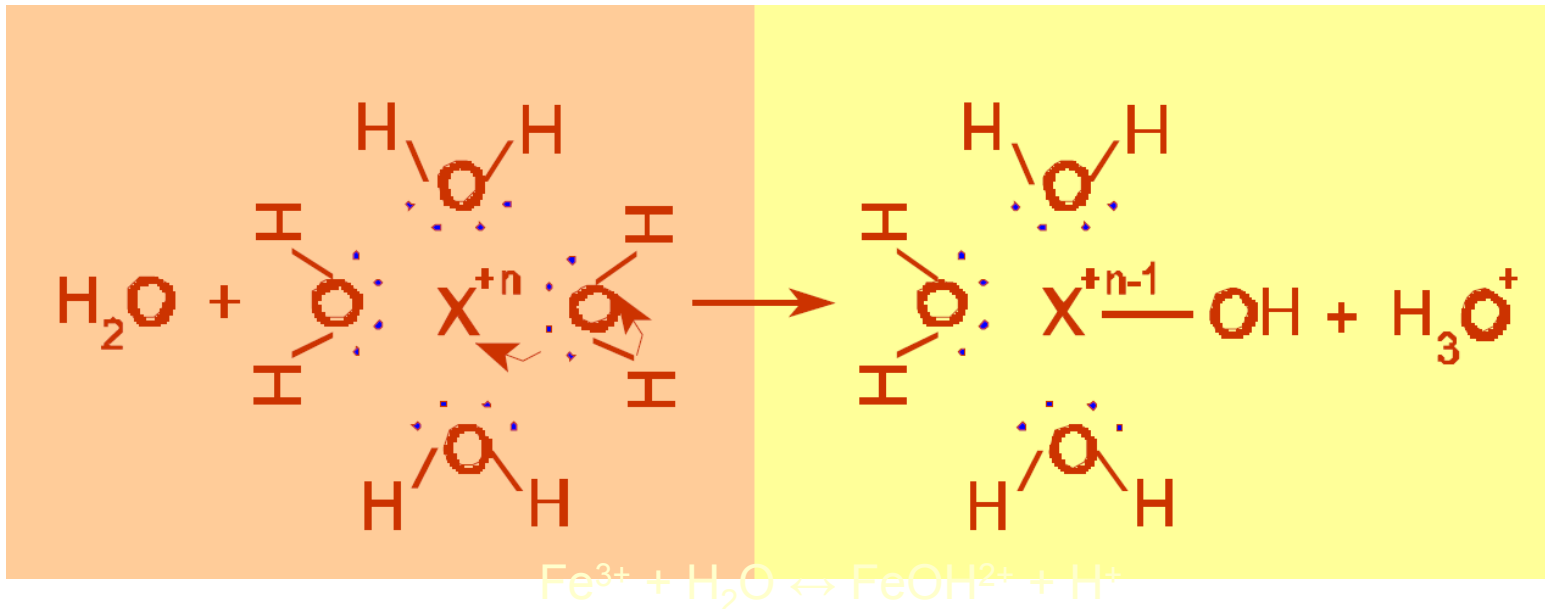


Geochemie vody

Chování ionů v roztocích

- stabilita ionů v roztocích rozhoduje o „distribuci“ mnoha prvků mezi pevnými látkami (minerály a organickou hmotou) a vodou v povrchových podmínkách
- forma (speciace) ionů, kterou mají ve vodném roztoku rozhoduje o rozpustnosti prvku
- forma je především závislá na tom, jak ion interaguje s molekulami vody (a podobně s OH^- , H_3O^+ a rozpuštěným kyslíkem)



Geochemie vody

Iontový potenciál (IP)

(= náboj dělený poloměrem) je velmi užitečný při odhadu chování ionů v roztocích

Cs ⁺ nízký	0,60	Th ³⁺	3,9
Rb ⁺	0,68	Ce ³⁺	4,3
K ⁺	0,75	Fe ³⁺	4,7
Na ⁺	1,0	Zr ⁴⁺	5,1
Li ⁺	1,5	Be ³⁺	5,7
Ba ²⁺	1,5	Al ³⁺	5,9
Sr ²⁺	1,8	Ti ⁴⁺	5,9
Ca ²⁺	2,0	Mn ⁴⁺	6,7
Mn ²⁺	2,5	Nb ⁴⁺	7,5
La ²⁺	2,6	Si ⁴⁺ vysoký	9,5
Fe ²⁺	2,7	Mo ⁴⁺	9,7
Co ²⁺	2,8	B ³⁺	13
Mg ²⁺	3,0	P ⁵⁺	14
Y ³⁺ střední	3,3	S ⁶⁺	20
Lu ³⁺	3,5	C ⁴⁺	25
Sc ³⁺	3,7	N ⁵⁺	38

- nízký iontový potenciál: mají v roztoku kladný náboj (iontová interakce s O vody)
- střední iontový potenciál (~ 4–10) málo rozpustné ve vodě
- vysoký iontový potenciál: mají ve vodě záporný náboj (kovalentní interakce s O vody, kdy počet elektronů darovaných kyslíkem převyšuje původní náboj ionu a vzniká kation)

Velké iony s nízkým nábojem mají malou tendenci ke komplexaci.

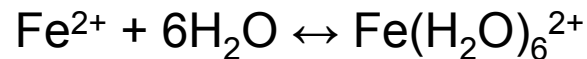
Geochemie vody

Komplexační/chelatační reakce

Komplex je spojení molekul nebo ionů v roztoku sdílením elektronů, jejichž síla je slabší než chemická vazba, avšak natolik silné, že je možné identifikovat skutečné látky.

Komplexy se skládají z **centrálního ionu** a **ligandu**.

Hydratace je speciální případ komplexační reakce – ligandem je voda.

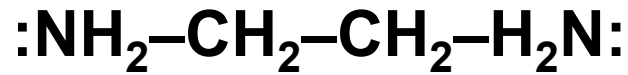


Dalšími častými ligandy jsou Cl^- a NH_3 . Ty se mohou kombinovat.

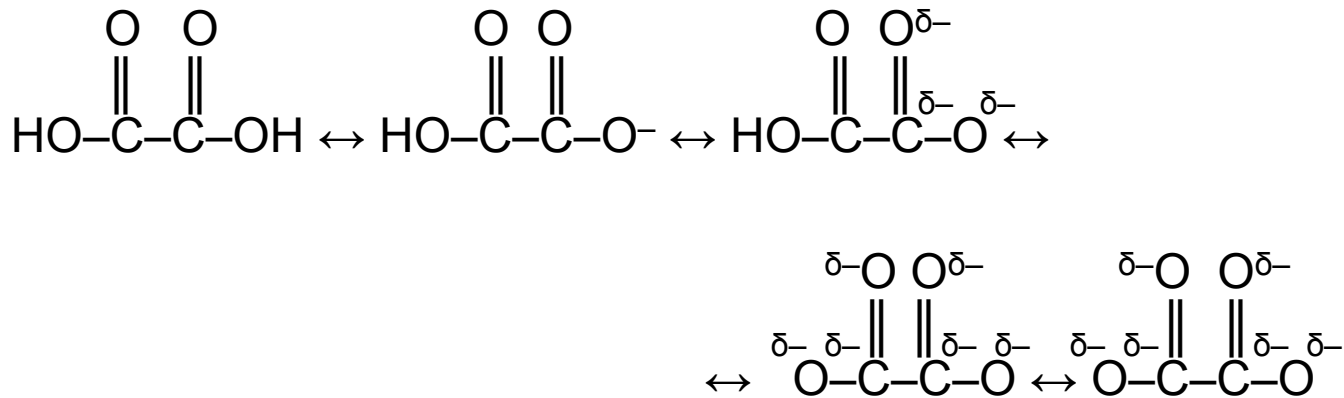


Geochemie vody

Při chelataci je sdílen mezi ligandem a centrálním ionem více než jeden elektronový pár. Například u ethylendiaminu má každý dusík jeden „volný“ elektronový pár

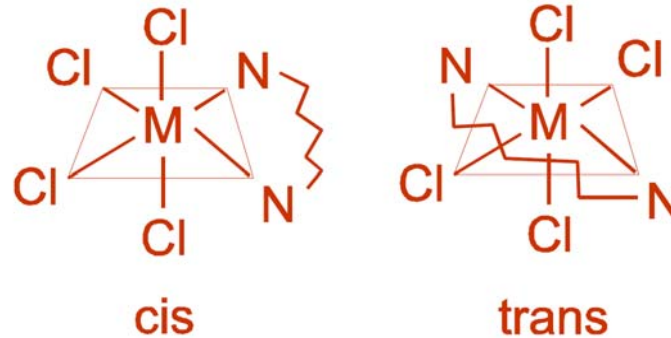


Kyselina šťavelová – váže se lépe při vyšším pH (deprotonované formy)

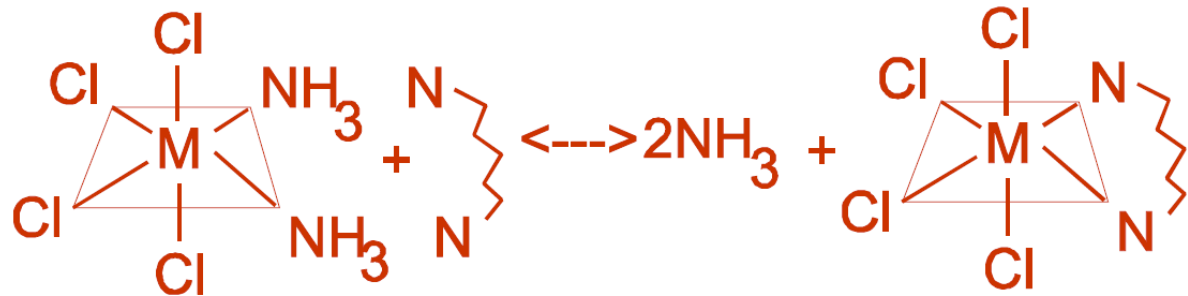


Geochemie vody

Chelatace – různé formy



Chelát preferován ve srovnání s amonným komplexem. Proč?



Cheláty výrazně zvyšují rozpustnost kationů v roztocích, pokud jsou přítomny v přírodních nebo odpadních vodách.

Mezi nejdůležitější chelatační látky patří huminové kyseliny.

Geochemie vody

TDS – celkové množství rozpuštěných látek

Je to celkové množství rozpuštěných látek po vysušení na litr nebo kilogram roztoku. TDS ovlivňuje celou řadu vlastností vodných roztoků:

- hustota - čistá voda: 1 kg/l při 4 °C, mořská voda: 1,034 kg/l
- rozpustnost – rozpustnost určitých látek klesá nebo stoupá s rostoucím TDS
- užití – vysoké TDS způsobuje vylučování solí v trubkách a strojích

Geochemie vody

TDS přírodních vod je určeno celou řadou procesů a parametrů jako jsou:

- rozpouštění a odpařování
- zvětrávání (rozpouštění/srážení, nekongruentní rozpouštění, vyluhování, iontová výměna)
- teplota
- pH
- rozpustnost plynů
- biologické procesy

<u>Water "type"</u>	<u>TDS (mg/L)</u>	<u>Examples</u>
Fresh	<1000	rain, river water, most lakes, drinking water
Brackish	1000-10000	estuaries, lagoons, near-shore aquifers, some inland seas
Saline	10000-100000	oceans, some inland seas, some geothermal waters
Brine	>100000	shallow tidal basins, geothermal waters

Geochemie vody

Rozpustnost je rovnovážné množství látky, které může být rozpuštěno v roztoku.

Nasycení je maximální koncentrace látky v roztoku.

Koncentrace je uváděna v jednotkách

molarita	mol/l
molalita	mol/kg
ppm	mg/kg, $\mu\text{g/g}$

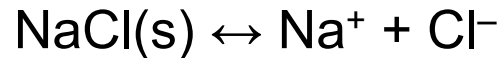
Rozpouštění

1. kongruentní – rozpouští se úplně vše
2. inkongruentní – část materiálu přechází do roztoku, část zůstává nerozpuštěna

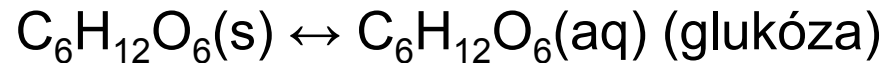
Geochemie vody

Rozpuštěné látky

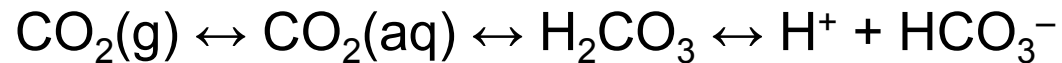
1. **Iontové látky**, které při rozpouštění disociují za vzniku ionů



2. **Kovalentní látky**, které se při rozpouštění v principu nemění



3. Kovalentní nebo iontové látky, které při rozpouštění **podléhají přeměně**



Geochemie vody

Rozpustnost



Každý mol halitu, který se rozpustí, dá vzniknout jednomu molu Na^+ a jednomu molu Cl^- .

Rozpustnost je definována jako počet molů NaCl(s) , které se rozpustí v určitém objemu vody až do dosažení nasycení a je rovno počtu molů $[\text{Na}^+]$, které je rovno počtu molů $[\text{Cl}^-]$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$

$$x = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_{\text{sp}} = x^2$$

$$\text{Rozpustnost} = x = K_{\text{sp}}^{1/2}$$

Geochemie vody

Rozpustnost

U sloučenin, které netvoří roztoky podle principu 1:1, například



Rozpustnost definujeme na základě ionu Ca^{2+}

$$\text{Rozpustnost} = x = [\text{Ca}^{2+}]$$

Dosazením

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$[\text{F}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$K_{\text{sp}} = x (2x)^2 = 4x^3$$

$$\text{Rozpustnost} = x = (K_{\text{sp}}/4)^{1/3}$$

Pro kovalentní látky



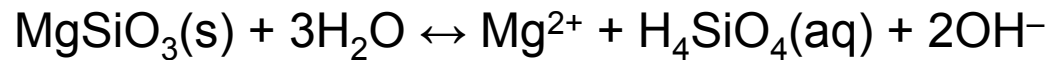
$$K_{\text{sp}} = [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \quad \text{a} \quad x = K$$

Geochemie vody

Kongruentní rozpouštění



nebo



1 mol rozpuštěného enstatitu dává vzniknout

1 molu Mg^{2+}

1 molu $\text{SiO}_2(\text{aq})$ nebo H_4SiO_4

2 molům OH^-

Rozpustnost = $x = [\text{Mg}^{2+}] = [\text{SiO}_2(\text{aq})] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{SiO}_2(\text{aq})] [\text{OH}^-]^2$$

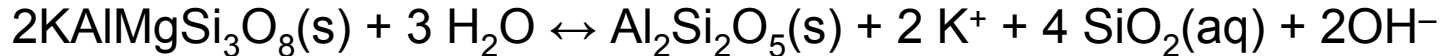
$$K_{\text{sp}} = x \times x \times (2x)^2 = 4 x^4$$

$$x = (K_{\text{sp}}/4)^{1/4}$$

Geochemie vody

Inkongruentní rozpouštění

V průběhu rozpouštění se rozpouštěná látka mění, stejný mechanismus odvození rozpustnosti



1 mol rozpuštěného živce dává vzniknout

1 molu K^+

2 molům $\text{SiO}_2(\text{aq})$

a spotřebuje

1 mol H^+ (nebo vyprodukuje 1 mol OH^-)

Rozpustnost = $x = [\text{K}^+] = \frac{1}{2} [\text{SiO}_2(\text{aq})] = -[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$$K_{\text{sp}} = [\text{K}^+] [\text{SiO}_2(\text{aq})]^2 [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{sp}} = x (1/2 x)^2 x = 1/4 x^4$$

$$x = (4 K_{\text{sp}})^{1/4}$$

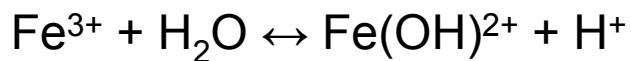
Geochemie vody

Komplexační/chelatační reakce

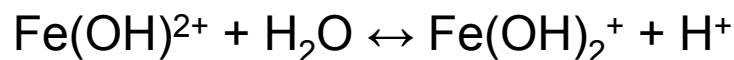
výrazně zvyšují rozpustnost jednotlivých látek. Například pro trojvalentní železo je rozpustnost hydroxidu železitého určena rovnováhou



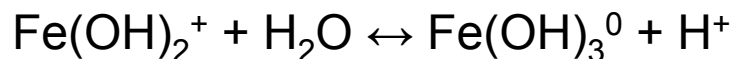
Trojvalentní železo však podléhá ve vodném roztoku komplexaci



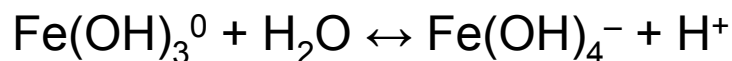
$$K_{\text{b1}} = [\text{Fe(OH)}^{2+}] [\text{H}^+] / [\text{Fe}^{3+}]$$



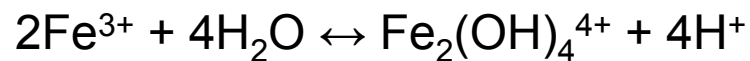
$$K_{\text{b2}} = [\text{Fe(OH)}_2^+] [\text{H}^+] / [\text{Fe(OH)}^{2+}]$$



$$K_{\text{b3}} = [\text{Fe(OH)}_3^0] [\text{H}^+] / [\text{Fe(OH)}_2^+]$$



$$K_{\text{b3}} = [\text{Fe(OH)}_4^-] [\text{H}^+] / [\text{Fe(OH)}_3^0]$$



$$K_{\text{b2-4}} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}] [\text{H}^+]^4 / [\text{Fe}^{3+}]^2$$

...

Tím jsou Fe^{3+} odčerpávány, přitom má K_{sp} za rovnováhy pořád stejnou hodnotu → celkové množství rozpuštěného Fe^{3+} je vyšší než odpovídá K_{sp} a je dáno celkovým součtem koncentrací volných ionů a všechkomplexů.

Geochemie vody

Efekt společného ionu

Ve složitých roztocích vede uvolňování společného ionu ke snížení rozpustnosti obou látek proti očekávané hodnotě

Například NaCl a CaCl₂ produkují rozpouštěním Cl⁻

Rozpustnost NaCl je možné definovat jako $x = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}}$

Rozpustnost CaCl₂ je možné definovat jako $y = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-]_{\text{CaCl}_2}$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{roztok}} = x + 2y$$

Společné rozpouštění uvolňuje Cl⁻ iony, jejichž koncentrace je pro NaCl i CaCl₂ vyšší, než odpovídá jejich rovnovážným konstantám. Proto dojde k tomu, že musí být koncentrace Na⁺ i Ca²⁺ nižší a tím je nižší i jejich rozpustnost (dosazení za koncentrace z předchozích rovnic vede ke kubické rovnici).

Je však možné demonstrovat na rozpustnosti NaCl za přítomnosti Cl⁻ v roztoku:

$$\text{rozpustnost} = x = [\text{Na}^+] \quad [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} = x \quad [\text{Cl}^-]_{\text{roztok}} = y$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] = x (x+y) = x^2 + y$$

$$x = (K_{\text{sp}} - y)^{1/2} \quad (\text{pro „čistý“ roztok NaCl rozpustnost } x = K_{\text{sp}}^{1/2})$$

Rozpuštěné plyny

$$A_g = A_{aq}$$

$$K_H = [A_{aq}] / p_A$$

$$P_{atm} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Henryho konstanty při 25 °C

Plyn	K_H	ΔH (J/mol)
CO ₂	3,38 · 10 ⁻²	-21,93
CH ₄	1,34 · 10 ⁻³	-16,61
H ₂	7,90 · 10 ⁻⁴	-5,05
N ₂	6,48 · 10 ⁻⁴	-12,44
O ₂	1,28 · 10 ⁻³	-14,64

Výpočet rozpustnosti plynu ve vodě - kyslík

O₂ ve vzduchu = 20,95 % (objem)

$$P_{O_2} = 0,2095 (P_{atm} - P_{H_2O})$$

$$[O_{2\ aq}] = K_H p_{O_2}$$

normální tlak = 10⁵ Pa = 1 atm = 760 mm Hg

Tlak par vody při 25 °C = 23,456 mm Hg

Parciální tlak: $p_{H_2O} / p_{atm} = 23,456 / 760 = 0,031$

($p_{CO_2} = 10^{-3,5} = 0,000316$)

$p_{O_2} = 0,2095 (1 - 0,031) = 0,2030$

$[O_{2\ aq}] = K_H p_{O_2} = 1,28 \times 10^{-3} \cdot 0,2030 = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} \right)$$

$$d \ln K = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{T^\circ}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$K_T = K_{T^\circ} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)}$$

Jaká bude rozpustnost kyslíku při 10 °C?

25 °C 2,6 × 10⁻⁴ mol/l = 8,32 mg/l

Dosadíme a obdržíme 11,4 mg/l.