

Základy geochemie vody

Kyseliny, báze, soli

Silné kyseliny a báze



Slabé kyseliny a báze



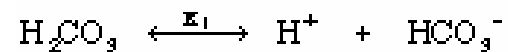
Plyny



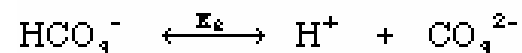
Rovnovážné konstanty

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

Karbonátový systém



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



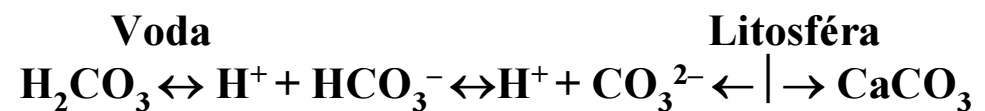
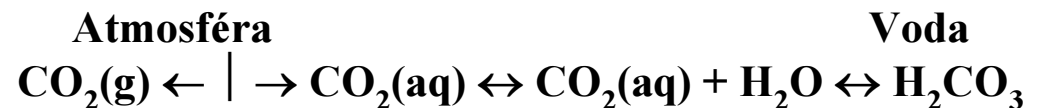
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Pravidla pro rozpustnost

„Podobné rozpouští podobné.“

Látky, které se rozpouští ve vodě mají podobnou „molekulární strukturu“ jako voda.

Nejdůležitější rovnováha

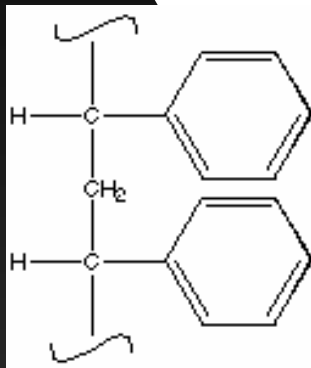


Rozpustnost

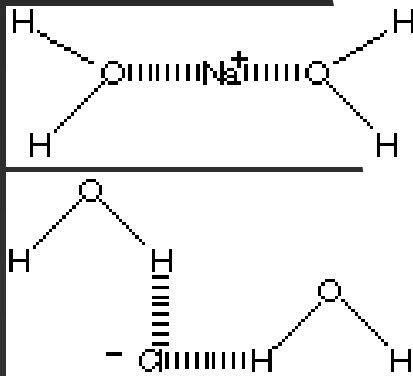
ropné látky



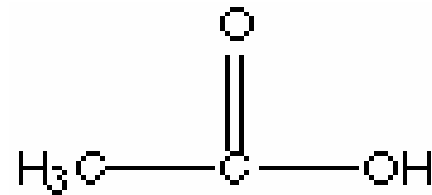
Umělé hmoty (polystyren)



Halit (NaCl)



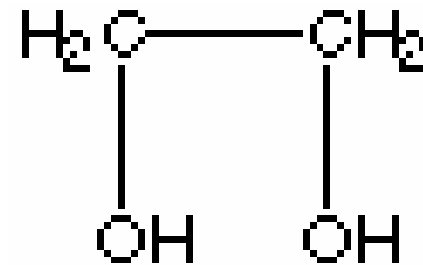
Kyselina octová



Ethanol



Ethylenglykol



Karbonáty



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9}$$

Distribuce látek

$[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$ a $[\text{CO}_3^{2-}]$

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \text{konst.}$

$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$

$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / c_T$

$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / c_T$

$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / c_T$

$c_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

pH je určeno

hmotová bilance

disociace do prvního stupně

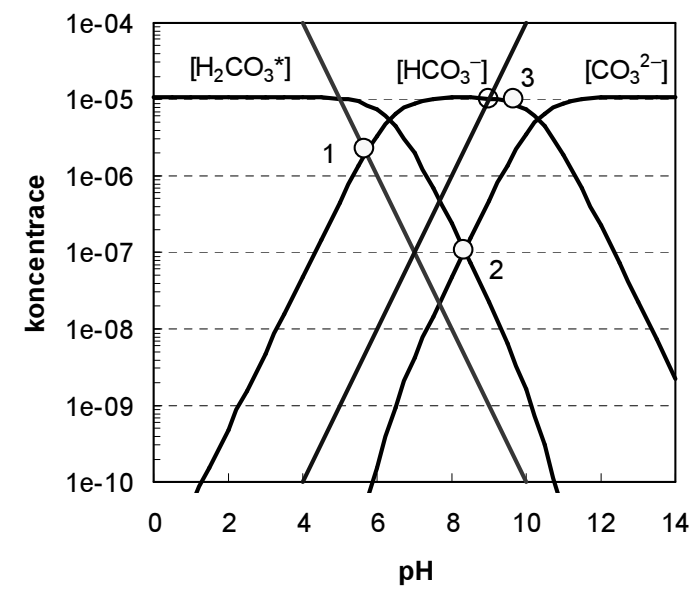
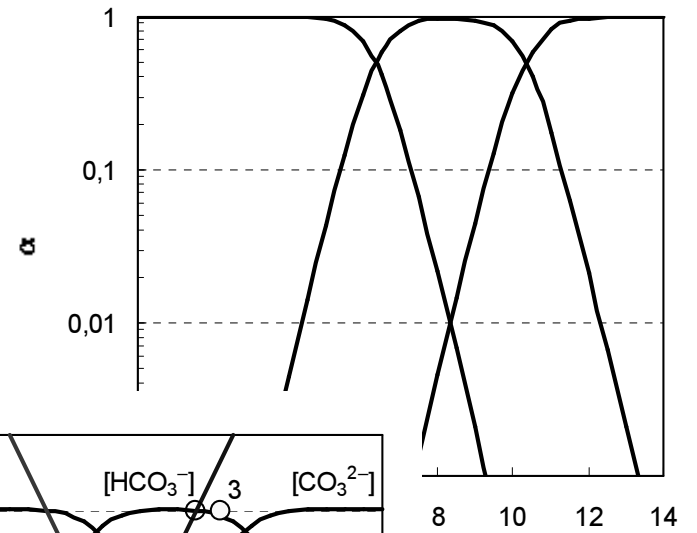
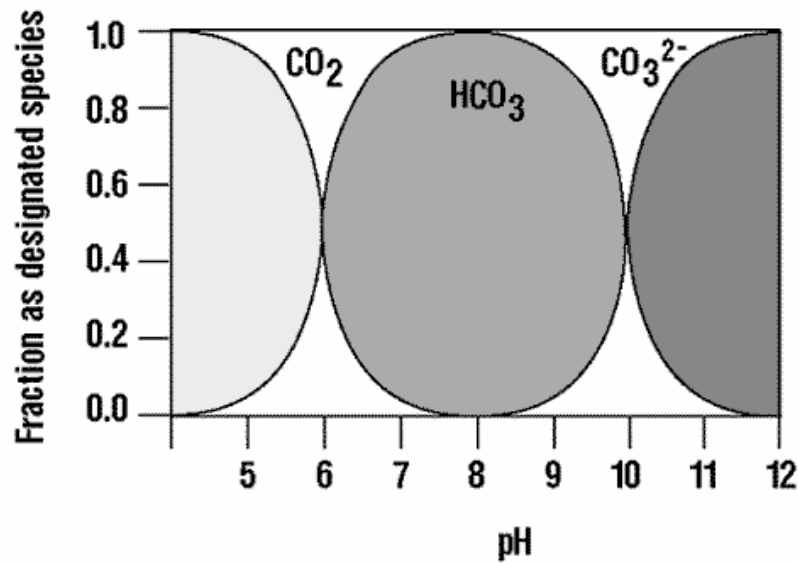
disociace do druhého stupně

autoprotolýza vody

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 c_T$

$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 c_T$

$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 c_T$



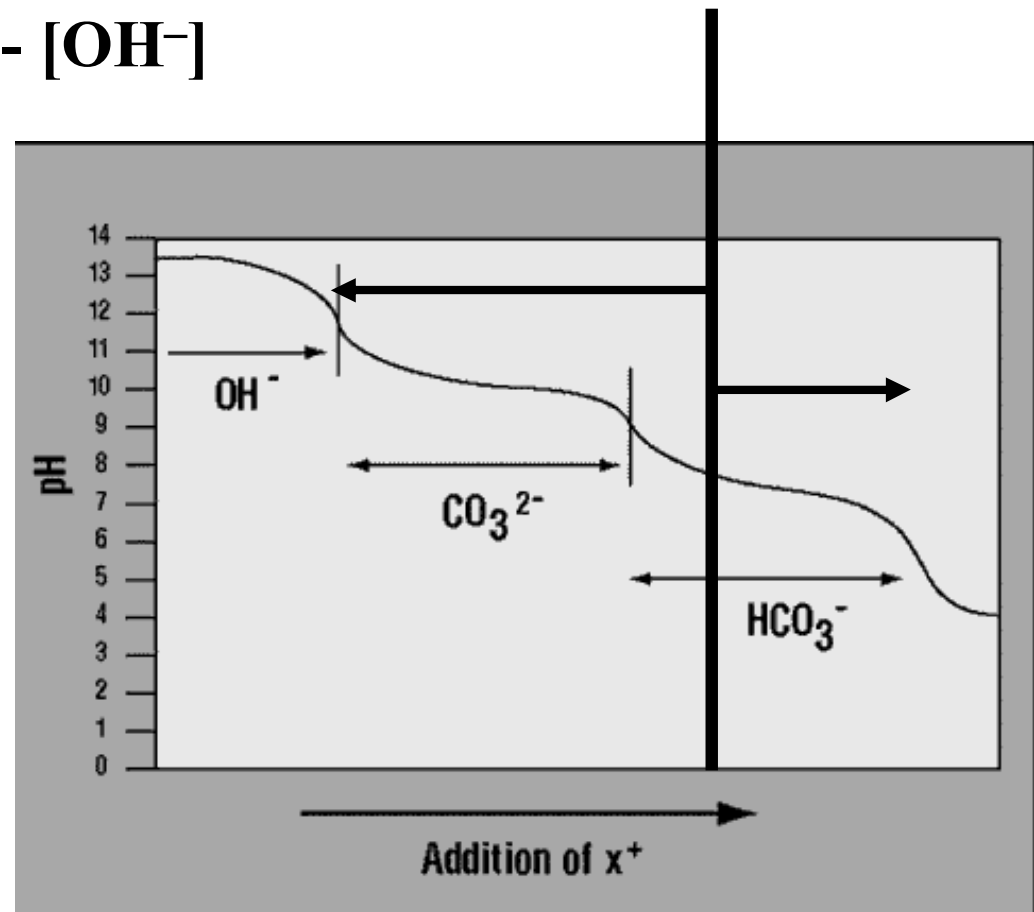
Alkalinita a acidita

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

$$[\text{Alk}] = c_T (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Acy}] = 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Acy}] = c_T (2 \alpha_0 + \alpha_1) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$



Oxidace a redukce

Redox



$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \Pi$$

$$E = E^{\circ} - RT/nF \ln \Pi$$

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$$

$$E = E^{\circ} + 0,0592/n \log a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$$

$$K = [\text{Fe}^{2+}] / \{[\text{Fe}^{3+}] [e^{-}]\}$$

$$p\varepsilon = -\log a_{e^{-}}$$

$$\log K = \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] + p\varepsilon$$

$$p\varepsilon = \log K - \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$$

$$p\varepsilon^{\circ} = \log K \text{ a obecně } p\varepsilon^{\circ} = 1/n \log K$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} - \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$$

$$p\varepsilon = F E_h / (2,303 RT)$$

vysoké $p\varepsilon$

– oxidační podmínky

nízké $p\varepsilon$

– redukční podmínky

$p\varepsilon$ vody v rovnováze se vzduchem je + 13,58

Oxidace a redukce

Oxidační stav je důležitý

Hg, HgCH_3^+ , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ methylrtuť je mnohem toxičtější než ryzí Hg
 Cr^{VI} je mnohem toxičtější než ostatní formy ($\text{Cr}^{\text{III, IV}}$)

Oxidační stavy ve sloučeninách

H vždy 1+
O vždy 2-
alkalické kovy vždy 1+
alkalické zeminy vždy 2+

Dusík

N_2 , NH_3 , NO_3^- , NO_2^-

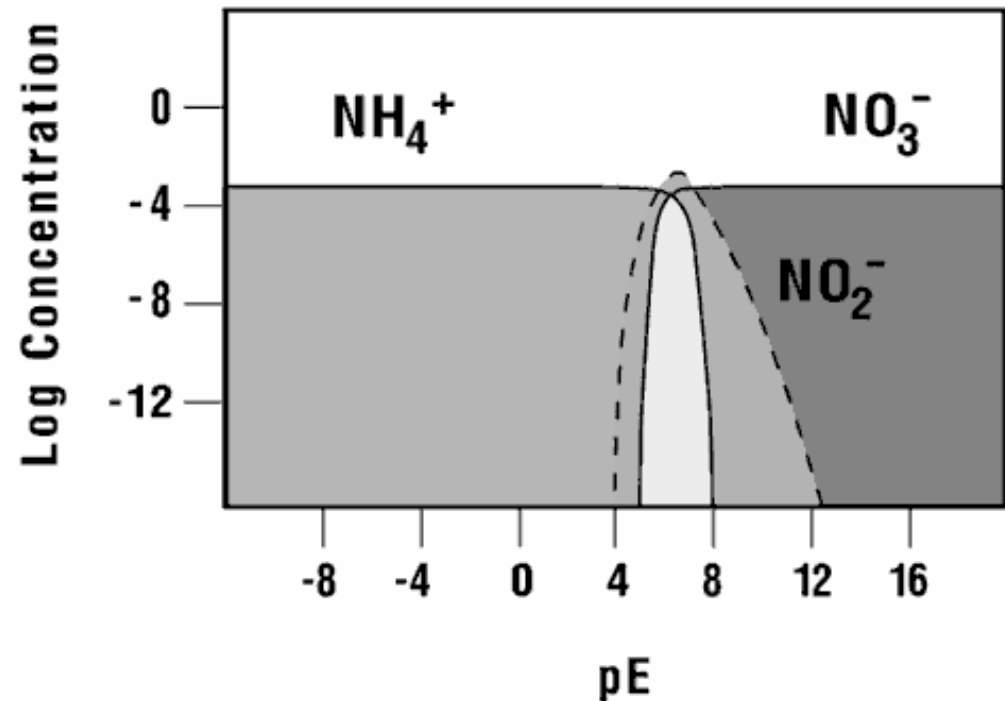
Síra

H_2S , S, SO_2 , SO_3 , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Uhlík

CH_4 , CH_2O , C, CO, CO_2

pE diagram ukazuje nejstabilnější formy v určitém vodném prostředí

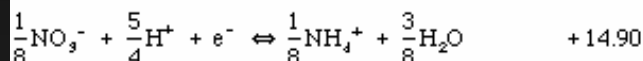
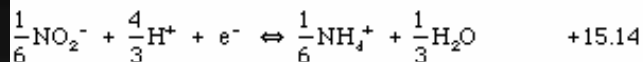
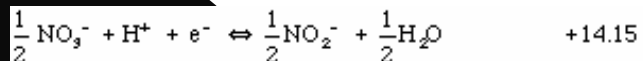


Oxidace a redukce

Ve vodném prostředí často závisí forma určité látky pH a pE

s protony:

$$p\varepsilon_w = p\varepsilon^\circ + \log [H^+]^n = p\varepsilon^\circ - n \times 7 \quad (\text{pro pH} = 7)$$

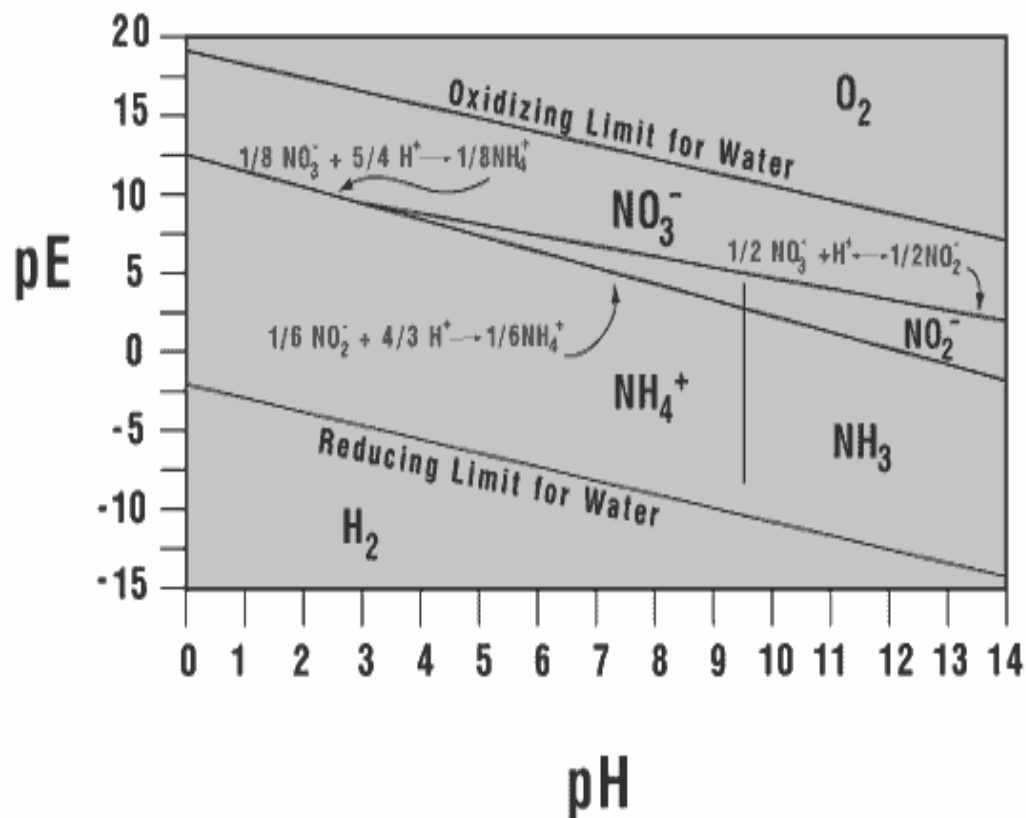


$$pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{\text{Reactant}}{\text{Products}}$$

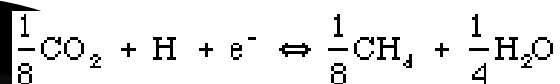
$$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^- \quad pE = 14.15 + \log \frac{(\text{NO}_3^-)^{\frac{1}{2}} (\text{H}^+)(e^-)}{(\text{NO}_2^-)^{\frac{1}{2}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}} = +14.15 - \text{pH}$$

$$\text{NO}_2^- / \text{NH}_4^+ \quad pE = +15.14 + \log \frac{(\text{NO}_2^-)^{\frac{1}{6}} (\text{H}^+)^{\frac{4}{3}} (e^-)}{(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{6}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{1}{3}}} = +15.14 - \frac{4}{3} \text{pH}$$

$$\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+ \quad pE = +14.90 + \log \frac{(\text{NO}_3^-)^{\frac{1}{8}} (\text{H}^+)^{\frac{5}{4}} (e^-)}{(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{8}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{3}{8}}} = +14.90 - \frac{5}{4} \text{pH}$$



Oxidace a redukce

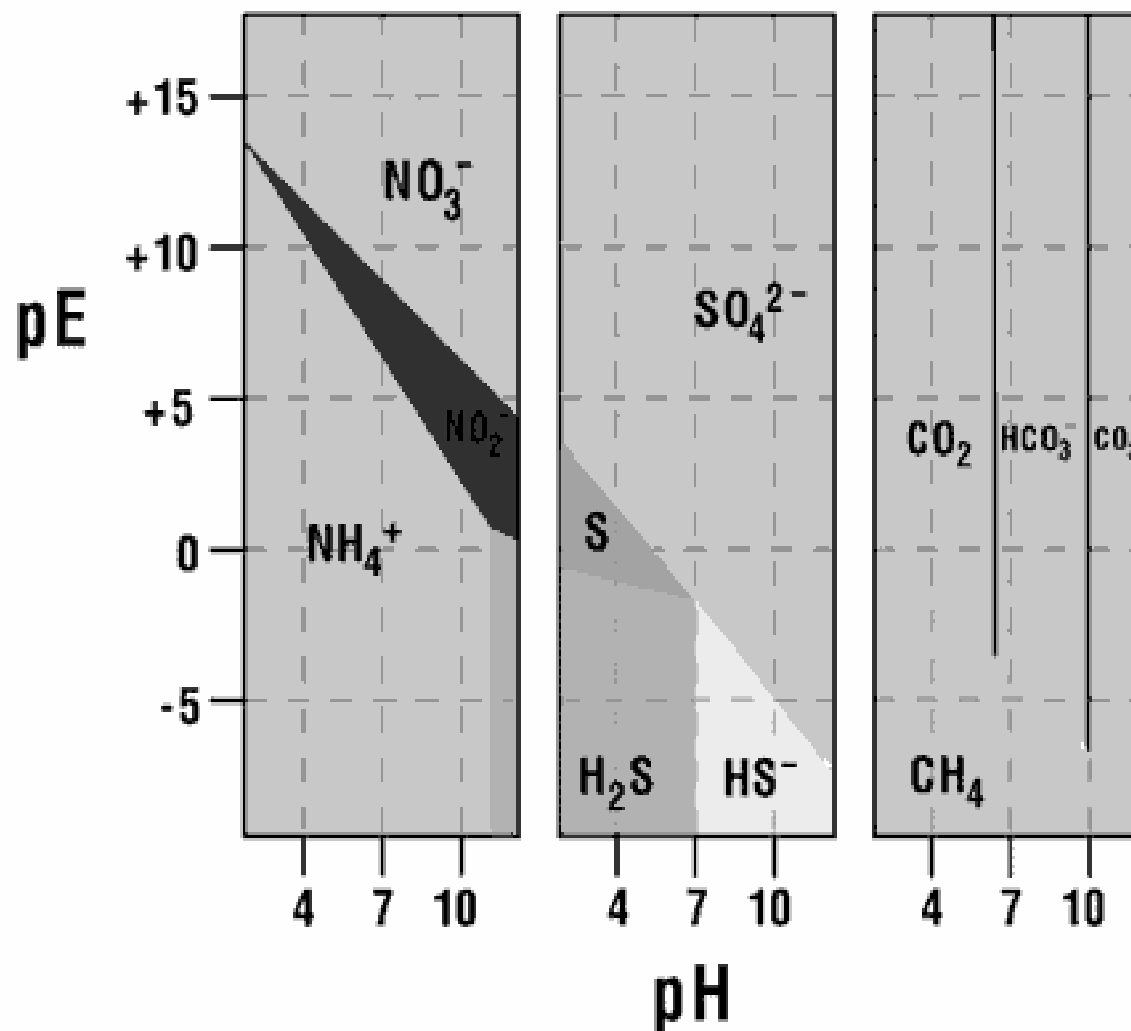


$$pE^\circ = +2.87$$

$$pE = pE^\circ + \log \frac{\text{Reactants}}{\text{Products}}$$

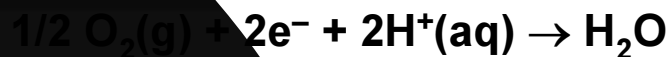
$$pE = +2.87 + \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = 2.87 - (\log[\text{H}^+])$$

$$pE = 2.87 - (\text{pH}) = 2.87 - \text{pH}$$



Eh-pH a pε-pH diagramy

Eh-pH



$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log \{ [p_{\text{O}_2}]^{1/2} [\text{H}^+]^2 \} / [\text{H}_2\text{O}]$$

$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log [p_{\text{O}_2}]^{1/2} + 0,0592 \log [\text{H}^+]$$

$$Eh = Eh^\circ + 0,0592/2 \log [p_{\text{O}_2}]^{1/2} - 0,0592 \text{pH}$$

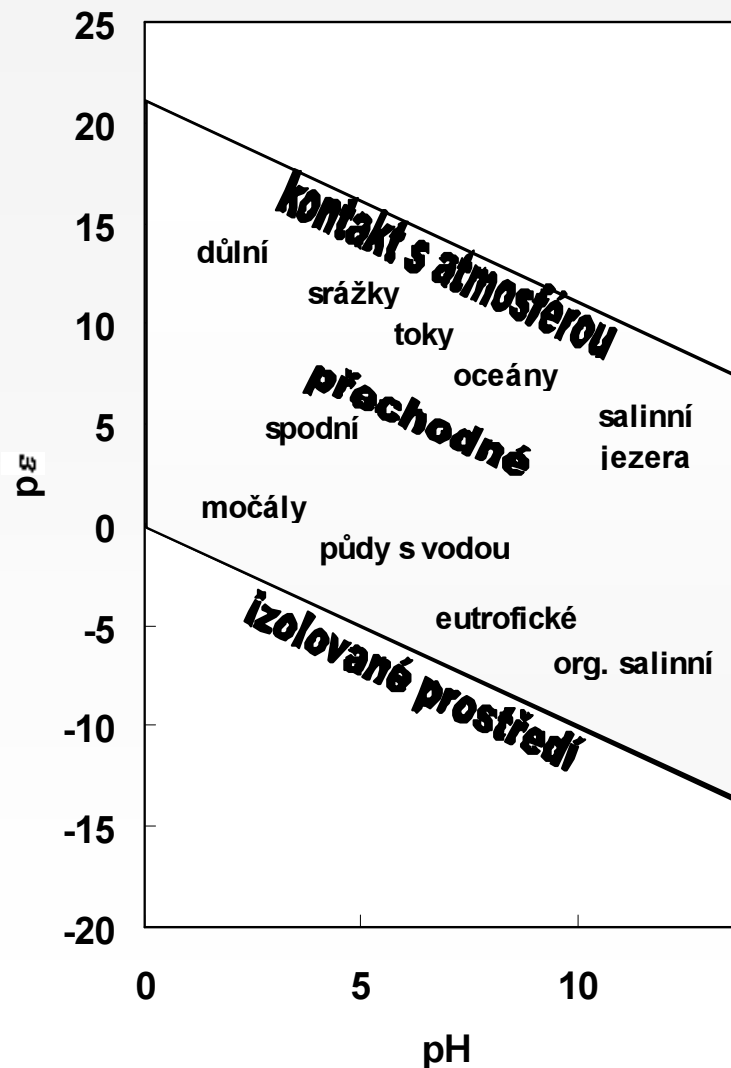
pε-pH

$$K = [\text{H}_2\text{O}] / \{ [p_{\text{O}_2}]^{1/2} [\text{e}^-]^2 [\text{H}^+]^2 \}$$

$$\log K = \log [\text{H}_2\text{O}] - 1/2 \log p_{\text{O}_2} + 2 p\varepsilon + 2 \text{pH}$$

$$\text{pro } 25^\circ\text{C, } 0,1 \text{ MPa: } \log K = 41,56$$

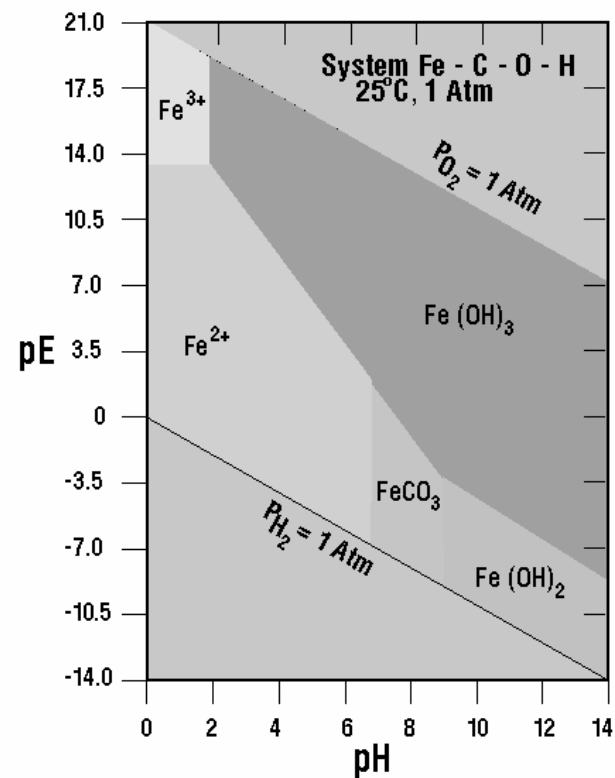
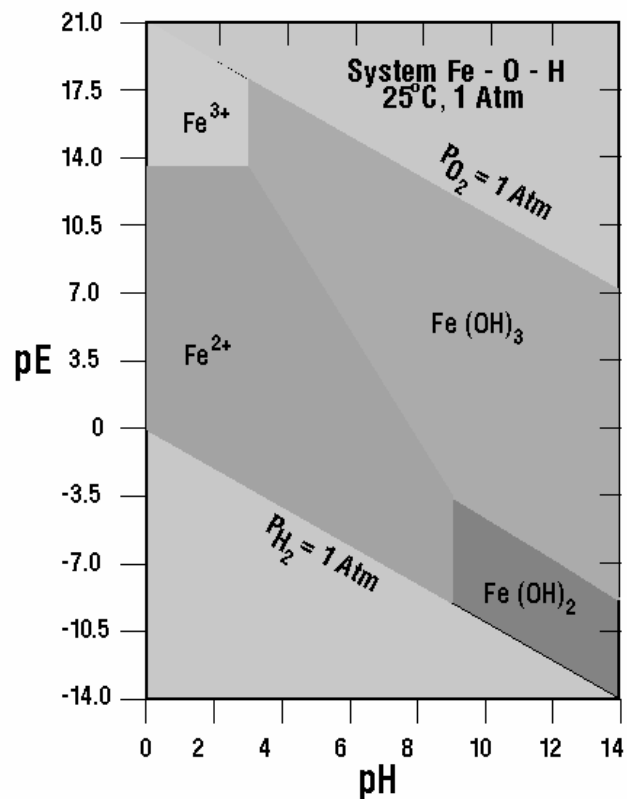
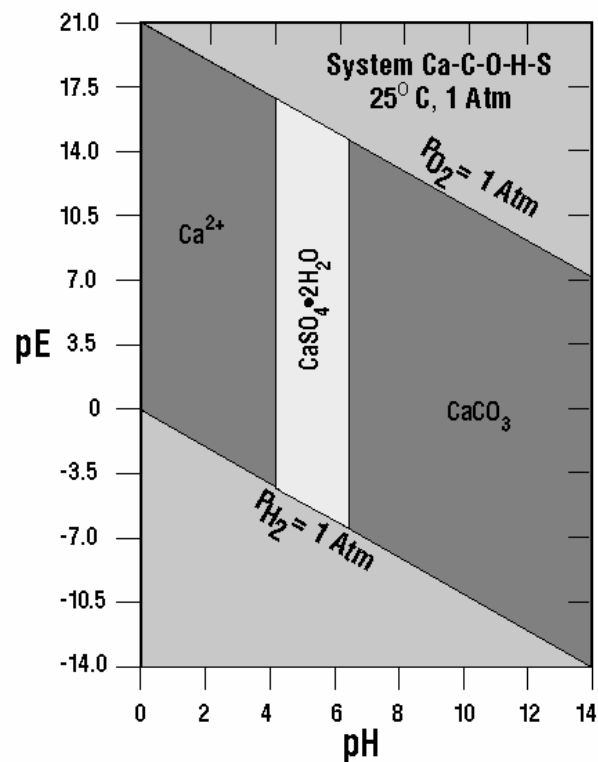
$$p\varepsilon = 20,78 - \text{pH}$$



Užití diagramů

Diagramy v grafické formě představují termodynamická data
Neudávají rychlost, s jakou se budou jednotlivé formy měnit

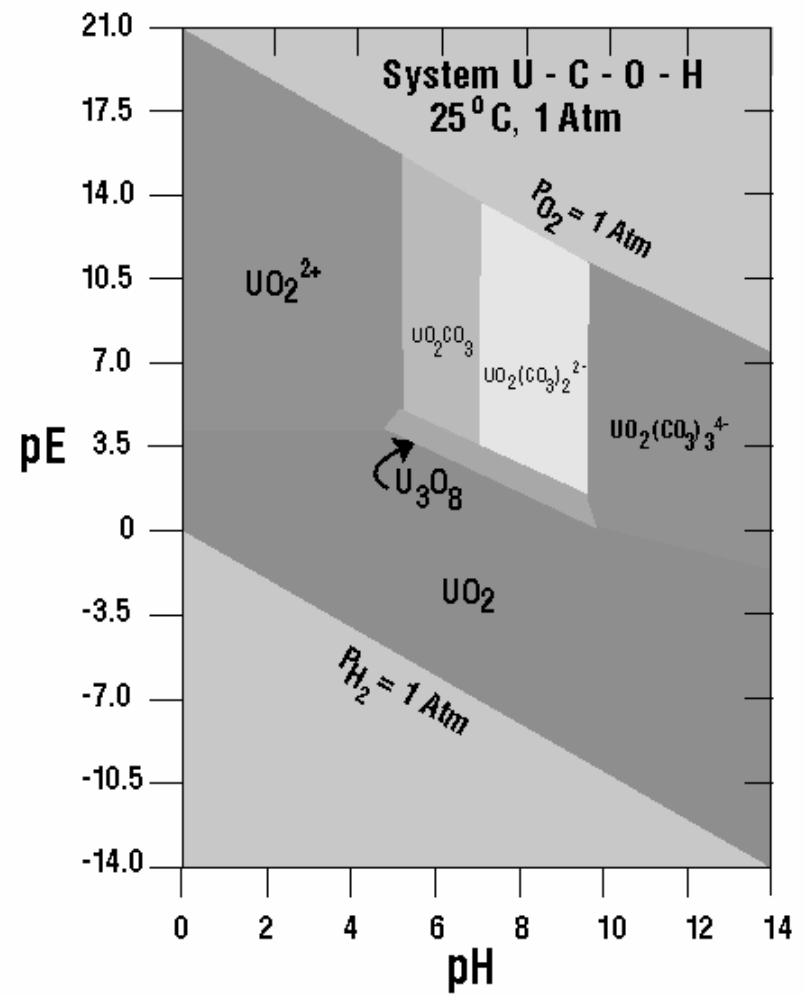
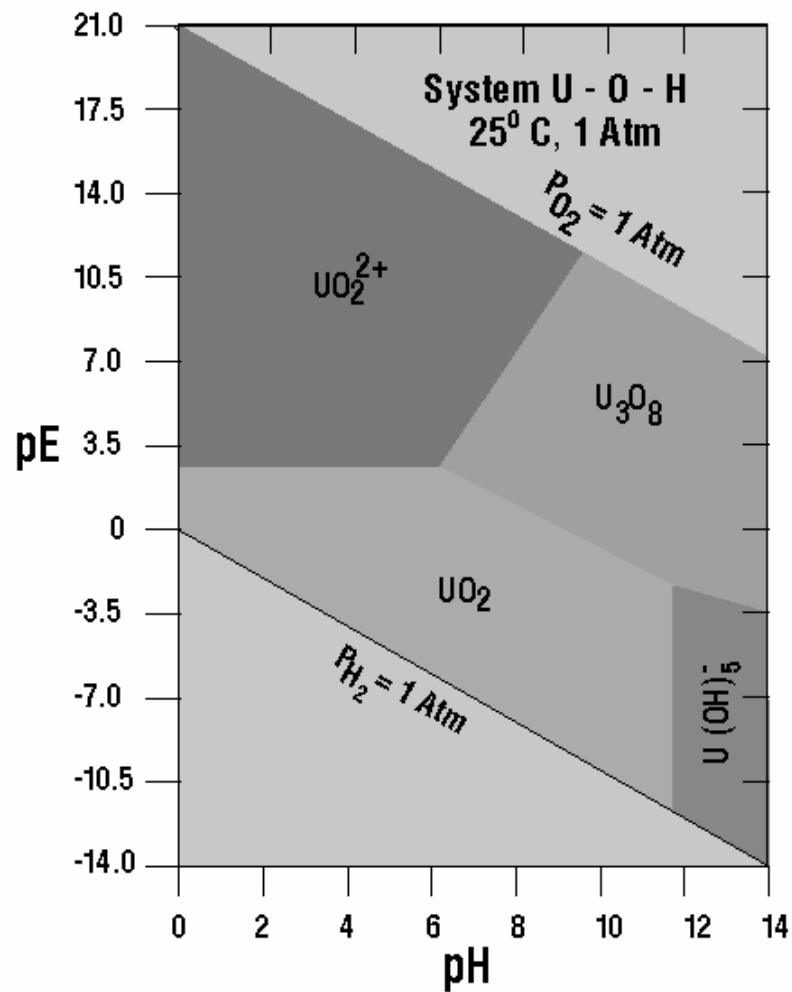
Předvídání podmínek vzniku minerálů



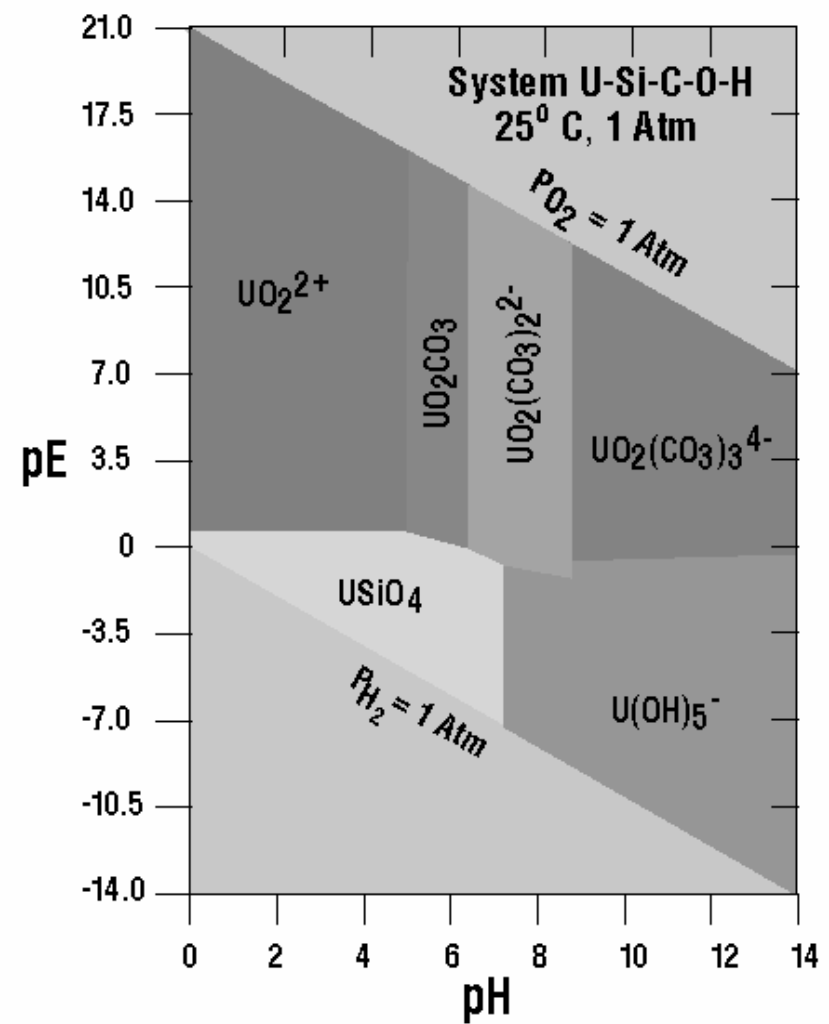
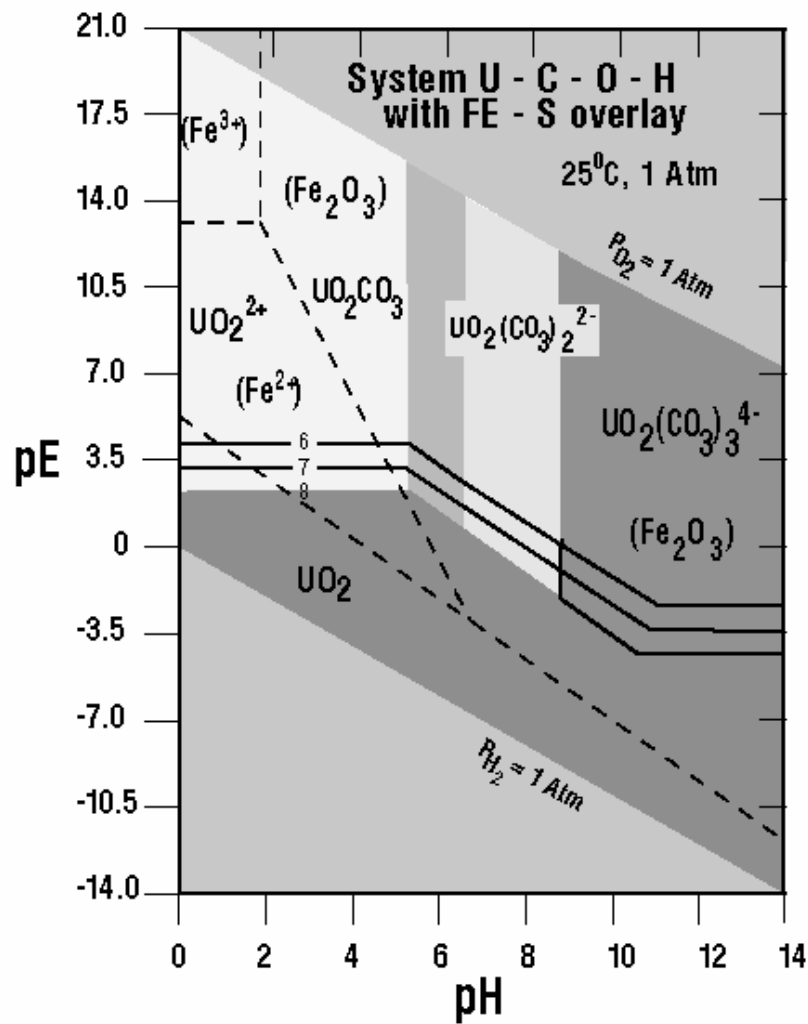
U, Pu, Am

Předvídání transportu a mobility

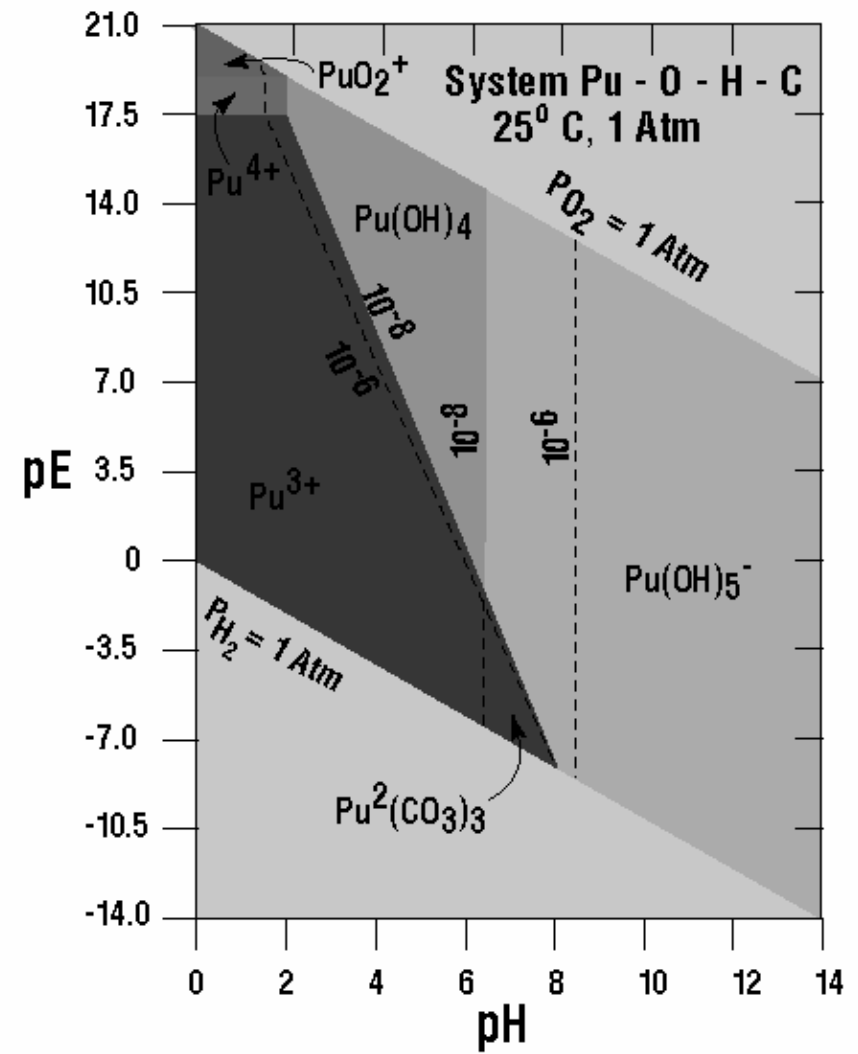
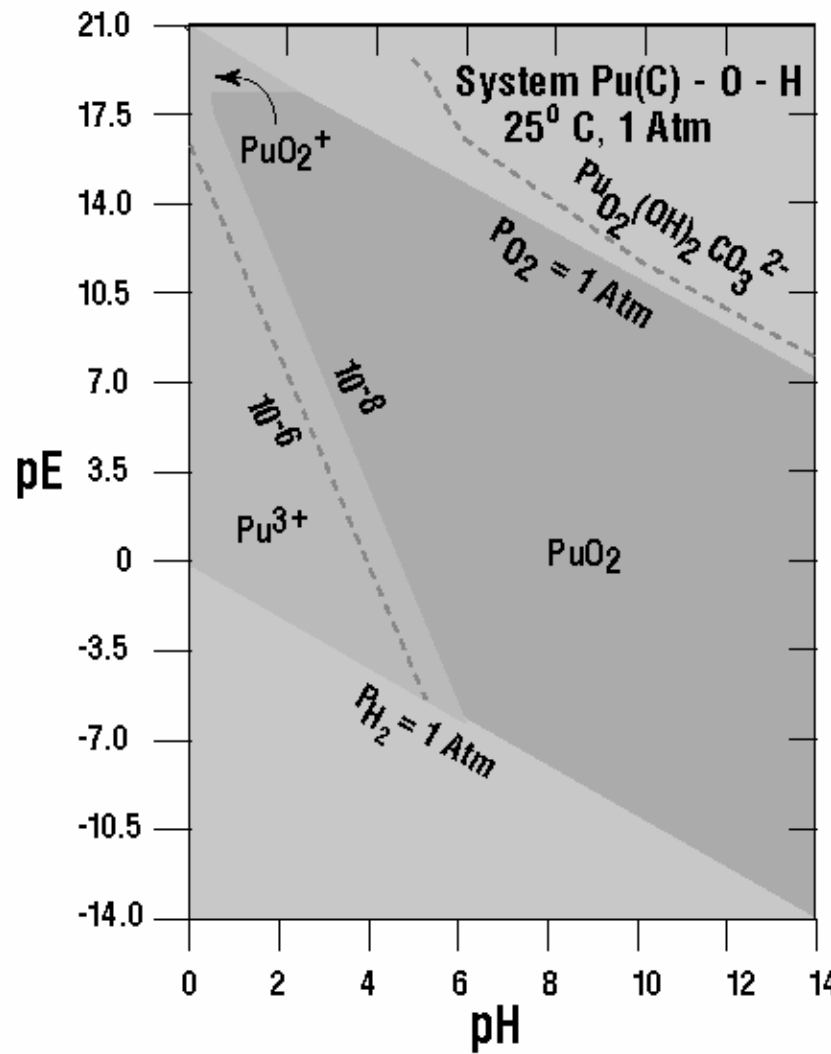
Zvláště důležité pro porozumění procesů na znečištěných lokalitách



U, Pu, Am



U, Pu, Am



U, Pu, Am

