

pH a Eh

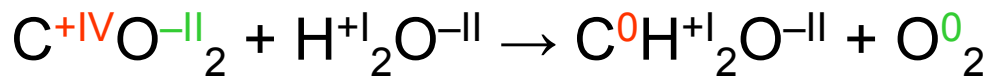
hlavní parametry přírodního prostředí

Stabilita určována:

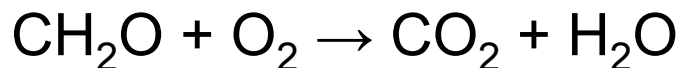
- pH – karbonátový systém, výměnné reakce jílových minerálů
 - Rezervoáry: kyselost - CO₂ v atmosféře, bazicita - vápencové horniny
- Eh – fotosyntéza, dýchání a tlení; redox reakce na povrchu
 - Rezervoáry: oxidační – kyslík v atmosféře a oxidované látky, redukční – odumřelá biota, sulfidy

Rozhodující reakce

Fotosyntéza



Dýchání, tlení



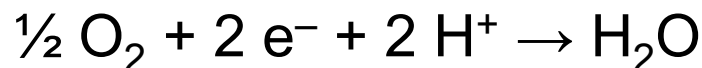
CH₂O = prototyp organických látek – C:H:O přibližně v poměru 1:2:1

Vzájemný vztah pH a Eh

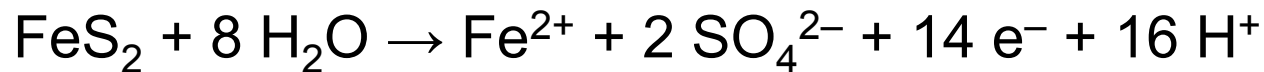
změny pH jsou často důsledkem redox reakcí (a ne naopak)

Příklady:

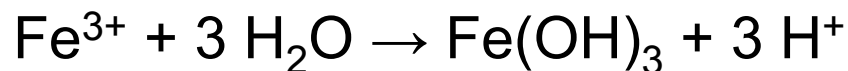
Redukce kyslíku



Zvětrávání pyritu



Oxidace Fe^{2+} a jeho následná hydrolýza:



Interpretace

Problémy

Naměřený redox potenciál obvykle neodpovídá koncentračnímu zastoupení jednotlivých redox párů a nedá se s konkrétními jednoduchými redox reakcemi korelovat.

Obvykle uváděné příčiny:

- přítomnost několika redox párů
- pomalé dosahování termodynamické rovnováhy
- dynamický stacionární stav systému s nízkým zastoupením oxidovaných nebo redukovaných složek
- mnohastupňový přechod elektronů v jednotlivých redox párech

Uvedené důvody pak vedou k tomu, že se hodnoty Eh často jen konstatují bez interpretace a hlubší analýzy toho, co znamenají pro další vývoj sledovaného systému.

Eh

Nernstova rovnice a aktivita elektronů

Redox reakce



Aktivita elektronů

$$\Delta G_r = G_{\text{ps}} - G_{\text{ls}} = G_{\text{Red}} - G_{\text{Ox}} - G_{e^-}$$

$$\Delta G_r = G_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} - (G_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln a_{\text{Ox}}) - n(G_{e^-}^\circ + RT \ln a_{e^-})$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{e^-}^n}$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{e^-}^n}$$

$$\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{e^-}^n} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$$\log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{e^-}^n} = \frac{1}{2,303} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right)$$

Nernstova rovnice

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$-n \log a_{e^-} + \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = \frac{1}{2,303} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right)$$

$$p\varepsilon = -\log a_{e^-} \quad (\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+})$$

$$p\varepsilon = \frac{1}{2,303n} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right) - \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$p\varepsilon^0 = \frac{1}{2,303n} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right)$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Interpretace

Nernstova rovnice

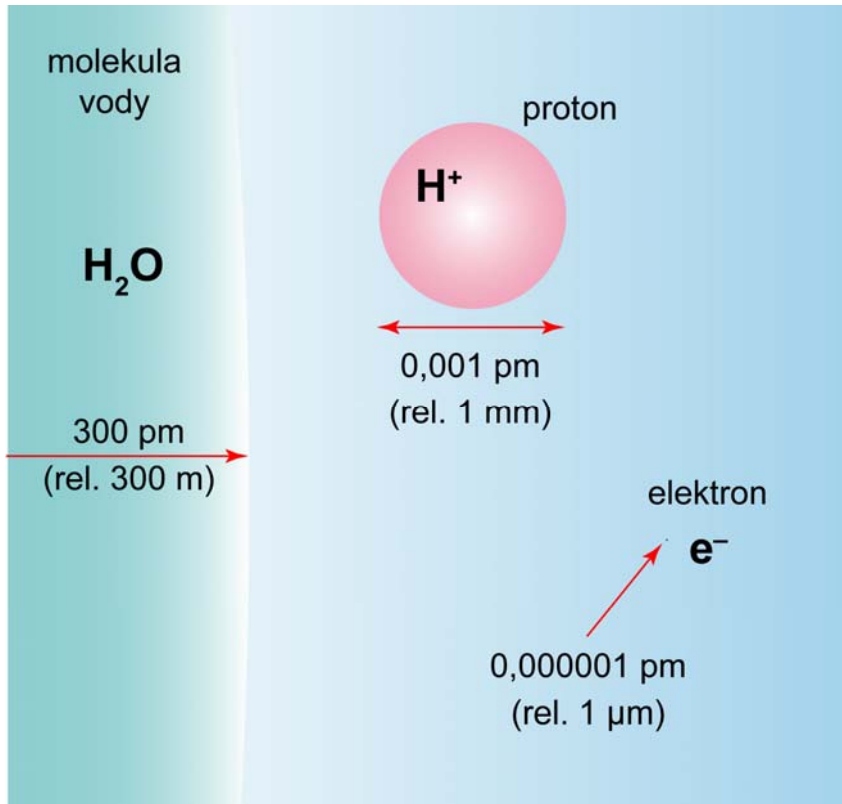
$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

aktivita elektronů

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} + \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

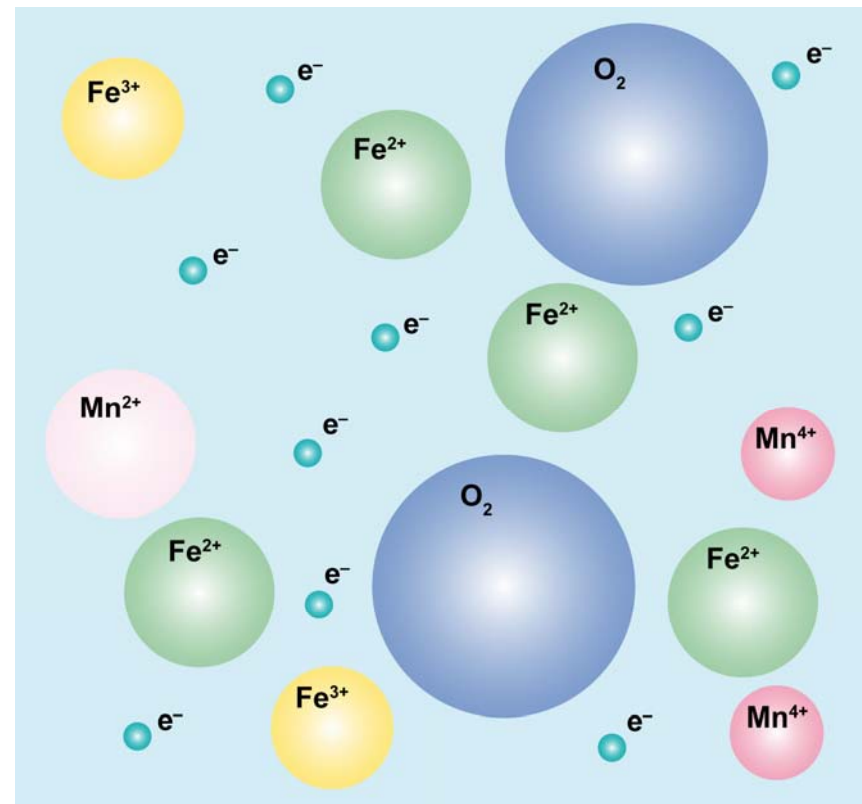
$$p\varepsilon = \frac{F}{2,303RT} Eh \quad Eh = \frac{2,303RT}{F} p\varepsilon$$

Velikost částic



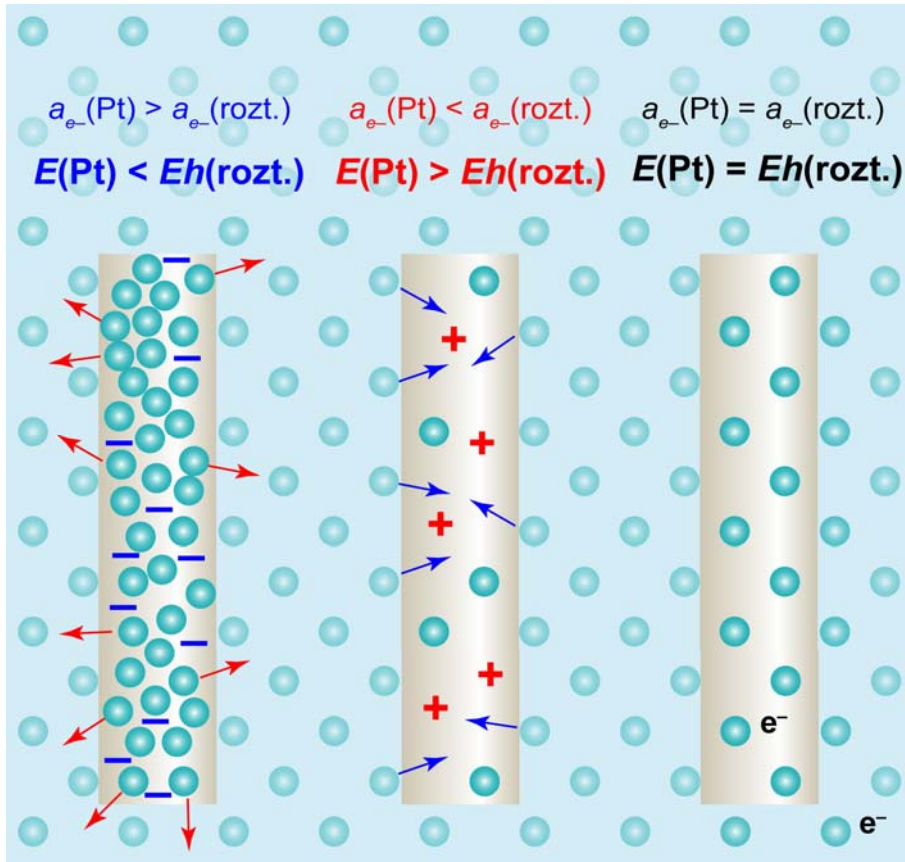
Proton i elektron mají nějaký nosič.

Identifikace elektronů

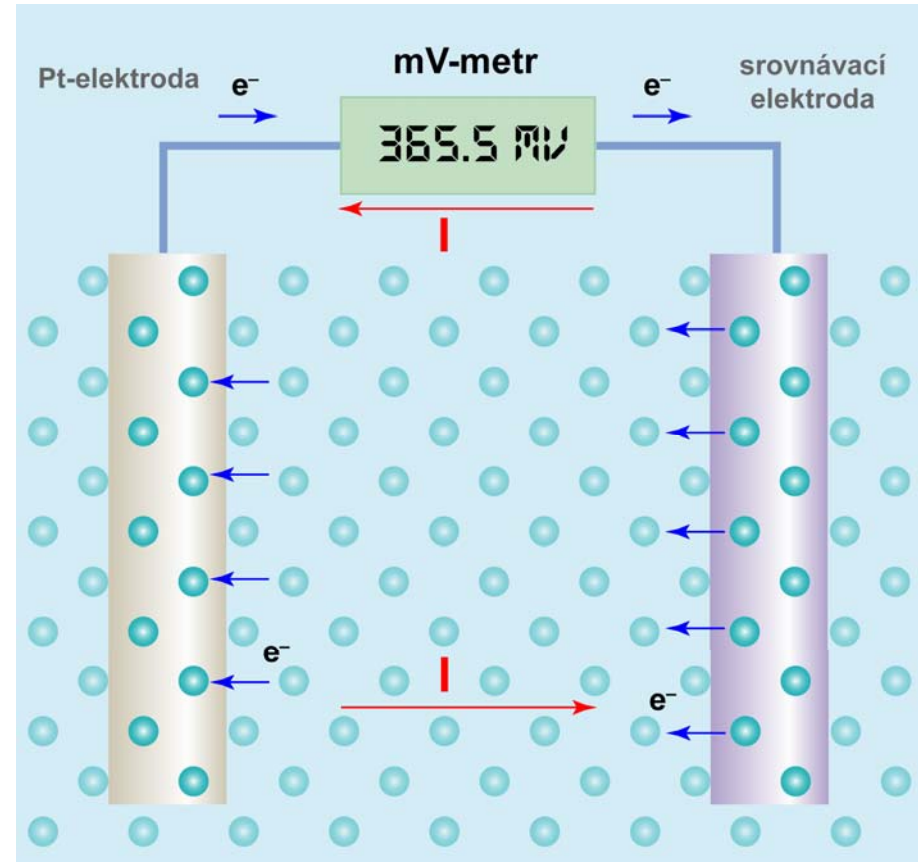


Volné elektrony není možné přiřadit konkrétní reakci.

Měření redox potenciálu

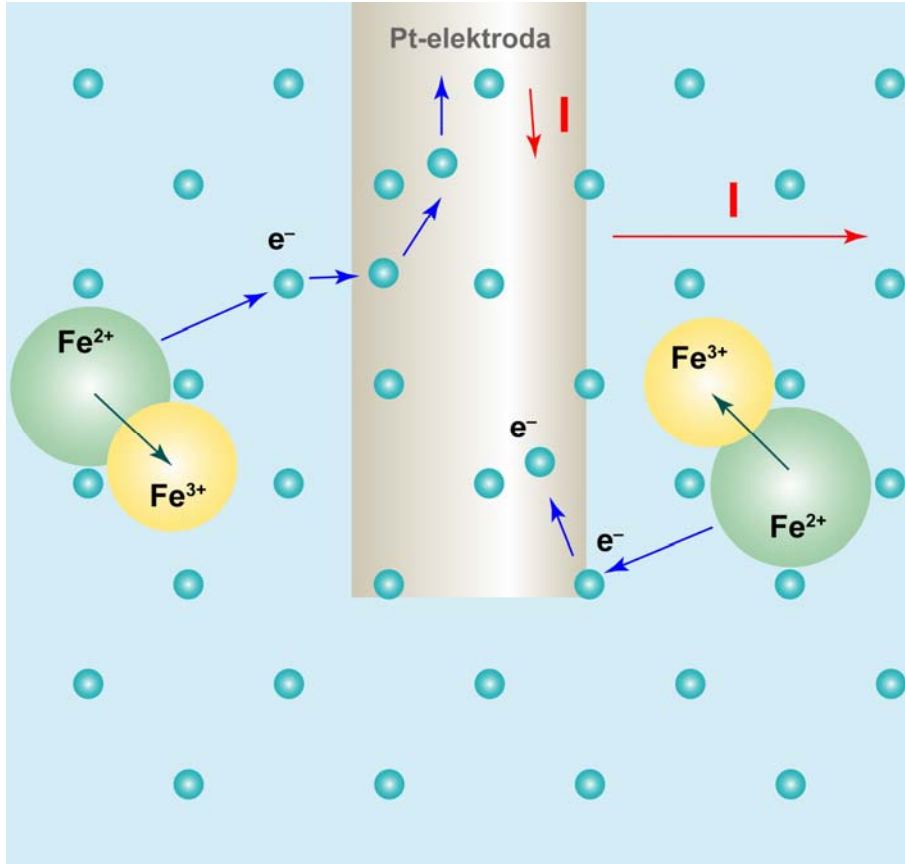


Ustavení rovnováhy elektronů mezi vodičem a prostředím.

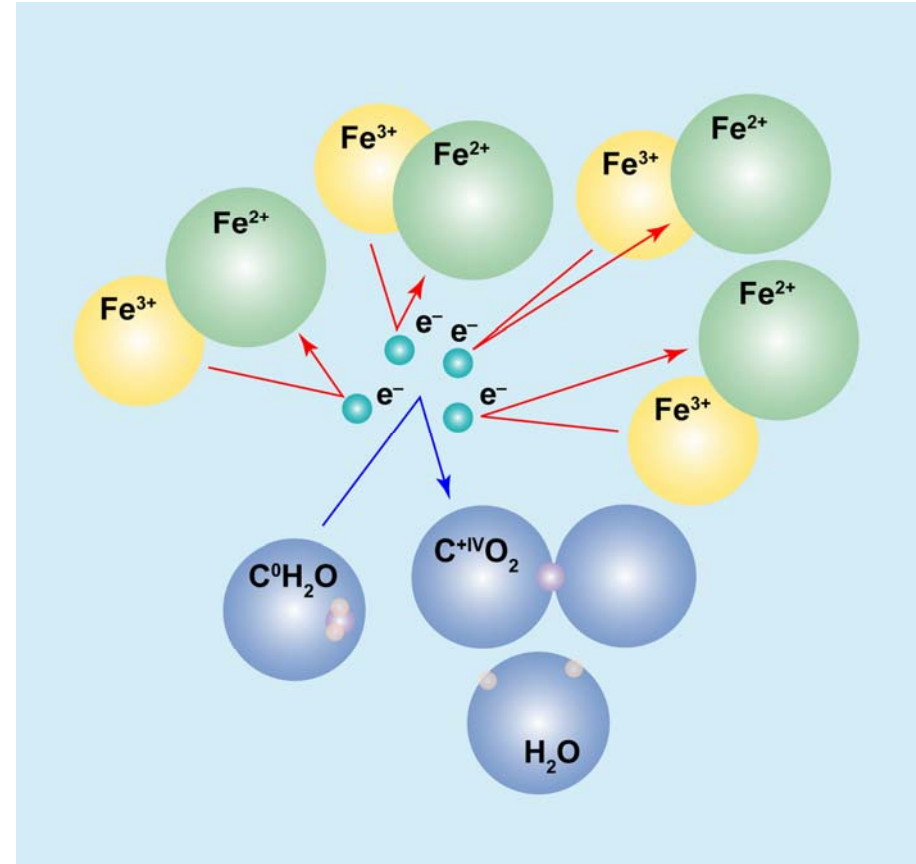


Tok elektronů mezi elektrodami.

Měření redox potenciálu

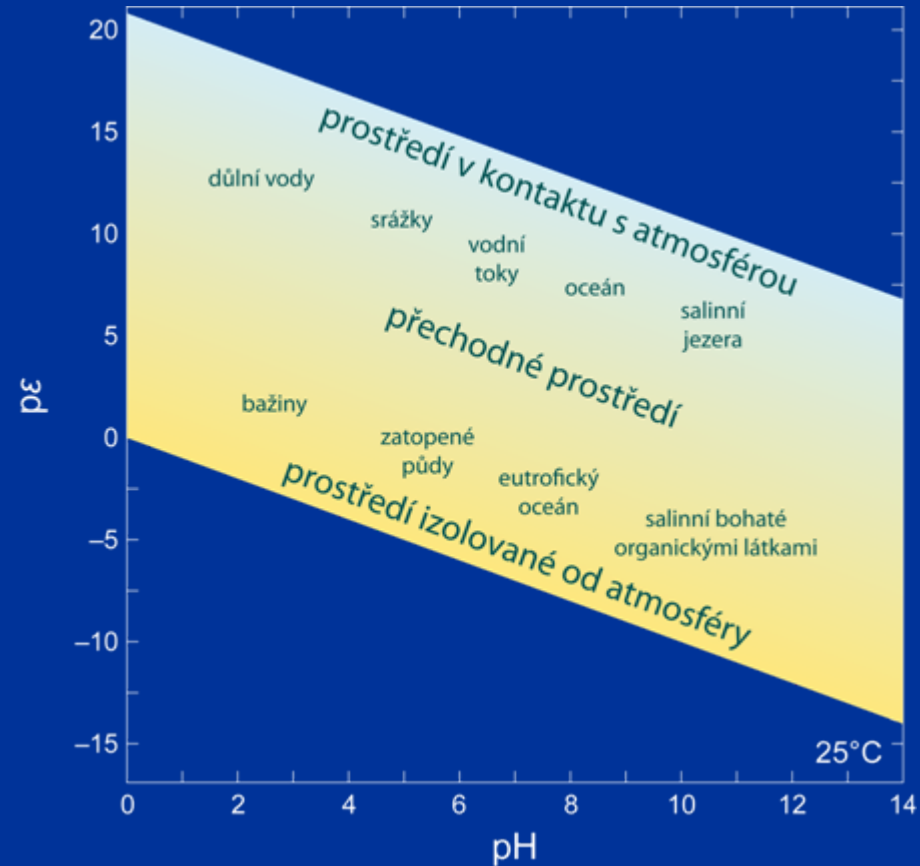
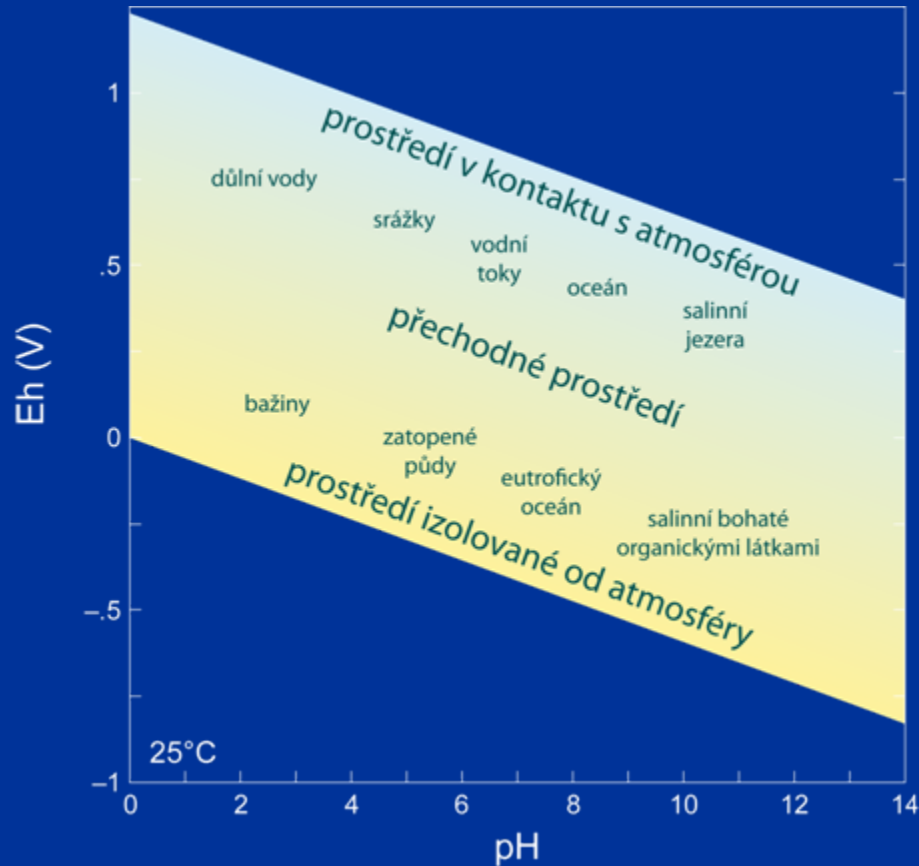


Při nízké koncentraci jedné složky redox páru může měření ovlivňovat aktivitu elektronů.



V průběhu reakcí a ustavení stacionárního stavu není dosaženo termodynamické rovnováhy mezi reagujícími látkami.

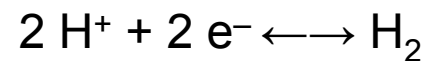
Eh-pH a pε-pH diagramy



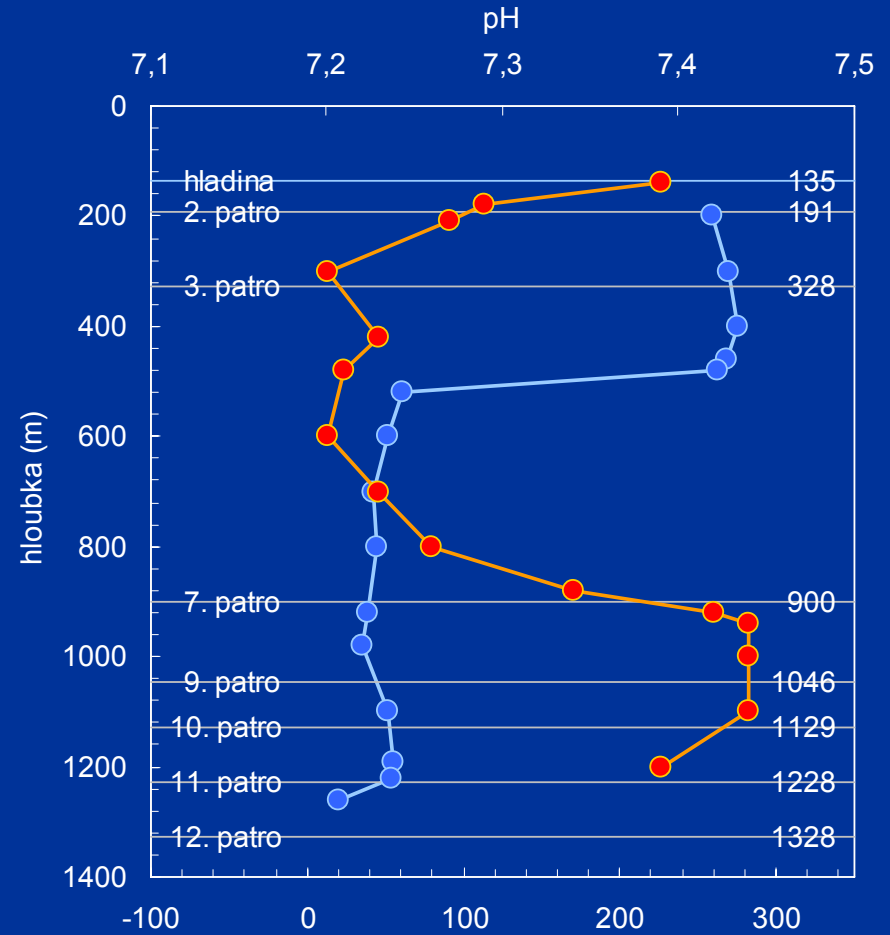
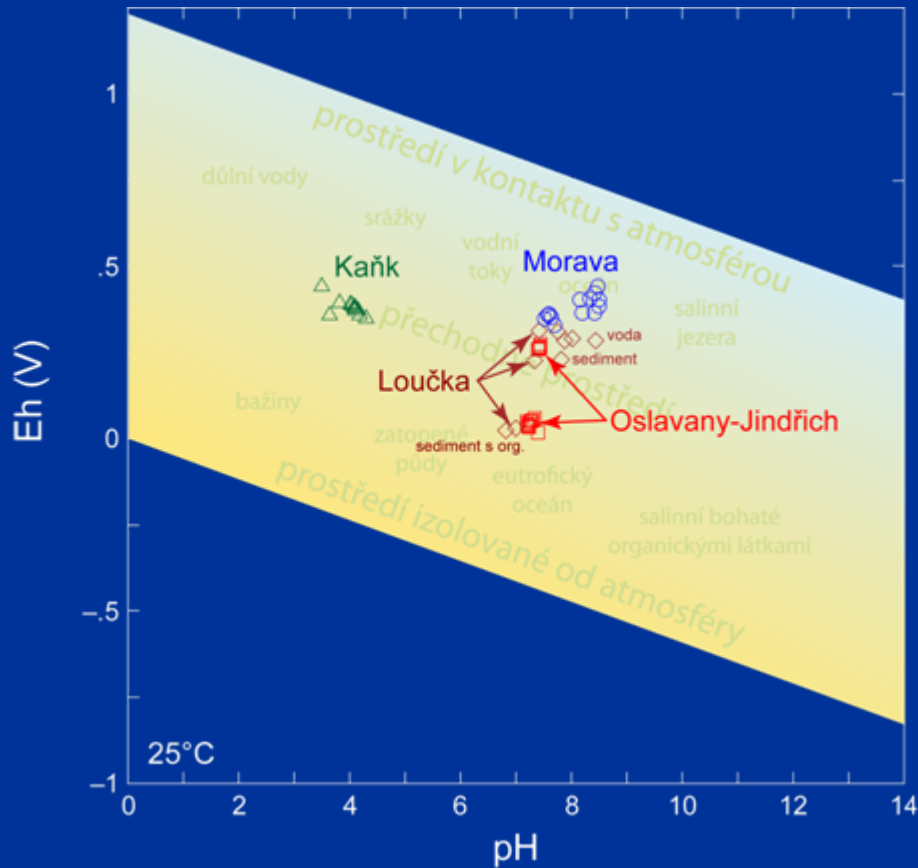
Horní hranice:



Dolní hranice:



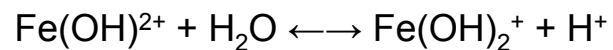
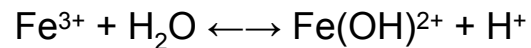
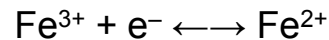
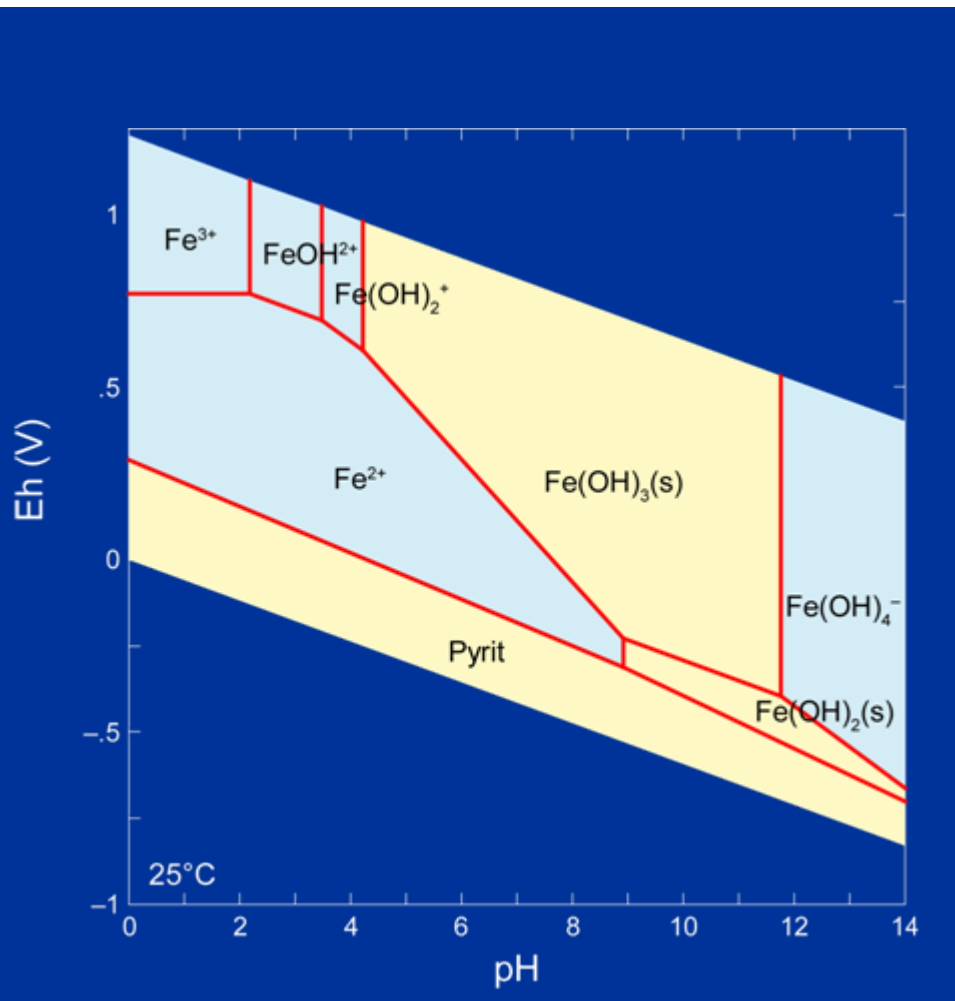
Typické hodnoty



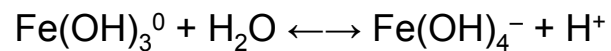
Povrchové toky a podzemní vody.

Zbýšov – Jindřich.

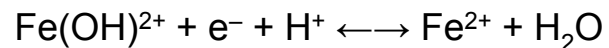
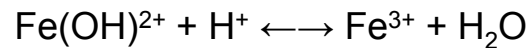
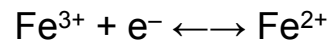
Stabilita a rovnováhy



...



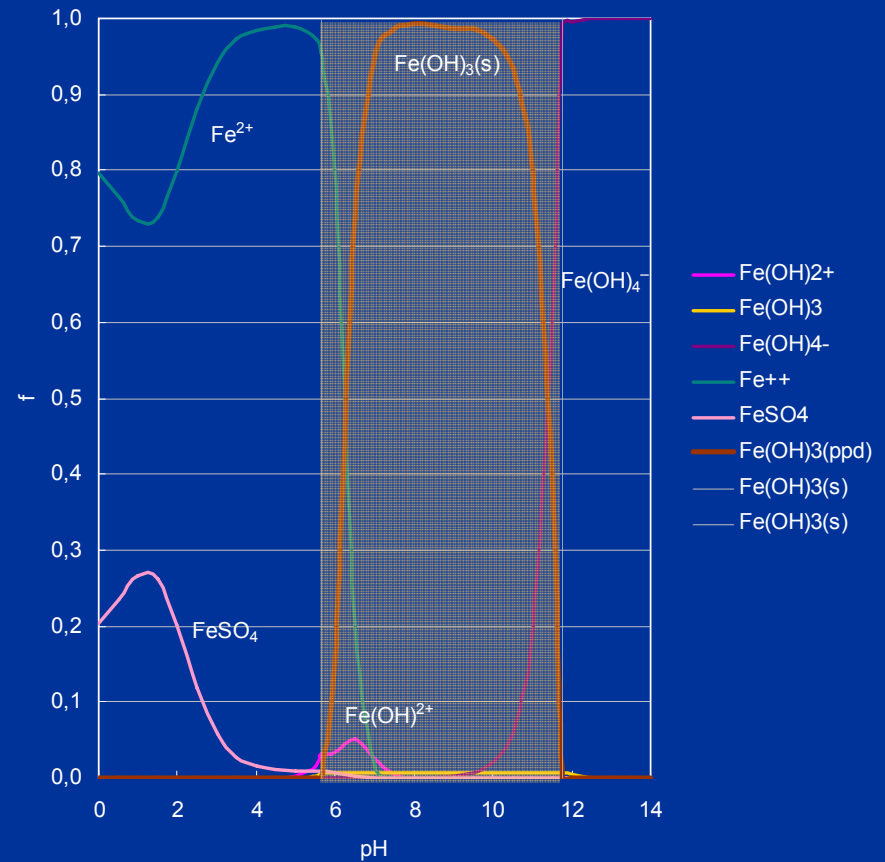
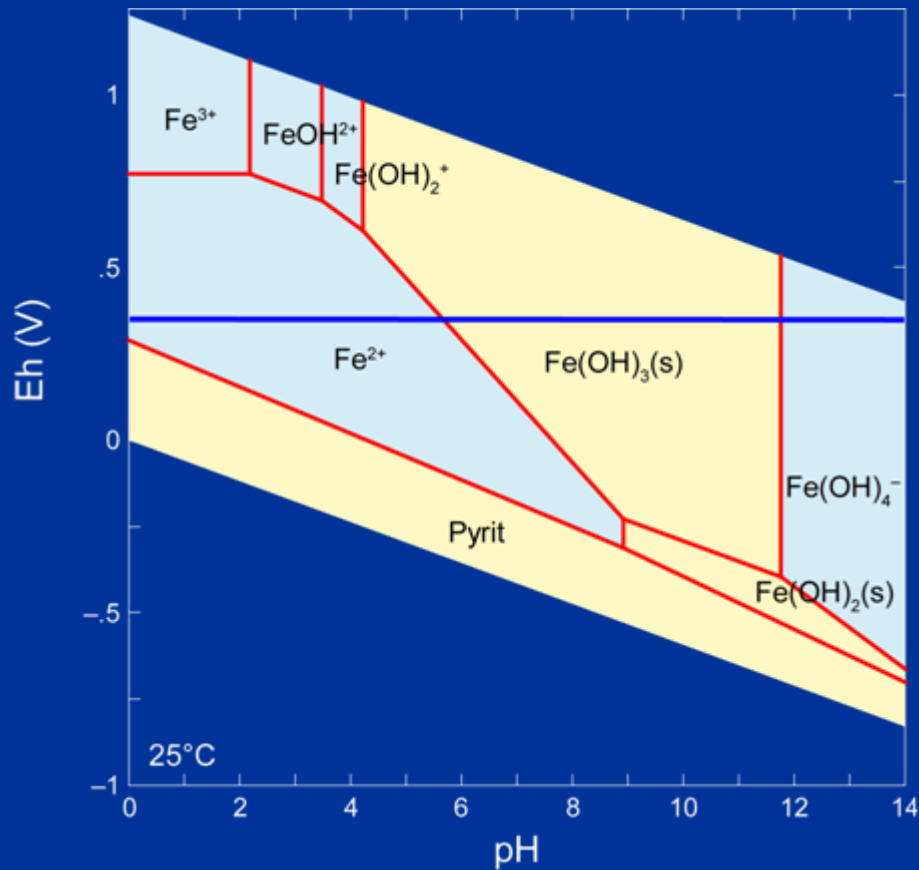
a jejich kombinace



Stabilitní diagram pro rozpuštěné železo.

Aktivity jednotlivých složek: $\text{Fe} = 10^{-5}$, $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-4}$, $\text{Na}^+ = 8 \times 10^{-5}$.

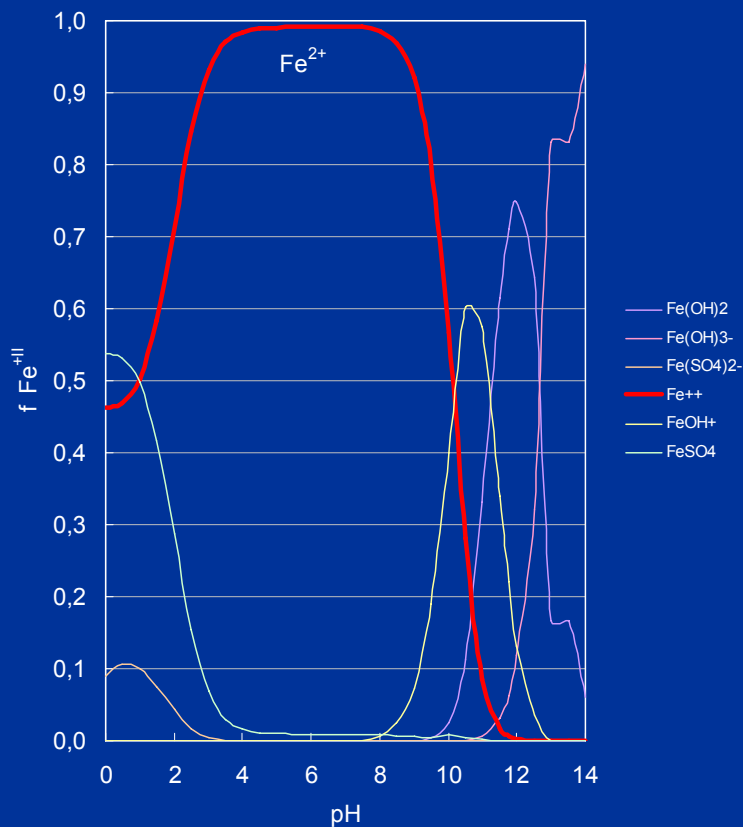
Stabilita a rovnováhy



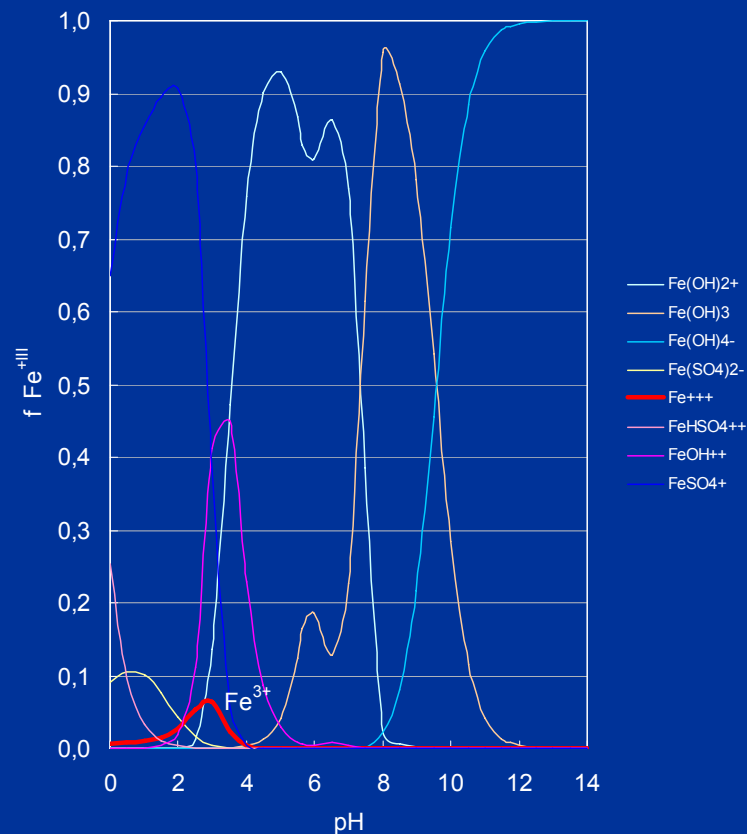
Stabilitní diagram pro rozpuštěné železo.
Aktivity jednotlivých složek: $\text{Fe} = 10^{-5}$, $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-4}$,
 $\text{Na}^+ = 8 \times 10^{-5}$.

Distribuce jednotlivých forem Fe v závislosti
na pH při Eh = 350 mV.

Stabilita a rovnováhy

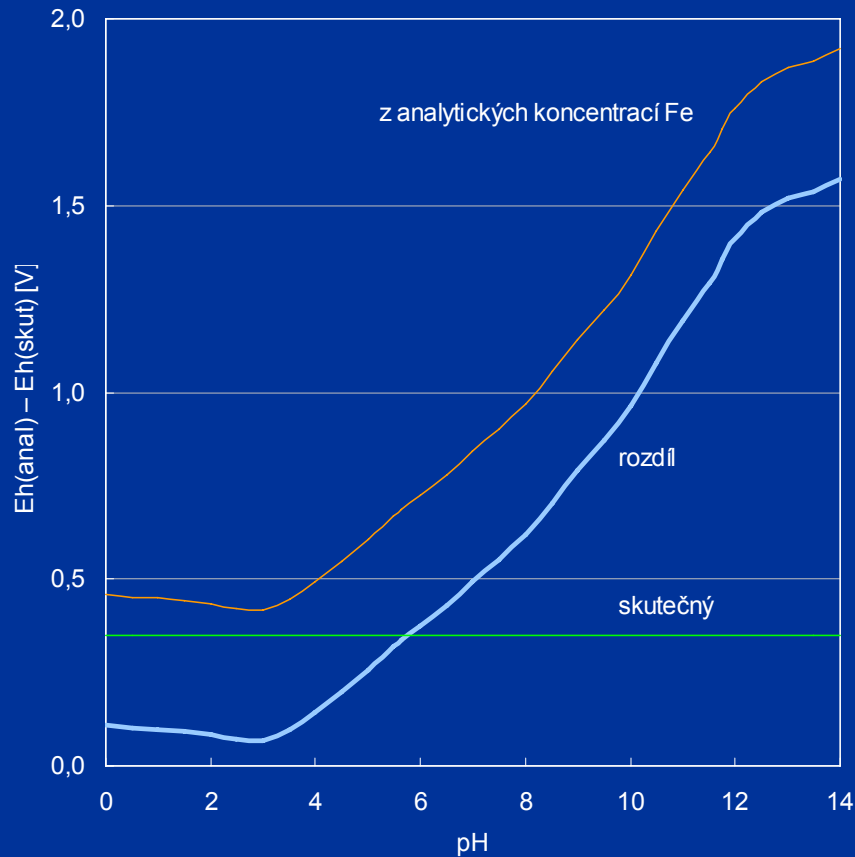


Distribuce dvojhvalentního železa v závislosti na pH.
Aktivita $\text{Fe} = 10^{-5}$, $E_h = 350$ mV.

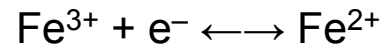


Distribuce trojhvalentního železa v závislosti na pH.
Aktivita $\text{Fe} = 10^{-5}$, $E_h = 350$ mV.

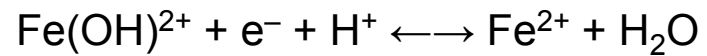
Interpretace údajů



Rozdíl mezi skutečným Eh a vypočítaným z analytických údajů. Aktivita Fe = 10^{-5} .



$$Eh^0 = 0,769 \text{ V}$$



$$Eh^0 = 0,898$$

...

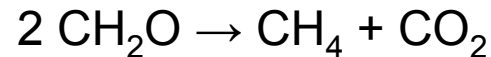
Eh nelze počítat z analytických údajů, je nutné geochemické modelování.

Standardní potenciál závisí na vyhodnocované reakci.

Atropogenní ovlivnění

Redukční:

- komunální odpady
- organické odpady - papírny, cukrovary, pivovary
- ropné látky
- chlorované uhlovodíky



Oxidační:

- snížení hladiny podzemní vody (přístup atmosféry)