป็นตัวที่เกี่ยวข้องกับค่า alkalinity ค่า alkalinity รวมจะหาได้จากสมการ

$$(\text{alk}) = (\text{HCO}_3^-) + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots (1)$$

(CO_3^{2-}) จะเป็น 2 เท่าของความเข้มข้นเดิมใน alkalinity of the solution แทนค่าด้วย

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 1.00 \times 10^{-4} \\ \text{และ } [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 1.00 \times 10^{-4} \\ \text{และ } [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}} \right\} \text{ในสมการ (1)}$$

จะได้ค่า $[\text{HCO}_3^-] = 2.18 \times 10^{-4}$ M

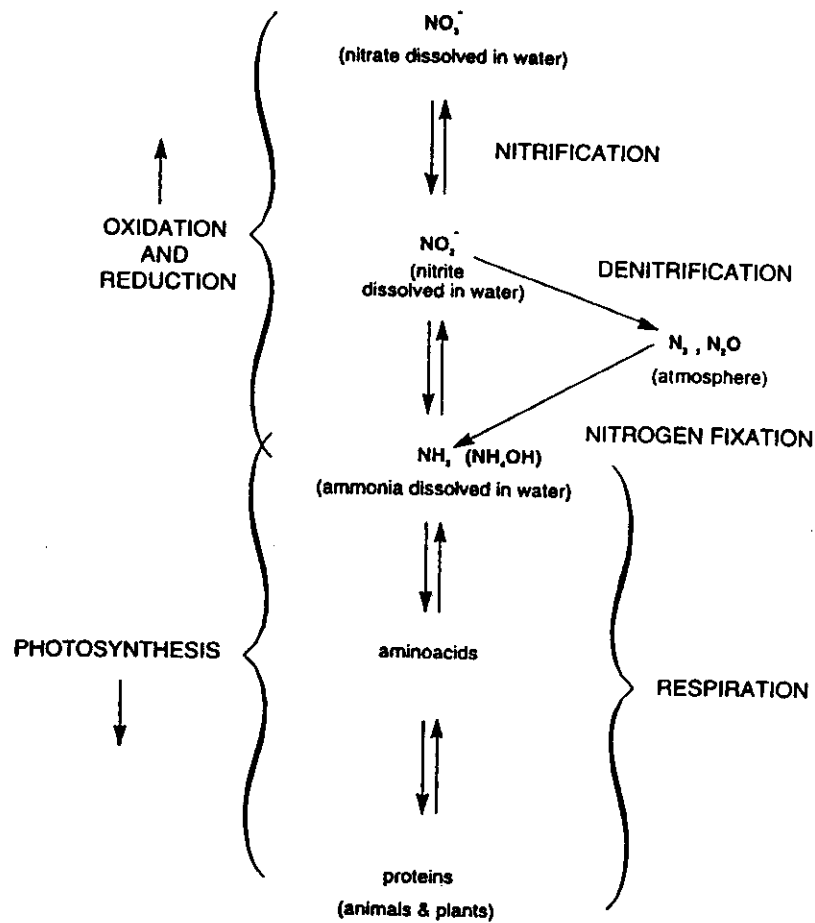
ดังนั้นค่า total alkalinity คือผลรวมของ

$$\begin{array}{r} 4.64 \times 10^{-14} \text{ eq / L จาก } \text{HCO}_3^- \\ 4.36 \times 10^{-14} \text{ eq / L จาก } \text{CO}_3^{2-} \\ 1.00 \times 10^{-4} \text{ eq / L จาก } \text{OH}^- \\ \hline 1.00 \times 10^{-3} \text{ eq / L total alkalinity} \end{array}$$

จากผลนี้จะใช้ในการแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของ alkalinity ของน้ำ คือ capacity for productor ของ biomass ไปสู่ algal activity จากสมการที่ สำหรับ photochemical synthesis ของ biomass



สารประกอบไนโตรเจนให้กลายเป็นแก๊ส N_2 หรือ N_2O ในบรรยากาศ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาไนโตรเจนฟิกเซชัน (Nitrogen fixation) ก็อาจจะเกิดร่วมกันโดยมีการดึงแก๊สไนโตรเจนในบรรยากาศให้กลายเป็นแอมโมเนีย แต่เนื่องจากปฏิกิริยาต้องใช้พลังงานด้วยจึงพบว่าเกิดน้อยกว่าปฏิกิริยาอื่น ๆ สารอินทรีย์ไนโตรเจนจะถูกไฮโดรไลซ์แล้วเปลี่ยนเป็นกรดอะมิโน ซึ่งจะถูกเปลี่ยนต่อไปเป็นแอมโมเนียได้ในที่สุด



รูปที่ 5.6 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงไนโตรเจนในระบบแหล่งน้ำทั่วไป

pH ของสารละลายซึ่งสาหร่ายกำลังเจริญเติบโตสภาวะที่ไม่มี CO₂ ภายนอก เช่น สารอนินทรีย์พวกคาร์บอนจะถูกเปลี่ยนกลับเป็น biomass ในช่วงที่สาหร่ายเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วเรียก algae blooms ซึ่งจะมีการใช้คาร์บอนอนินทรีย์เร็วมากจนกระทั่งไม่สามารถรับ CO₂ ในอากาศได้ ในกรณีนี้ pH ของน้ำมักจะเพิ่มเป็น 10 หรือสูงกว่า

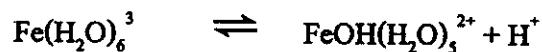
5.5 ความเป็นกรด (acidity)

ค่าความเป็นกรดของหมายถึง ค่าที่บอกถึงความจุของน้ำที่จะสะเทินด้วย OH⁻ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะเกิดจากกรดอ่อนได้แก่ H₂PO₄⁻, CO₂, H₂O โปรตีน กรดไขมัน และไอออนของโลหะบางประเภทโดยเฉพาะ Fe³⁺ แต่โดยทั่วไปแล้ว จะพบว่าภาวะน้ำที่มีค่าความเป็นกรดนี้ จะพบไม่บ่อยนักยกเว้นกรณีที่มีปัญหามลพิษทางน้ำอย่างรุนแรง อันเกิดจากพวก free mineral acid (อาจเรียกว่า กรดแก่) เช่น H₂SO₄ และ HCl ในน้ำ ที่ถูกปล่อยออกมาจากเหมืองแร่ นอกจากนี้ยังพบว่าพวกไอออนของโลหะที่อยู่ในน้ำก็มีผลต่อการเพิ่มความเป็นกรดของน้ำดังสมการ



ไอออนของโลหะในน้ำ (Metal Ions in water)

โลหะเมื่ออยู่ในน้ำจะอยู่ในรูป Mⁿ⁺ ซึ่งเป็นรูปที่ไม่เสถียรในน้ำและเพื่อให้เกิดเสถียรภาพในน้ำมากขึ้น โลหะจะใช้อิเล็กตรอนวงนอกสุดสร้างพันธะ หรือรวมตัวกับน้ำ ซึ่งอาจเป็นรูปของ M(H₂O)_xⁿ⁺ หรือรวมกับโมเลกุลอื่นที่มีความเป็นเบสมากกว่า นอกจากนี้พบว่า ไอออนของโลหะในน้ำจะปรับให้อยู่ในสภาพที่เสถียรที่สุดโดยเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น ปฏิกิริยากรด - เบส



หรือปฏิกิริยาการตกตะกอน



ข้อสังเกต

Ca^{2+} ในน้ำมาจาก CaCO_3 (limestone) หรือ CaSO_4 สำหรับ Mg^{2+} ในน้ำมาจาก $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ น้ำอ่อนทั่วไปพบว่าจะมีค่าพีเอชของน้ำก่อนข้างจะเป็นกลาง (คือ 7) มากกว่า น้ำกระด้าง

และมีข้อมูลที่น่าสนใจพบว่าคนที่อาศัยอยู่บริเวณที่มีน้ำกระด้างมักจะเป็นโรคเกี่ยวกับหัวใจน้อยกว่าคนที่อาศัยอยู่ในเขตน้ำอ่อน

5.7 สารประกอบอินทรีย์ในน้ำธรรมชาติ (organic components in natural water)

สารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ได้จากกระบวนการย่อยสลายของพืชและสัตว์ที่ตายลง ซึ่งได้แก่ กรดอะมิโนและโมโนแซคคาไรด์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ ที่มีเป็นส่วนน้อยคือ กรดไขมัน ไขมัน ไฮโดรคาร์บอนและสารอื่นๆ

ในซากพืชและสัตว์ที่ตายและอยู่ในน้ำจะพบว่ามีสารที่อยู่ในตัวในน้ำเนื่องจากขากแก่การย่อยสลายอันได้แก่กลุ่มโพลีแซคคาไรด์ (เซลลูโลส) โปรตีน และโพลีเปปไทด์

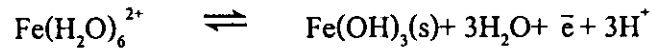
5.8 สารประกอบไนโตรเจน

ธาตุไนโตรเจนเป็นธาตุที่ใช้ในการเจริญเติบโตของสิ่งมีชีวิต โดยเฉพาะในกระบวนการบำบัดน้ำเสียโดยวิธีทางชีวภาพจำเป็นจะต้องมีธาตุไนโตรเจนมากพอที่ให้แบคทีเรียเจริญเติบโตได้ โดยปริมาณที่มีของไนโตรเจนจะมีความสัมพันธ์กับค่าอื่นดังนี้ คือ $\text{BOD} : \text{N} : \text{P} = 100 : 5 : 1$ หรือ $\text{COD} : \text{N} : \text{P} = 150 : 5 : 1$ ถ้าไนโตรเจนมากเกินไปก็จะก่อให้เกิดปัญหาการเติบโตของสาหร่ายที่มากเกินไป (Algae bloom) จึงจำเป็นจะต้องควบคุมให้ได้อัตราส่วนที่เหมาะสม สารประกอบไนโตรเจนในแหล่งน้ำแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

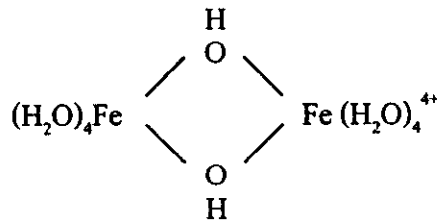
1. สารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนประเภทที่ละลายน้ำได้ ได้แก่ กรดอะมิโน และยูเรีย
2. สารประกอบอนินทรีย์ไนโตรเจน ได้แก่ NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- และ NO_3^-

โดยสารทั้งสองประเภทนี้ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีความสัมพันธ์ต่อกันดังสรุป ในรูปที่ 5.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอนินทรีย์ไนโตรเจนไปเป็นเกลือไนโตรเจนจะเรียกว่า ไนตริฟิเคชัน (Nitrification) ส่วนดีไนตริฟิเคชัน (Denitrification) จะเกิดในทางกลับกันคือ เปลี่ยน

และปฏิกิริยารีดอกซ์



นอกจากนี้ยังมีการรวมตัวของโลหะในรูปไดเมอร์ (dimer specials) ก็มีผลทำให้ไอออนของโลหะมีความเสถียรมากขึ้น เช่น

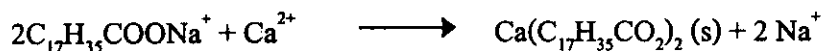


ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นนี้มีผลที่ทำให้ความเข้มข้นของไฮเดรตไอออนของโลหะต่างๆ ในน้ำอย่างเช่น กรณี $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ นี้มีต่ำมาก

ไอออนของโลหะเมื่ออยู่ในน้ำทั่วไปหรือน้ำเสียจึงมีโอกาสอยู่ในรูปเสถียรมากขึ้นดังกล่าวนี้ ซึ่งพบว่ายังอาจจะรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (metal complex) หรือในรูปของสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (organometallic compounds)

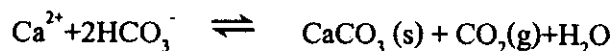
5.6 ความกระด้าง (Hardness)

เป็นสภาพที่น้ำไม่เกิดฟองกับสบู่และเกิดตะกอนเมื่อให้ความร้อน ซึ่งเกิดเนื่องจากเกลือ HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- และ NO_3^- ของ Ca^{2+} , Mg^{2+} (และบางครั้ง Fe^{2+}) ละลายอยู่ในน้ำ โดยสภาพที่ไม่เกิดฟองกับสบู่ นั้นพบว่าจะให้ปฏิกิริยาหลักที่เป็นตะกอนจากปฏิกิริยาเกลือโซเดียมของสบู่ทำปฏิกิริยากับ Ca^{2+} ในน้ำดังตัวอย่างนี้



การแสดงผลของปริมาณของความกระด้างของน้ำนั้นจะแสดงในรูป CaCO_3 โดยแบ่งประเภทของความกระด้างของน้ำได้ตามชนิดแอนไอออนที่มีอยู่เป็น 2 ประเภท คือ

1. ความกระด้างชั่วคราว (Temporary or Carbonate Hardness) เป็นความกระด้างที่เกิดเนื่องจากในน้ำมี HCO_3^- ของโลหะ Ca^{2+} , Mg^{2+} กำจัดออกได้โดยกระบวนการต้มซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับได้ดังนี้



และเกิดเป็นตะกรันสีขาวของ $\text{CaCO}_3(\text{s})$

2. ความกระด้างถาวร (Permanent or Non-Carbonate Hardness) เป็นความกระด้างที่เกิดเนื่องจากในน้ำมี SO_4^{2-} , Cl^- หรือ NO_3^- ของโลหะ Ca^{2+} , Mg^{2+} ละลายอยู่ ซึ่งจะไม่สามารถกำจัดออกได้โดยการต้ม จะต้องอาศัยสารเคมี

เกณฑ์ที่ใช้บอกความกระด้างของน้ำมีดังนี้

ช่วงความกระด้าง (ppm CaCO_3)	สภาพความกระด้าง
0-50	น้ำอ่อน
51-100	น้ำค่อนข้างอ่อน
101-150	น้ำกระด้างเล็กน้อย
151-200	น้ำกระด้างปานกลาง
201-300	น้ำกระด้าง
มากกว่า 300	น้ำกระด้างมาก

ค่าของความกระด้าง = $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ หน่วยความกระด้างแบบเดิมที่ใช้จะมีหน่วยเป็นน้ำหนักเป็นมิลลิกรัม(ต่อลิตร) ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีประจุเป็นบวกเท่ากับสอง ดังนั้นสำหรับตัวอย่างน้ำที่มี Ca^{2+} และ Mg^{2+} อยู่ทั้งหมด 0.0010 โมลต่อลิตร ก็จะรายงานว่ามี CaCO_3 อยู่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของ CaCO_3 เท่ากับ 100 กรัม ดังนั้น 0.0010 โมลจะมีน้ำหนักเท่ากับ 0.1 กรัม หรือ 100 มิลลิกรัม