
2 Geochemie vody

Josef Zeman

Geochemie vody

- prostředí pro reakce
- reaktant
- klíčové parametry
- důležité oblasti
 - pH – Brönsteadtova koncepce kyselosti vodných roztoků
 - chování iontů v roztocích
 - kvantifikace rozpustnosti ve vodě a celkové množství rozpuštěných látek (mineralizace, TDS – Total Dissolved Solids)
- klíčové parametry
 - pH
 - Eh – ORP, E_H , pe, $p\varepsilon$, f_{O_2} , $\log f_{O_2}$
 - T (°C)
 - elektrická vodivost ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
 - TDS (total dissolved solids), mineralizace
 - alkalita, acidita
- hlavní složky
 - Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}
 - HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

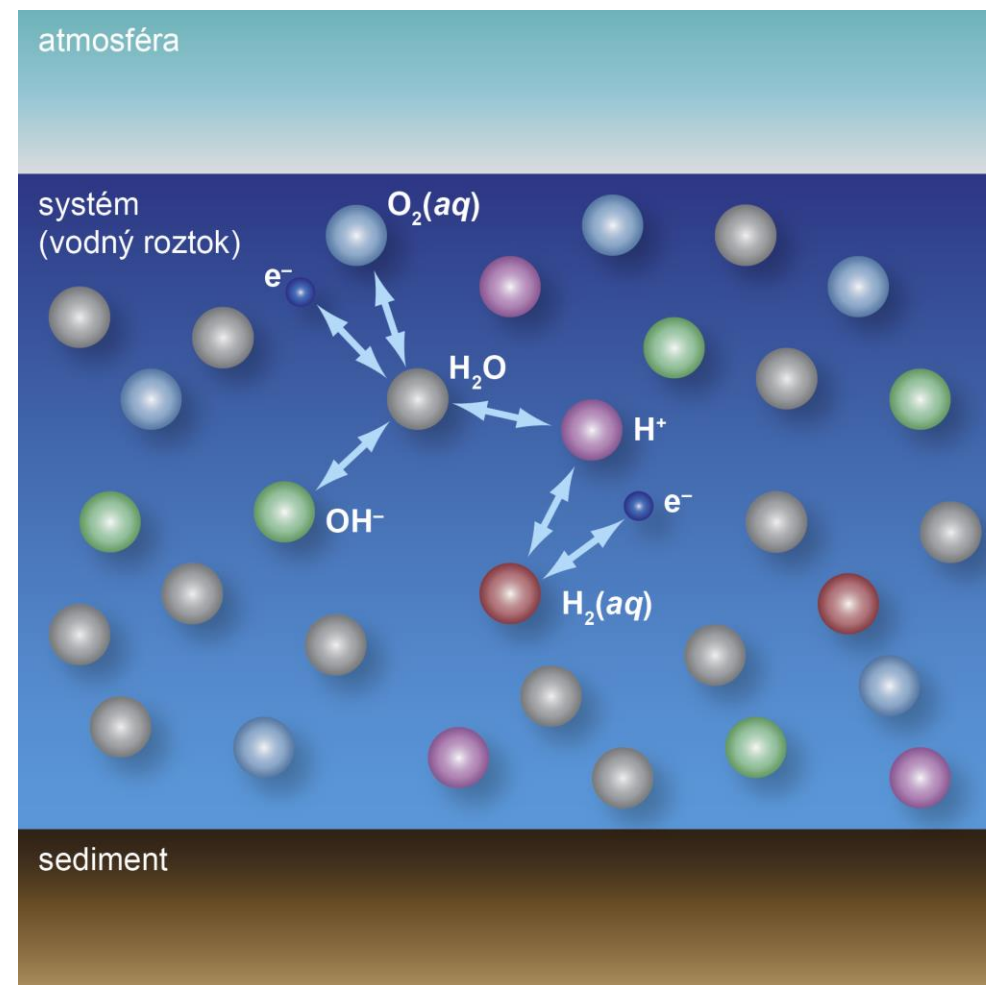
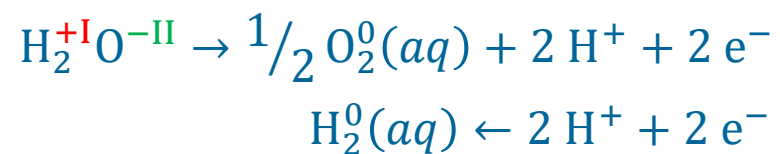
Geochemie vody

□ vodné prostředí

■ pH

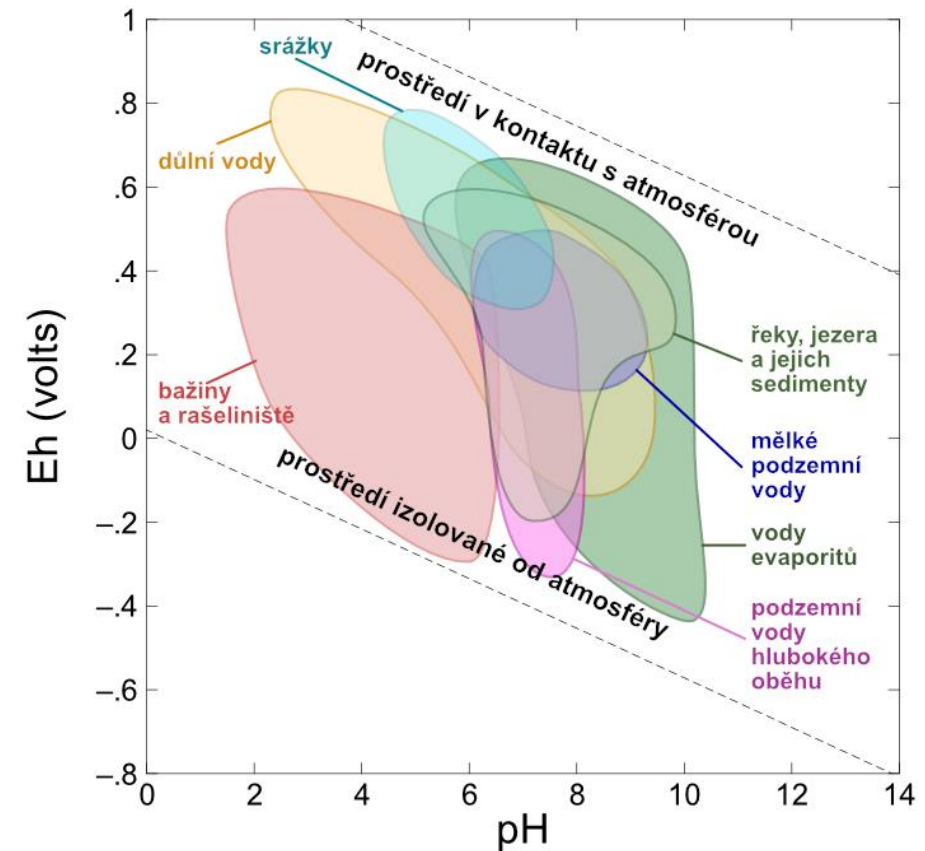
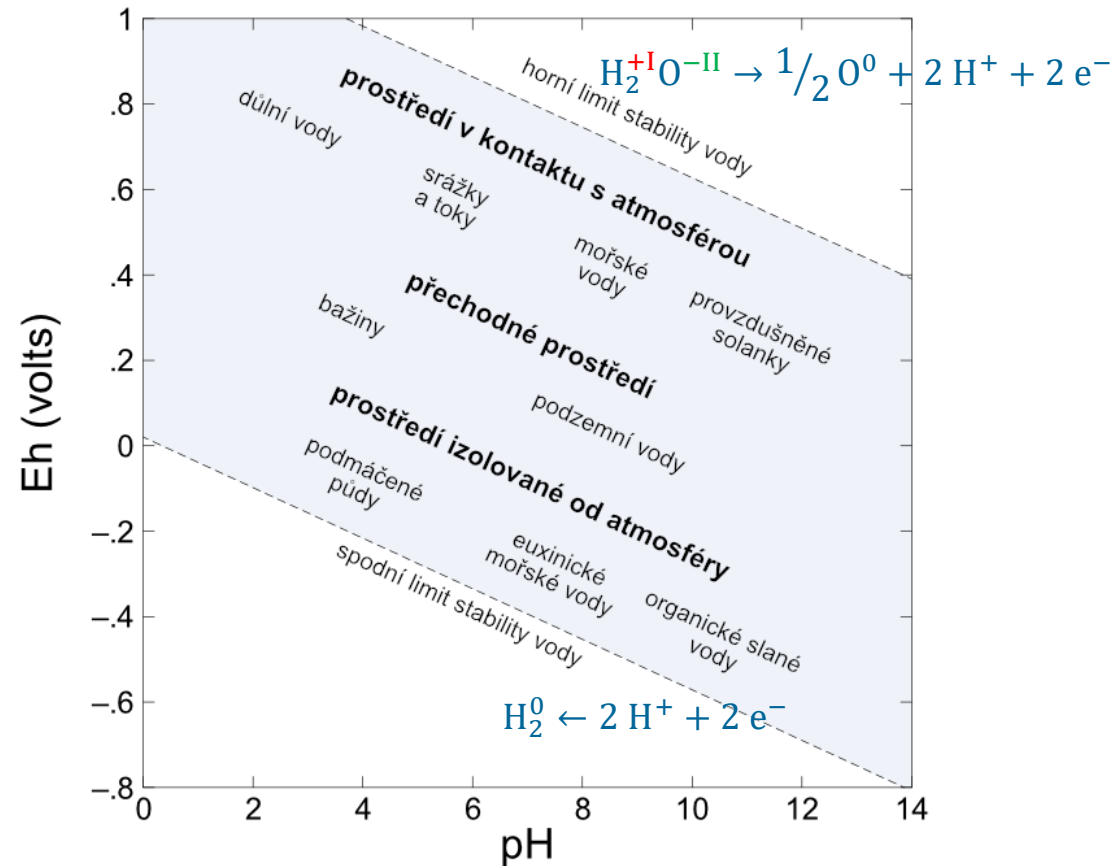


■ Eh (ORP)



Geochemie vody

□ stabilita vody



Geochemie vody

□ pH

- záporný dekadický logaritmus aktivity protonů



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

autoprotolýza vody

$$K_w = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad K_w \approx 10^{-14}$$

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$$

neutrální pH



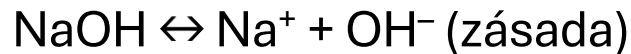
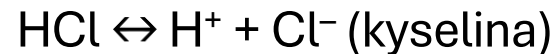
regulace pH



Geochemie vody

□ Kyseliny a zásady

- Brönsteadtovy kyseliny obsahují H^+ a OH^-



- voda je zároveň kyselinou a zásadou



Neutrální roztok obsahuje stejné množství H^+ a OH^-

- rovnovážná konstanta

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ při } 25^\circ\text{C}$$

Geochemie vody

Neutrální roztok má vždy $[H^+] = [OH^-]$

Nastavením $[H^+] = [OH^-] = x$ dostáváme

$$K_w = x^2 = 10^{-14} \text{ a } x = 10^{-7} \text{ mol/l } H^+$$

$$pH = -\log a_{H^+} \sim -\log [H^+]$$

a v neutrálním roztoku při 25 °C

$$pH = -\log [10^{-7}] = 7$$

Méně obvyklá proměnná

$$pOH = -\log a_{OH^-} \sim -\log [OH^-]$$

V neutrálním roztoku

$$pOH = pH = 7$$

V libovolném roztoku při 25 °C

$$pH + pOH = 14$$

Geochemie vody

K_w je teplotně závislá

T (°C)

0

25

60

K_w

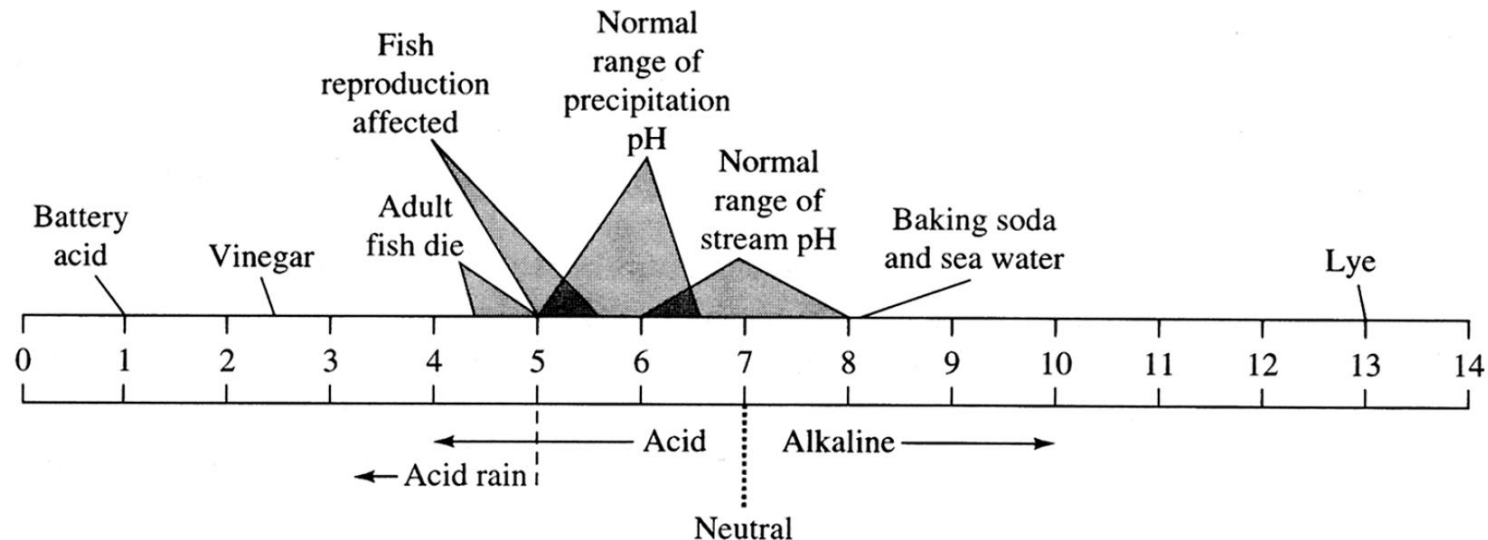
$10^{-14,94}$ méně disociovaná

$10^{-14,00}$

$10^{-13,02}$ více disociovaná

„nízké“ pH je < 7 = kyselý roztok = vysoká konc. H^+

„vysoké“ pH je > 7 = zásaditý roztok = nízká konc. H^+



Karbonátový systém

- Vodný systém CO_2 určuje základní pH většiny přírodních vod

$\Sigma \text{CO}_2(\text{aq})$ = všechny rozpuštěné formy karbonátových látek

CO_2 se nachází ve vodě ve 4 formách propojených 4 reakcemi

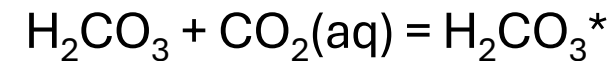
Rozpuštěný CO_2

kyselina uhličitá

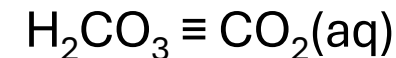
(zanedbatelné zastoupení)

H_2CO_3

často se používá spojení



nebo



Bikarbonátový (hydrogenuhličitánový) ion

HCO_3^-

Karbonátový (uhličitánový) ion

CO_3^{2-}

V neutrálním roztoku $\text{pOH} = \text{pH} = 7$

V libovolném roztoku při 25 °C $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Karbonátový systém



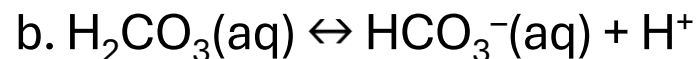
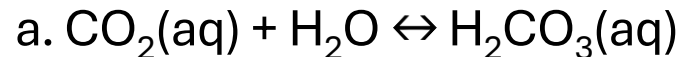
K_H

Reakce rozpouštění plynu (Henryho zákon).



$K_{\alpha 1}$

Změna vazeb, hydratace a disociace kyseliny (protolýza) jsou spojeny do jedné reakce. Je to kombinace



Zastoupení H_2CO_3 je jen malé, proto se často používá tohoto zkráceného zápisu a $K \approx K_{\alpha 1}$



$K_{\alpha 2}$

Disociace (protolýza) kyseliny uhličitě do druhého stupně

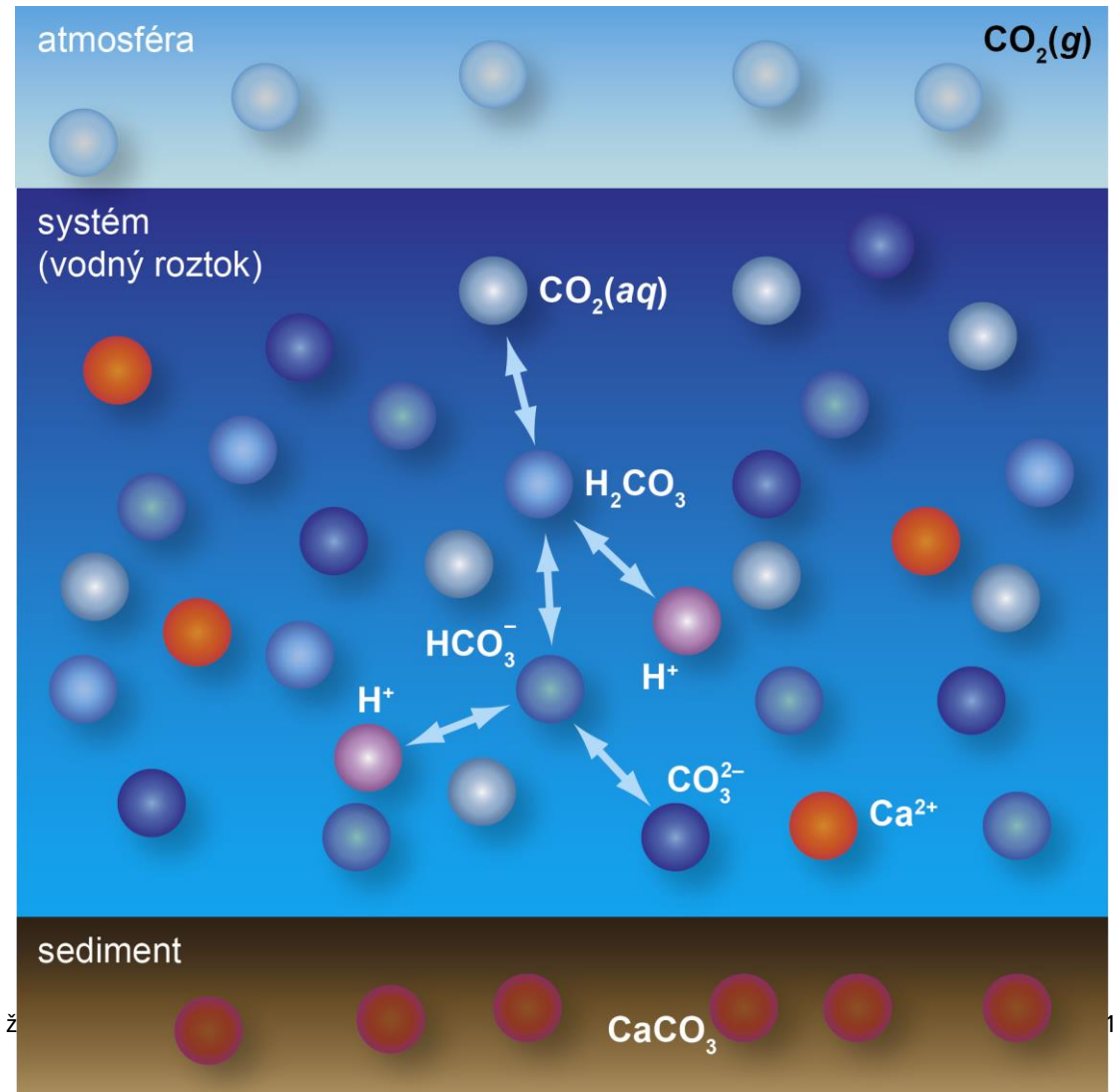
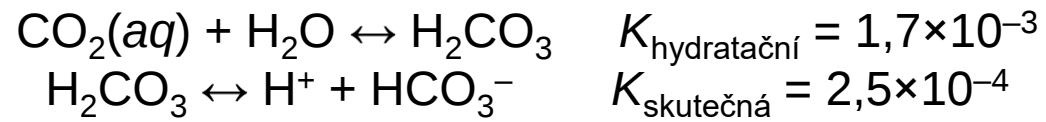


K_{sp}

Reakce rozpouštění nebo srážení. K je označována indexem „sp“ (solubility product)

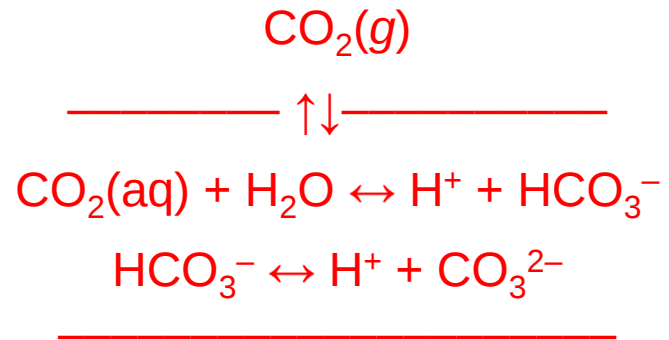
Karbonátový systém

- rozpuštěné karb. látky

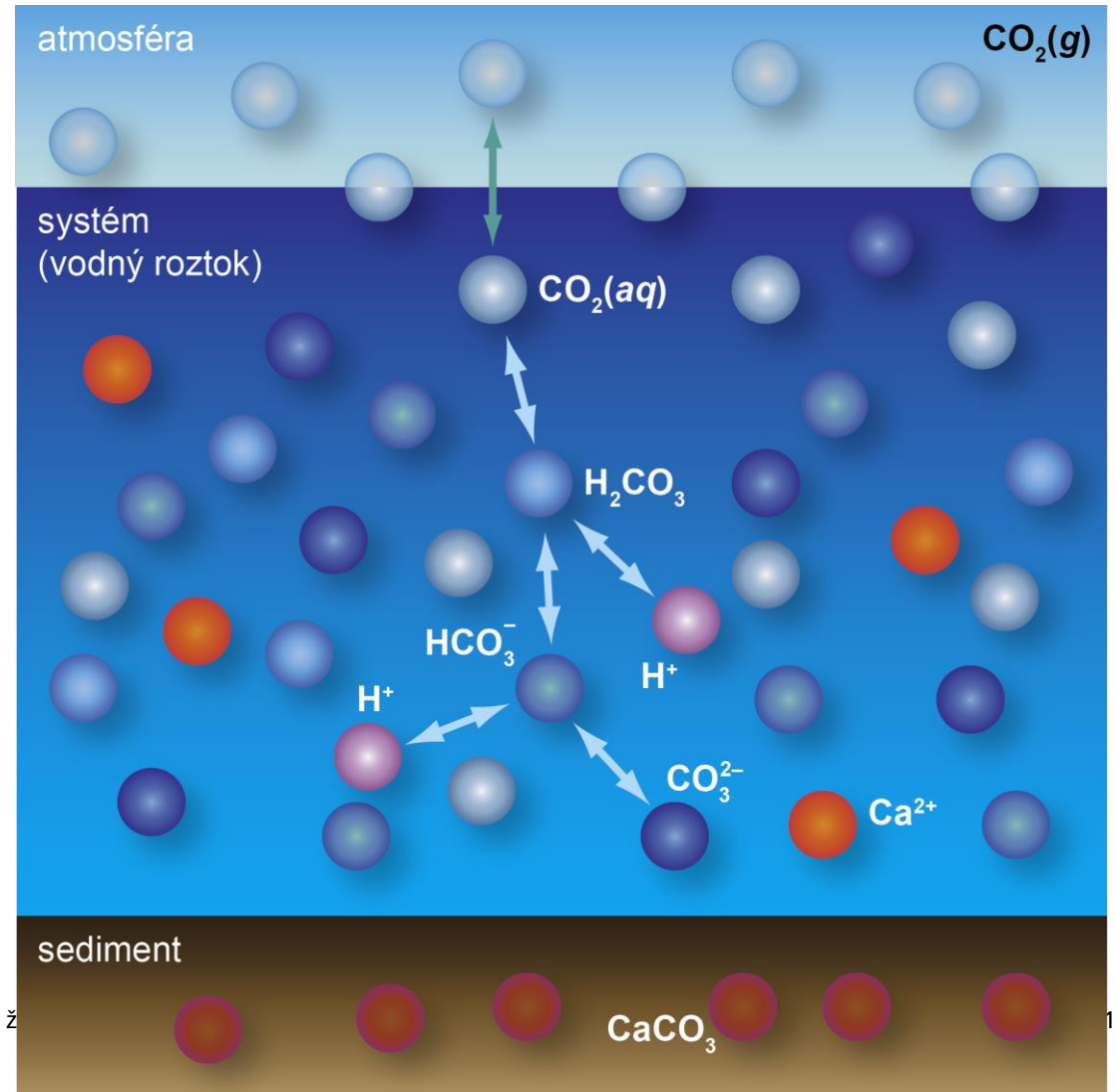


Karbonátový systém

- $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{karb. látky}$

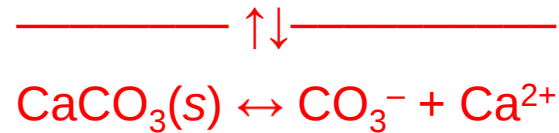


pro $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ (0,03 % v atm.) je $\text{pH} \approx 5,6$

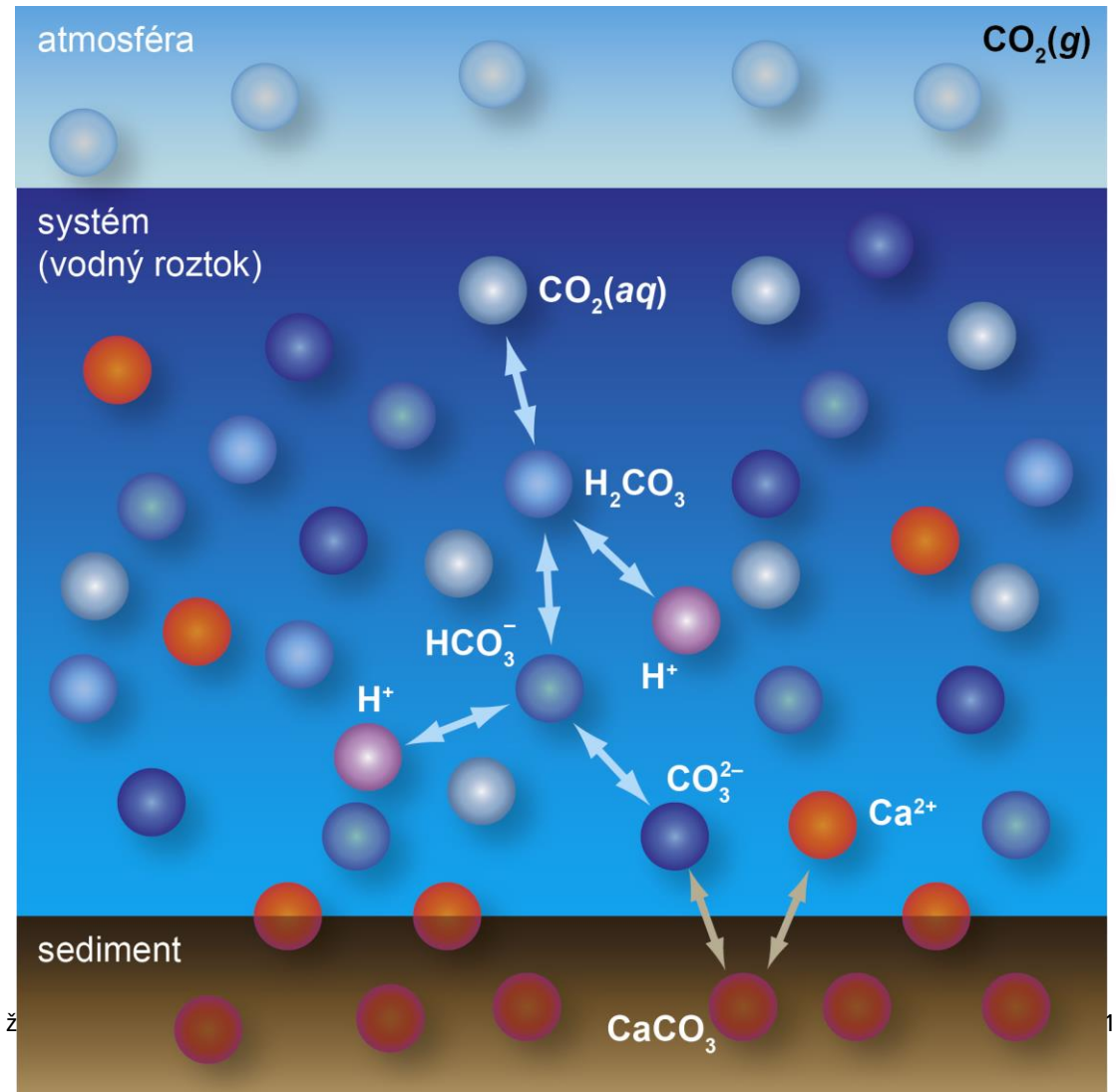


Karbonátový systém

- karb. látky $\leftrightarrow$ uhličitan

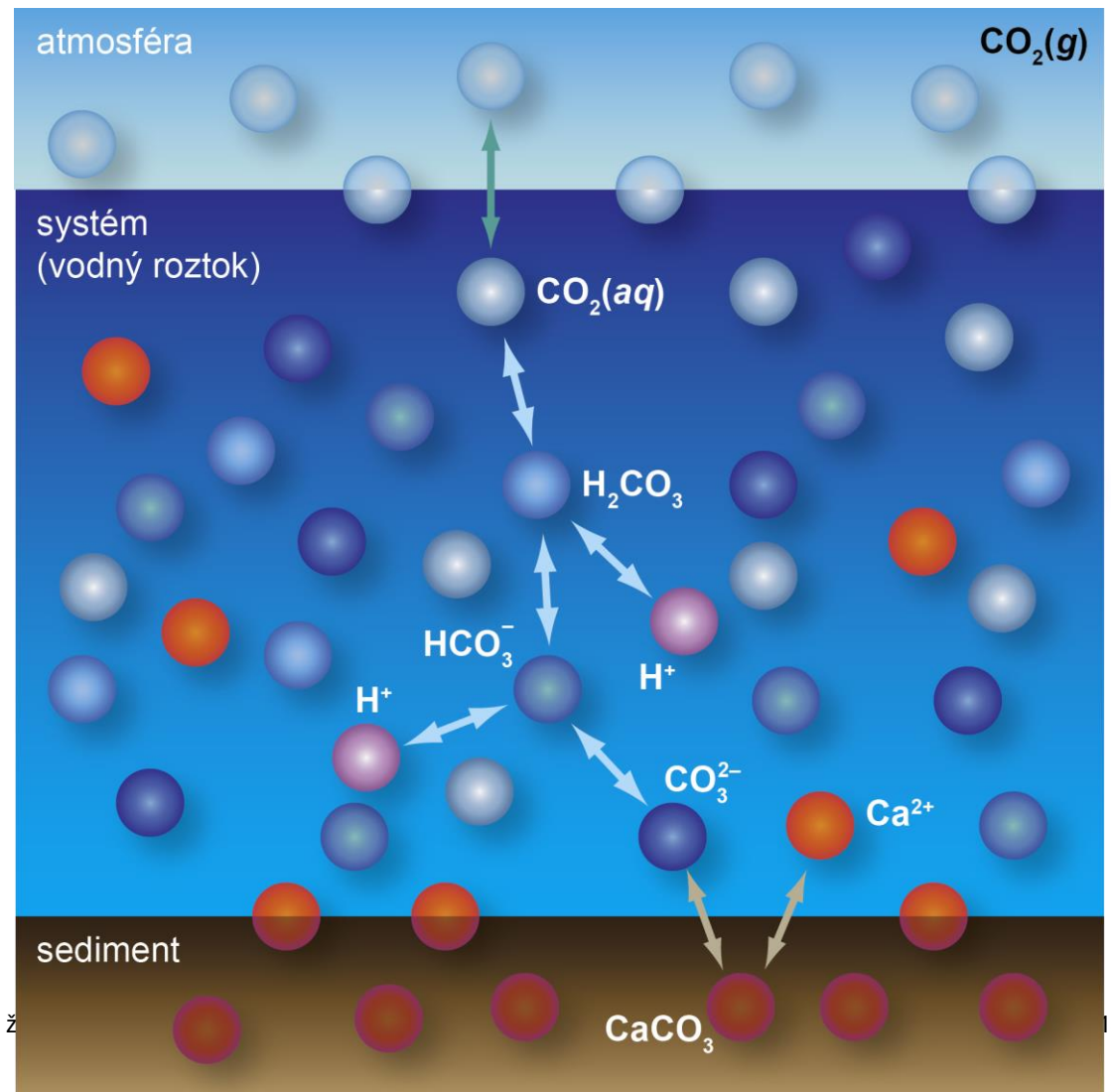
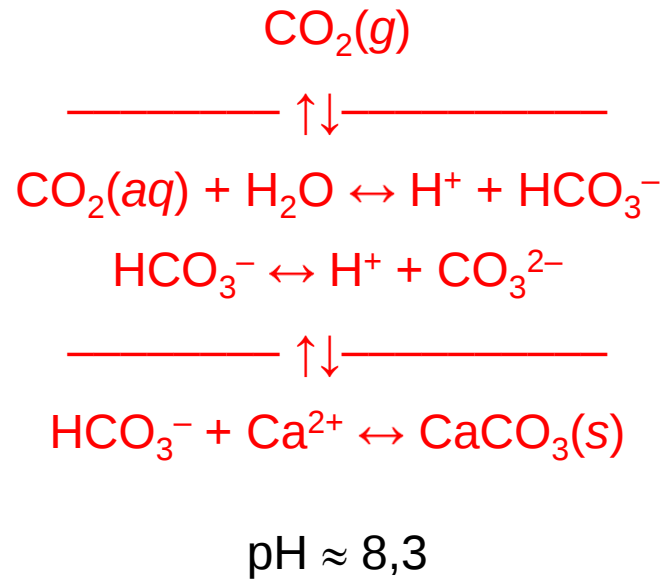


pH $\approx$ 9,7



Karbonátový systém

- $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{karb. látky} \leftrightarrow \text{uhličitan}$



Karbonátový systém

□ rozpustnost karbonátů

Kombinace předchozích reakcí umožňuje vyjádřit rozpustnost kalcitu CaCO_3 jako funkci pH.

Za předpokladu, že je systém otevřený výměně plynů s atmosférou a že neprobíhají další reakce, které by ovlivňovaly koncentrace Ca^{2+} , H^+ a $\Sigma\text{CO}_2(\text{aq})$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{\alpha 1} \cdot K_{\alpha 2} \cdot K_w \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

Rozpustnost CaCO_3 v podobě $[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]$ bude záviset na množství CO_2 v atmosféře a pH ($= -\log [\text{H}^+]$) vody.

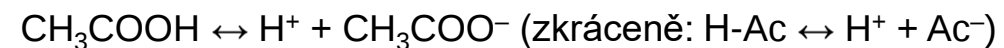
Pufrační kapacita

je schopnost roztoku odolávat přidavku kyseliny nebo zásady a udržovat téměř neměnné pH.

Je největší v situaci, kdy jsou koncentrace kyseliny a konjugované (propojené) zásady srovnatelné.

Nejméně je roztok pufován v situaci, kdy se koncentrace kyseliny a konjugované zásady nejvíce liší (v roztoku je přítomna především jedna forma).

Pufrační kapacita jednosytné kyseliny



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]}$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]}$$

$$\text{p}K_a - \text{pH} = -\log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]}$$

$$\text{pH} - \text{p}K_a = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]}$$

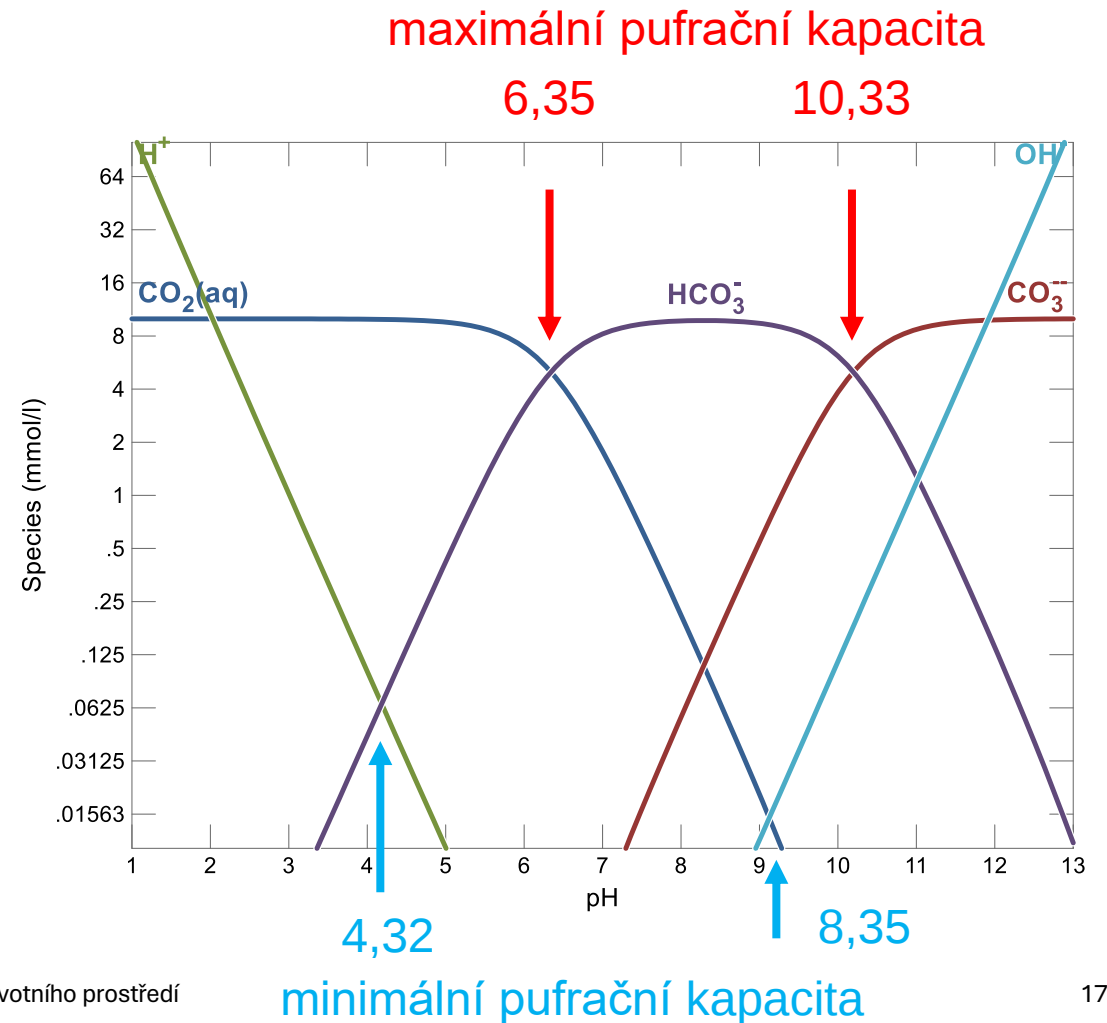
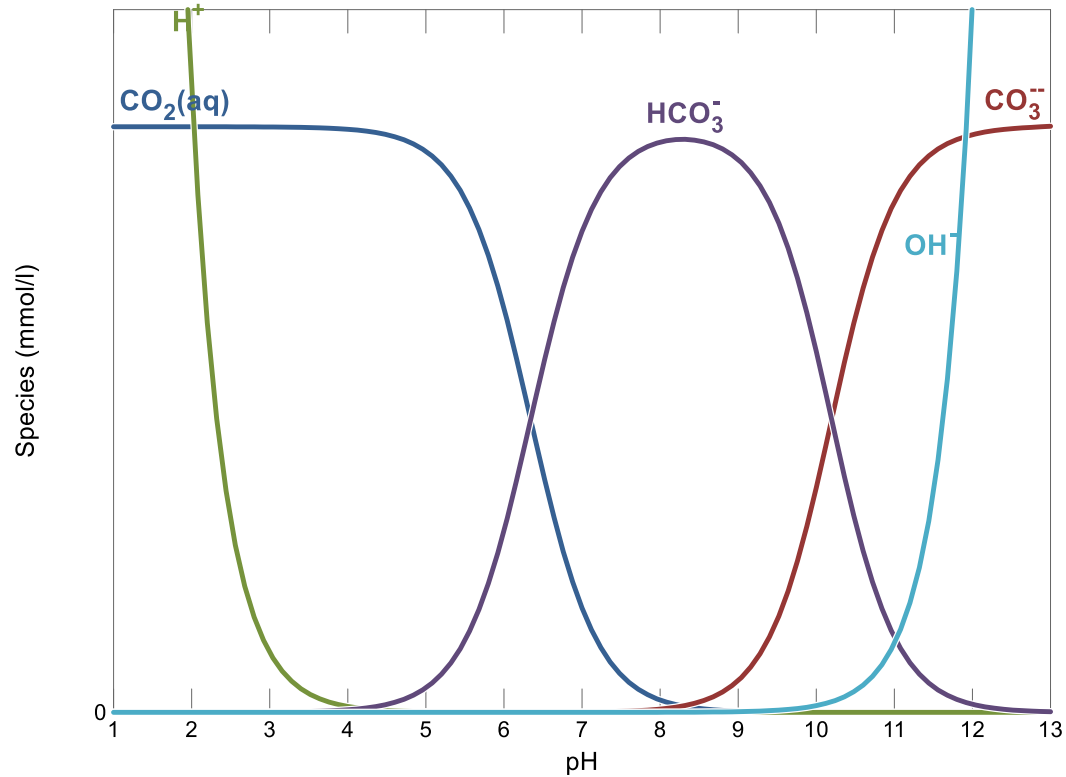
$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{H-Ac}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

Pro známou celkovou koncentraci kyseliny

$$\Sigma[\text{H-Ac}^*] = [\text{Ac}^-] + [\text{H-Ac}]$$

Pufrační kapacita

☐ karbonátový systém

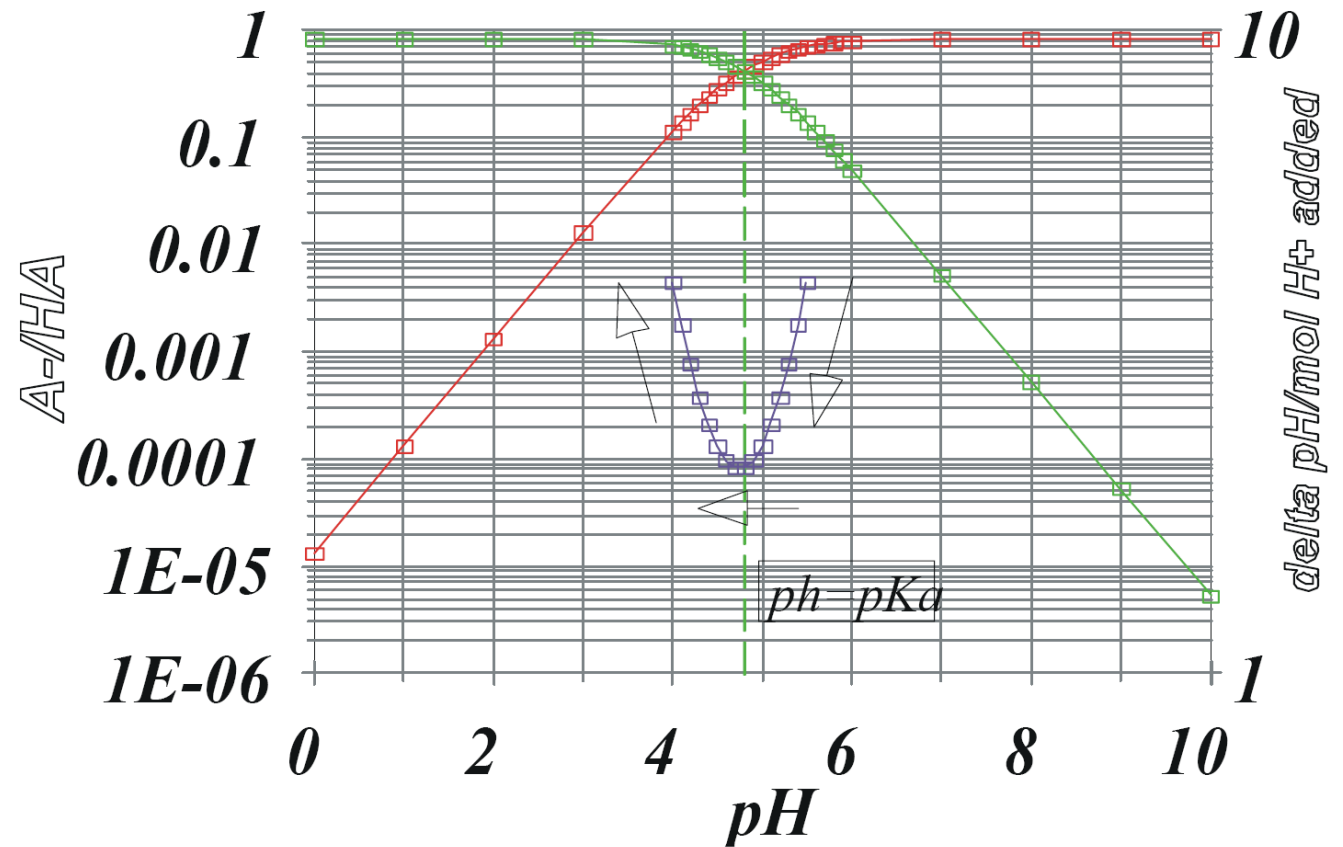


Pufrační kapacita

Přídavek kyseliny o koncentraci „x“ mol/l změni pH
úměrně poměru

$$\frac{[\text{Ac}^- - x]}{[\text{H-Ac} + x]}$$

Když je poměr blízký 1 tj. $\text{pH} \approx \text{pK}_a$, pak je roztok
nejméně citlivý k přídavku kyseliny (nebo zásady).



Alkalita

= kyselinová neutralizační kapacita (ANC, KNK)

- je součtem titrovatelných bází v roztoku; je možné ji změřit neutralizací těchto bází silnou kyselinou
- alkalita je významnou proměnou prostředí pro přírodní a odpadní vody
- alkalita většiny přírodních vod je primárně funkcí $\Sigma\text{CO}_2(\text{aq})$ a OH^-

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

- k naměřené alkalitě mohou významně přispívat boráty, fosfáty, aniony organických kyselin, silikáty a další báze

Eh

- Eh – oxidačně-redukční (redox) potenciál – přímo měřený ORP elektrodou



oxidačně-redukční rovnice

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

Nernstova rovnice

$$pe = -\log a_{e^-}$$

záporný dekadický logaritmus aktivity elektronů

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

$$pe = \frac{F}{2,303RT} E_h$$

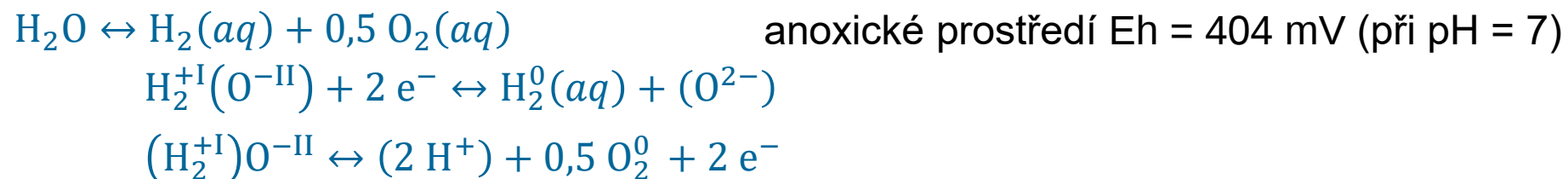
$$E_h = \frac{2,303RT}{F} pe$$

Eh

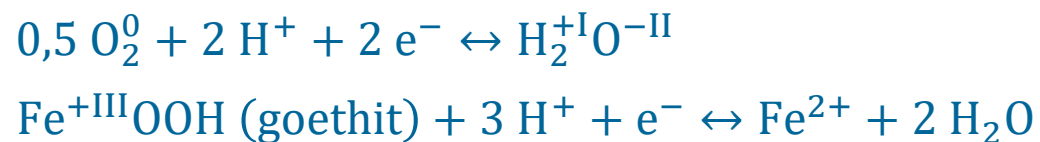
- pro určení oxidačního čísla atomu platí následující pravidla:
 - prvky mají oxidační číslo 0
 - kyslík má ve sloučeninách oxidační číslo $-II$
 - vodík má ve sloučeninách oxidační číslo $+I$
 - ve sloučeninách nebo ionech je součet oxidačních čísel roven celkovému náboji sloučeniny nebo ionu
 - oxidační číslo jednoatomového ionu je rovno jeho náboji
 - vazba mezi stejnými atomy v molekule nepřispívá k oxidačnímu číslu atomů

Eh

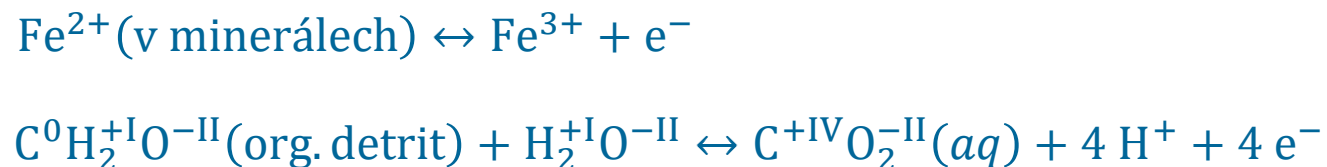
□ voda



□ oxidanty

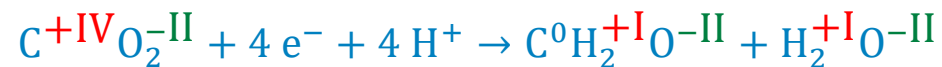


□ reduktanty



Regulace Eh

☐ fotosyntéza



☐ Redfieldova reakce



☐ dýchání, tlení



☐ hnití



pH a Eh

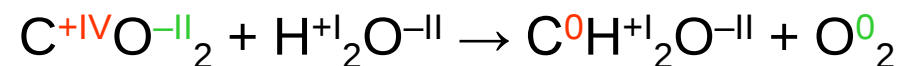
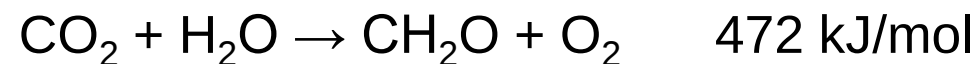
□ hlavní parametry přírodního prostředí

□ Stabilita určována

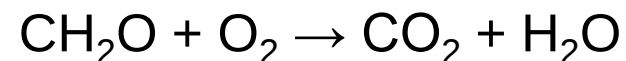
- pH – karbonátový systém, výměnné reakce jílových minerálů
 - Rezervoáry: kyselost - CO₂ v atmosféře, bazicita - vápencové horniny
- Eh – fotosyntéza, dýchání a tlení; redox reakce na povrchu
 - Rezervoáry: oxidační – kyslík v atmosféře a oxidované látky

Rozhodující reakce

Fotosyntéza

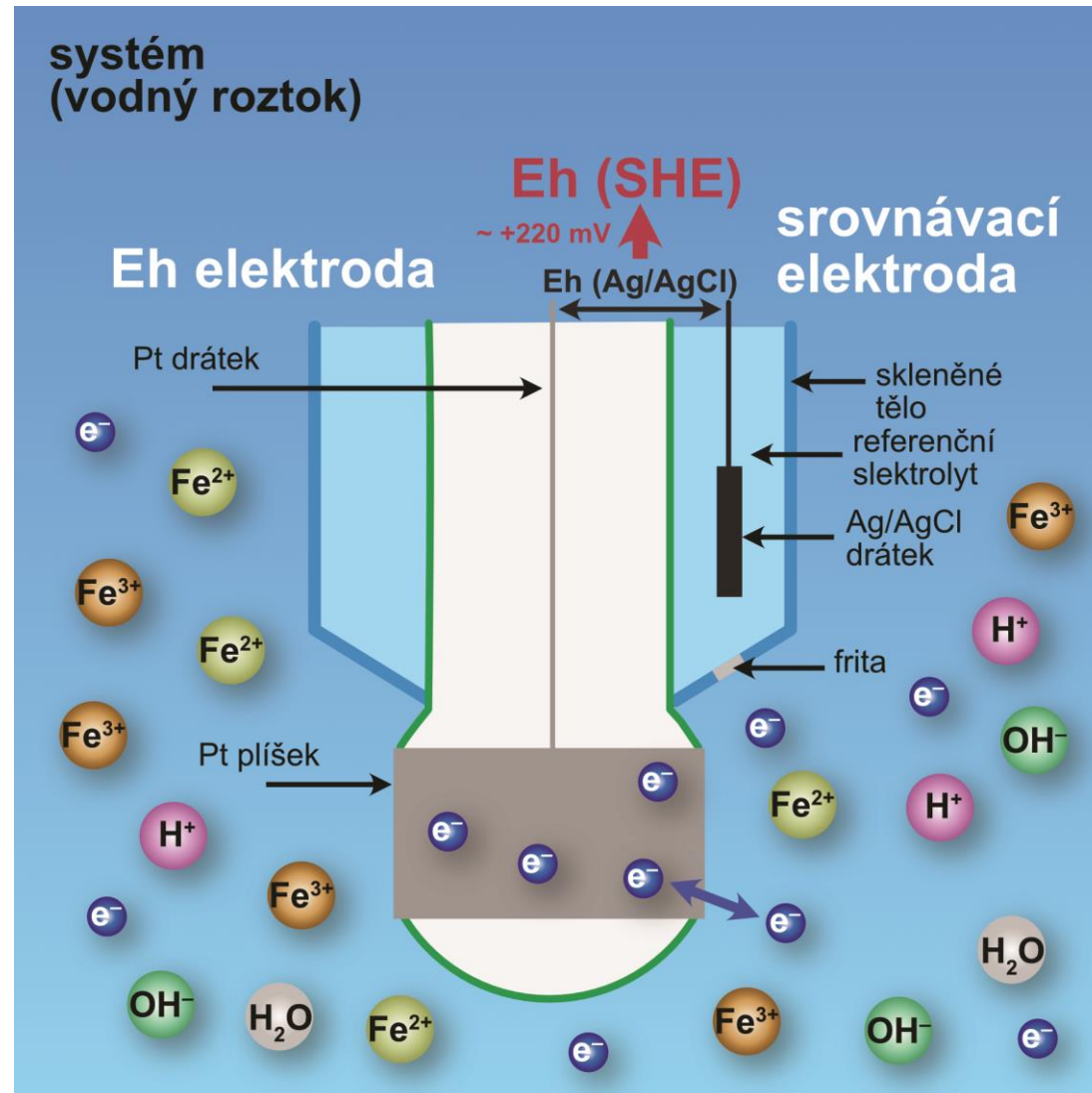
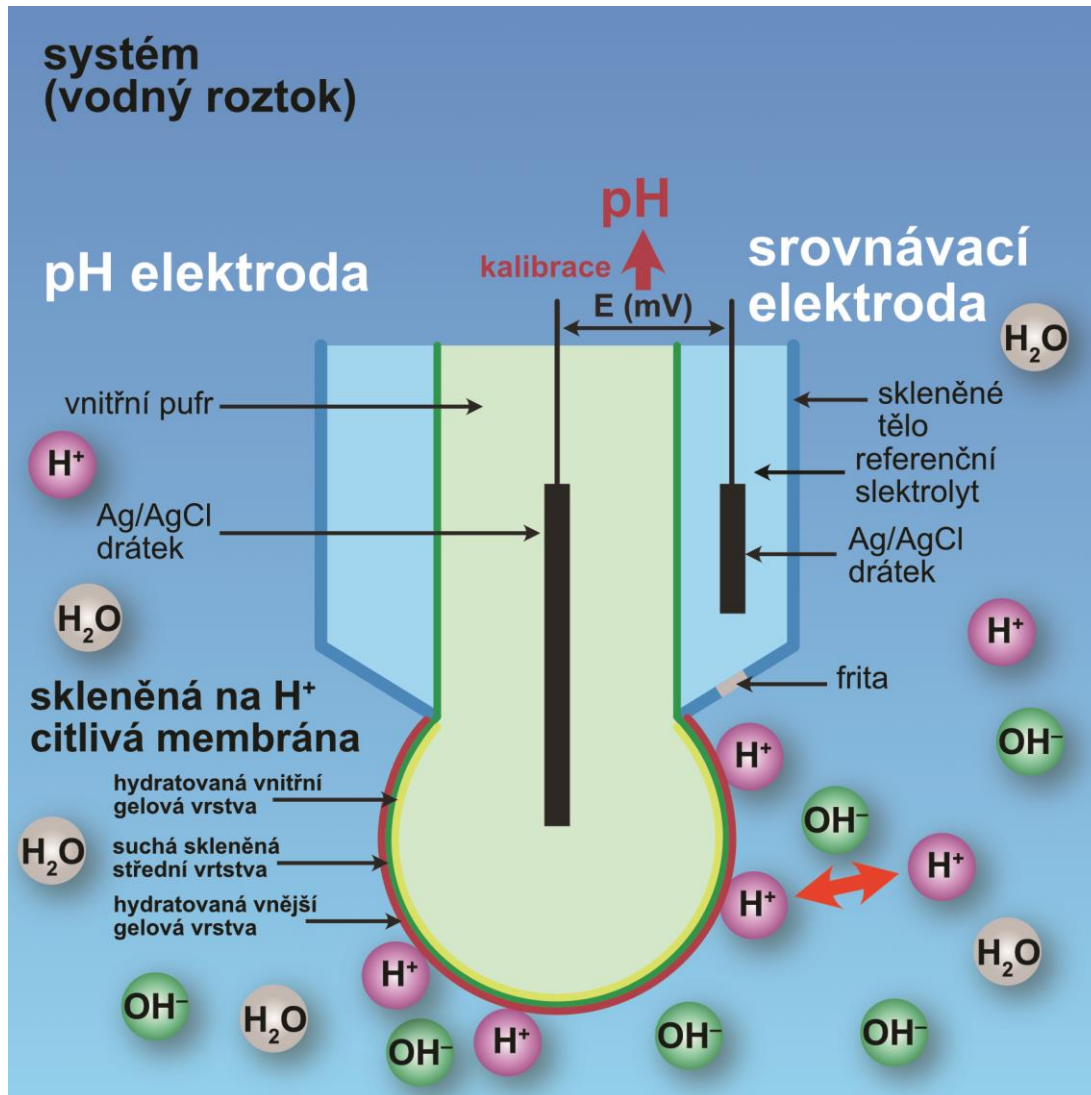


Dýchání, tlení



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

Vodné prostředí – měření pH a Eh

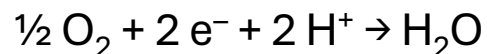


pH a Eh

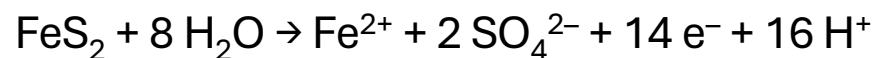
- změny pH jsou často důsledkem redox reakcí (a ne naopak)

Příklady:

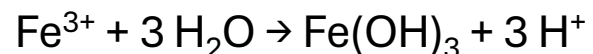
Redukce kyslíku



Zvětrávání pyritu



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



□ Problémy interpretace

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

□ Obvykle uváděné příčiny

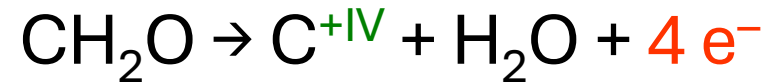
- přítomnost několika redox párů
- pomalé dosahování termodynamické rovnováhy
- dynamický stacionární stav systému s nízkým zastoupením oxidovaných nebo redukovaných složek
- mnohastupňový přechod elektronů v jednotlivých redox párech

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.

Atropogenní ovlivnění

□ Redukční:

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

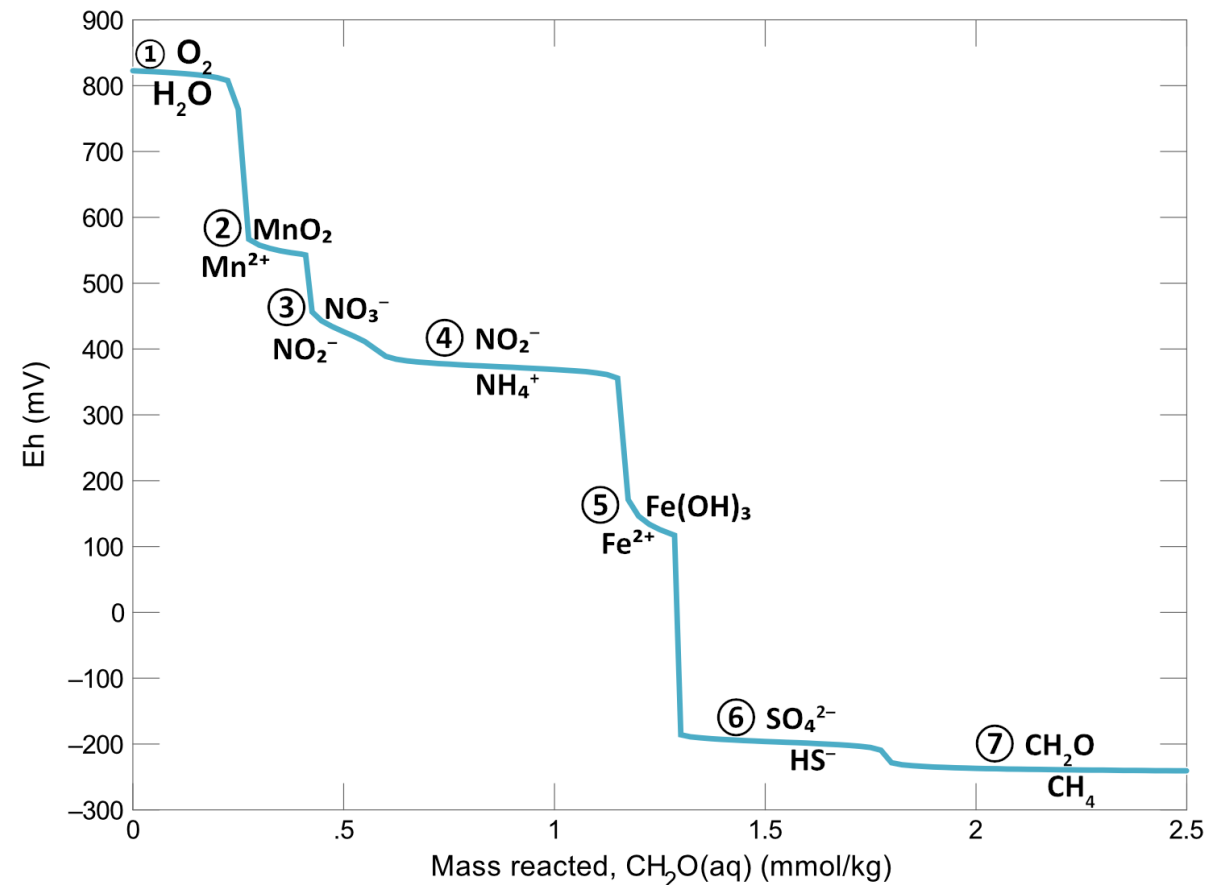


□ Oxidační:

- snížení hladiny podzemní vody (přístup atmosféry)

Redox žebřík (redox ladder)

1. $\text{O}_2(aq) + \text{CH}_2\text{O}(aq) \rightarrow \text{CO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{O}_2(aq) + 4 e^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ Eh = 822,8 mV
2. pyrolusit + $0.5 \text{CH}_2\text{O}(aq) + 2 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 0.5 \text{CO}_2(aq) + 1.5 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{pyrolusit} + 2 e^- + 4 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ Eh = 543,4 mV
3. $\text{NO}_3^- + 0.5 \text{CH}_2\text{O}(aq) = \text{NO}_2^- + 0.5 \text{CO}_2(aq) + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- + 2 e^- + 2 \text{H}^+ = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ Eh = 426,2 mV
4. $\text{NO}_2^- + 1.5 \text{CH}_2\text{O}(aq) + 2 \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 1.5 \text{CO}_2(aq) + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_2^- + 6 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ Eh = 377,0 mV
5. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0.25 \text{CH}_2\text{O}(aq) + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 0.25 \text{CO}_2(aq) + 2.75 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Eh = 125,8 mV
6. $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O}(aq) + \text{H}^+ = 2 \text{CO}_2(aq) + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_4^{2-} + 8 e^- + 9 \text{H}^+ = \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ Eh = -196,0 mV
7. $2 \text{CH}_2\text{O}(aq) = \text{Methane}(aq) + \text{CO}_2(aq)$
 $\text{CO}_2(aq) + 8 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Methane}(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}$ Eh = -239,4 mV

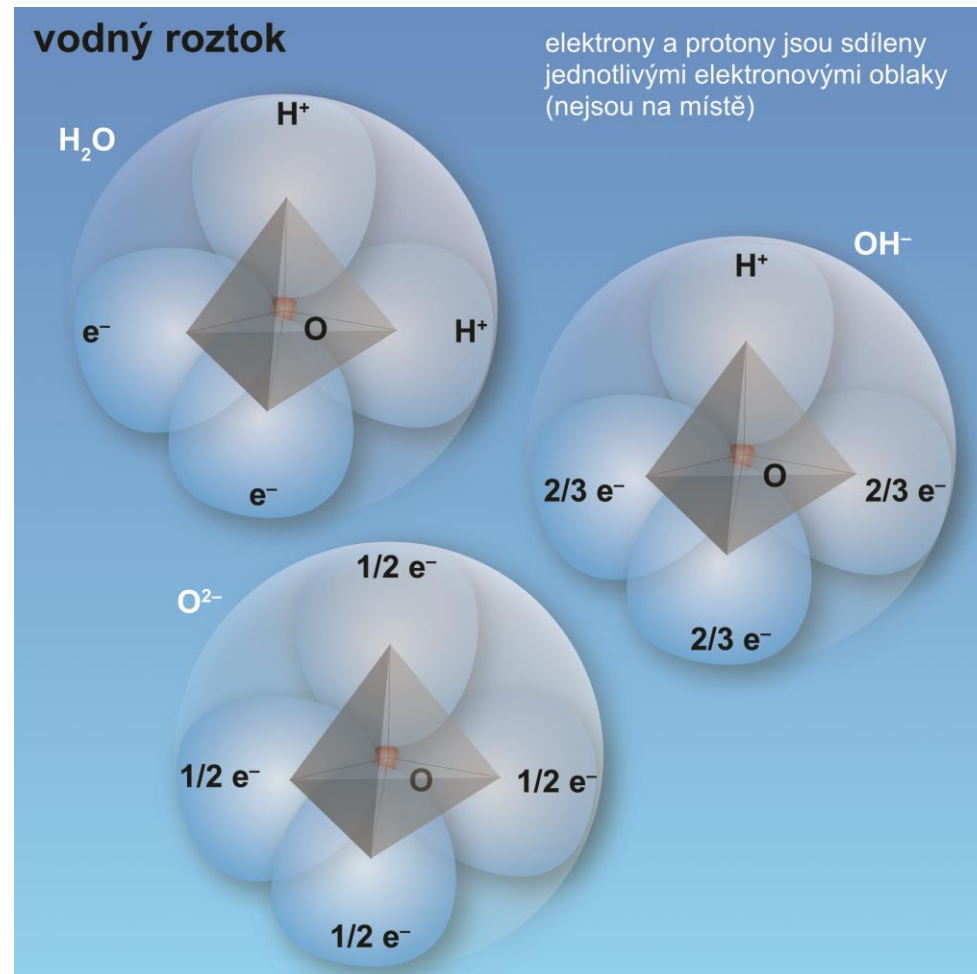


Vodný roztok

□ velikost a tvar částic

- kyslík, voda, hydroxylový ion
vnější elektrony kyslíku v sp^3 hybridizaci, směr do vrcholů tetraedru
- v principu kulovité částice

atom	10^{-10} m	100 000 000
jádro	10^{-14} m	10 000
proton	10^{-15} m	1 000
elektron	10^{-18} m	1



Ionty 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)

Ionty v roztocích

- iontový potenciál (IP) (= náboj dělený poloměrem) je velmi užitečný při odhadu chování ionů v roztocích
- 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

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

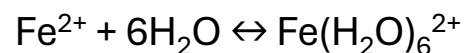
Komplexy

▣ hydratační reakce

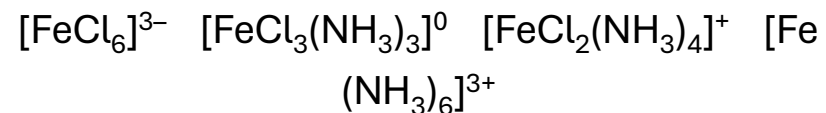
Komplex je spojení molekul nebo ionů v roztoku sdílením elektronů, jejichž síla je slabší než chemická vazba, avšak natolik silné, že je možné identifikovat skutečné látky.

Komplexy se skládají z centrálního ionu a ligandu.

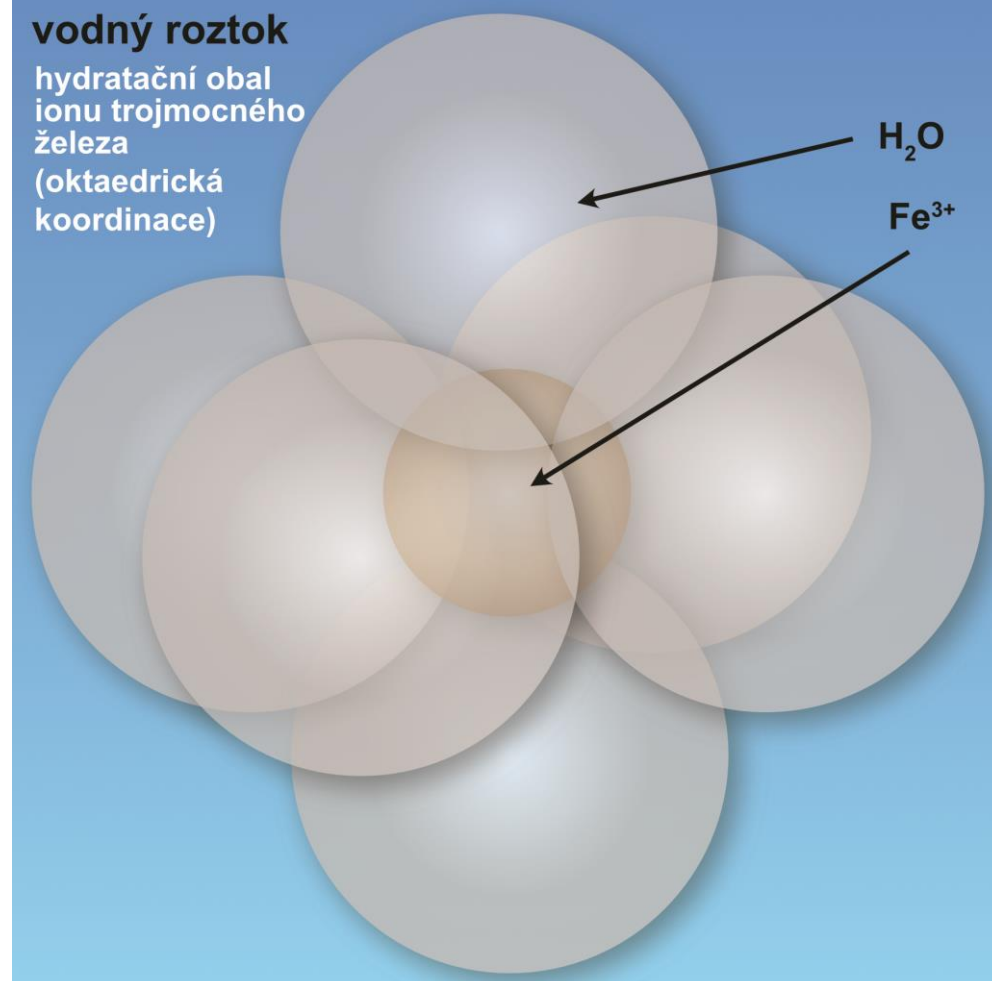
Hydratace je speciální případ komplexační reakce – ligandem je voda.



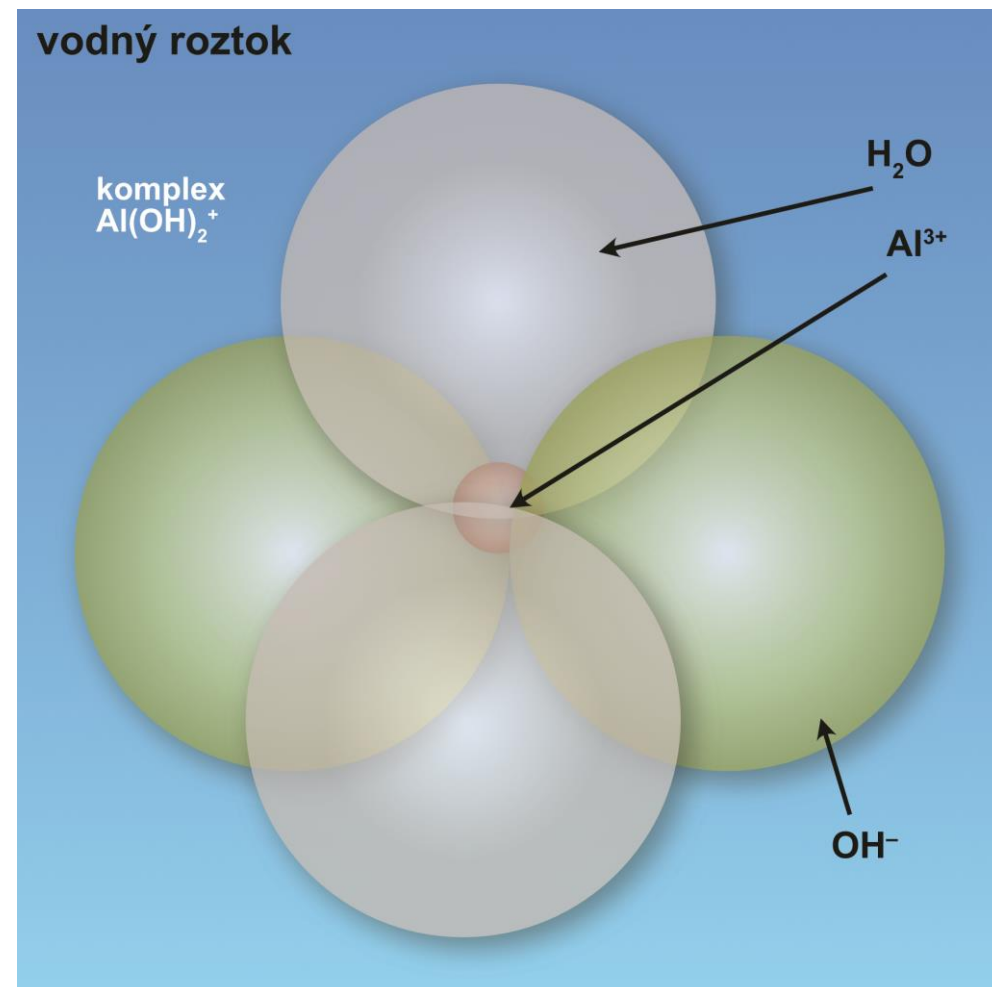
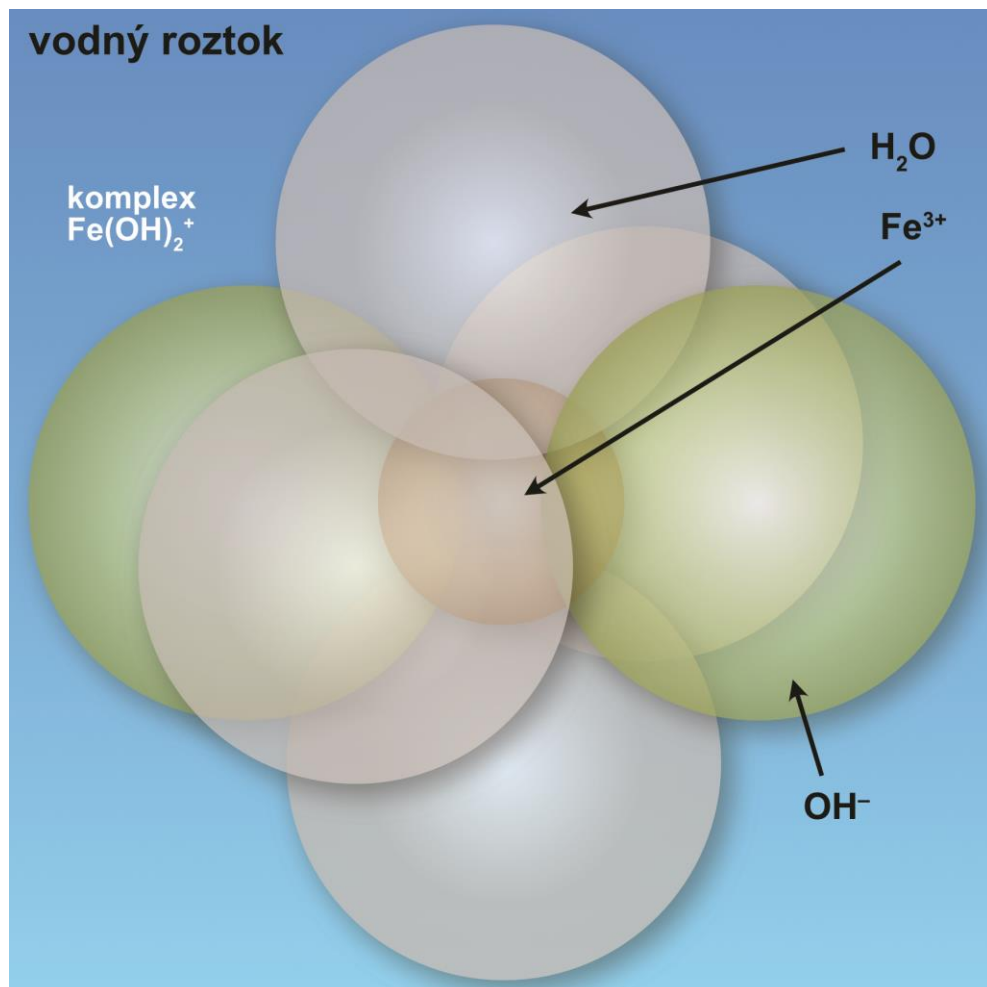
Dalšími častými ligandy jsou Cl^- a NH_3 . Ty se mohou kombinovat.



vodný roztok
hydratační obal
ionu trojmocného
železa
(oktaedrická
koordinace)



Komplexy



Komplexy

□ centrální ion a ligandy



□ rovnovážné konstanty – konstanty stability

$$K_{\beta_1} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{\beta_2} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

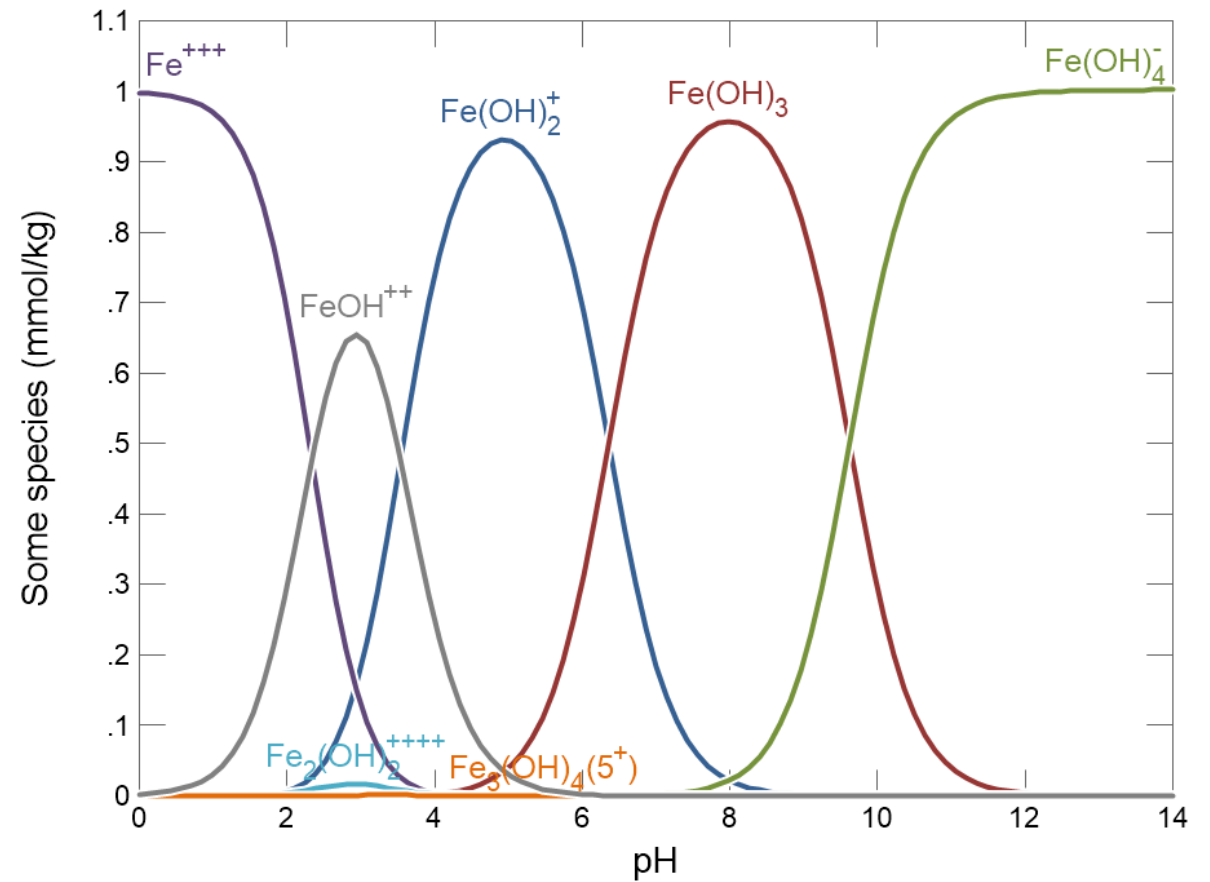
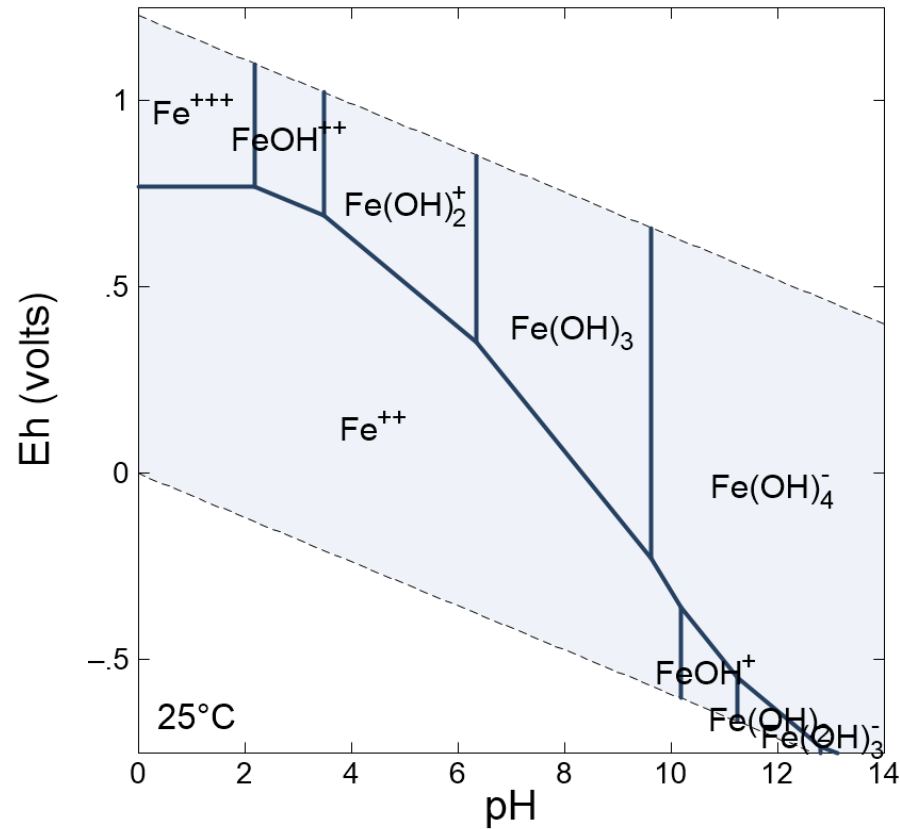
$$K_{\beta_3} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_3^0} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{\beta_4} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_3^0} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{\beta_{2-4}} = \frac{a_{\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Komplexy

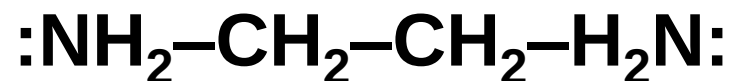
hydroxokomplexy Fe^{3+}



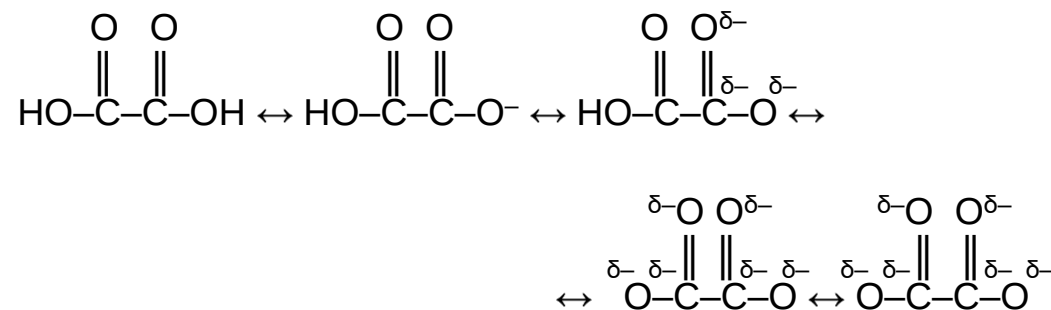
Cheláty

□ chelatační reakce

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

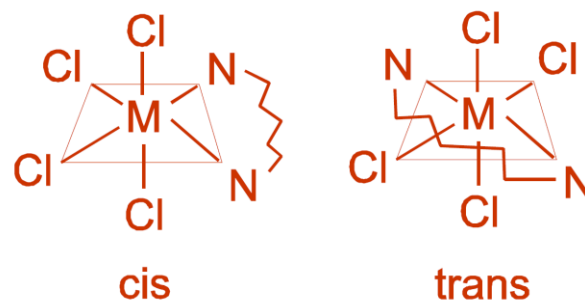


Kyselina šťavelová – váže se lépe při vyšším pH (deprotonované formy)

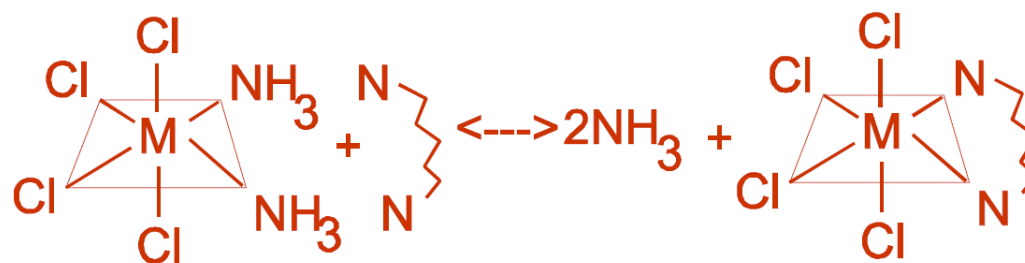


Cheláty

- 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.

Mineralizace

- TDS – celkové množství rozpuštěných látek
- 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 – určitých látek klesá nebo stoupá s rostoucím TDS
 - význam – vysoké TDS způsobuje vylučování solí v trubkách a strojích

- TDS přírodních vod je určeno celou řadou procesů a parametrů jako jsou
 - rozpouštění a odpařování
 - zvětrávání (rozpuštění/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

Rozpustnost

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

Nasycení je maximální koncentrace látky v roztoku.

Koncentrace je uváděna v jednotkách

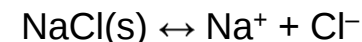
molarita	mol/l
molalita	mol/kg
ppm	mg/kg, µg/g

- Rozpouštění

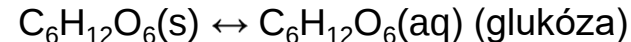
- kongruentní – rozpouští se úplně vše
- inkongruentní – část materiálu přechází do roztoku, část zůstává nerozpuštěna

- Rozpuštěné látky

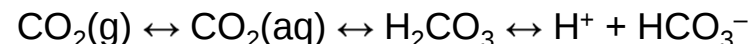
1. **Iontové látky**, které při rozpouštění disociují za vzniku ionů



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



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



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 $[\text{Cl}^-]$

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

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

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

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

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



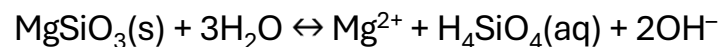
$$K_{\text{sp}} = [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \quad \text{a} \quad x = K$$

Rozpustnost

□ 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^-

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

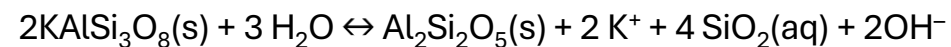
$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{SiO}_2(\text{aq})] [\text{OH}^-]^2$$

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

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

□ 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^-)

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

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

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

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

Rozpustnost

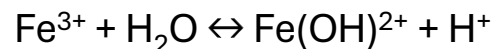
□ Komplexační/chelatační reakce

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

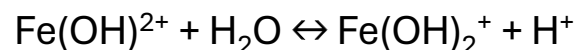


$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

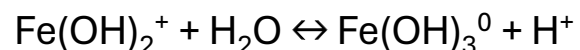
Trojvalentní železo však podléhá ve vodném roztoku komplexaci



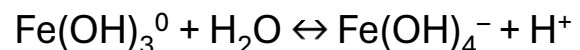
$$K_{\text{b1}} = [\text{Fe(OH)}^{2+}] [\text{H}^+] / [\text{Fe}^{3+}]$$



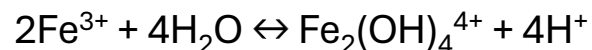
$$K_{\text{b2}} = [\text{Fe(OH)}_2^+] [\text{H}^+] / [\text{Fe(OH)}^{2+}]$$



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



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



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

...

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 všech komplexů.

Rozpustnost

□ 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).

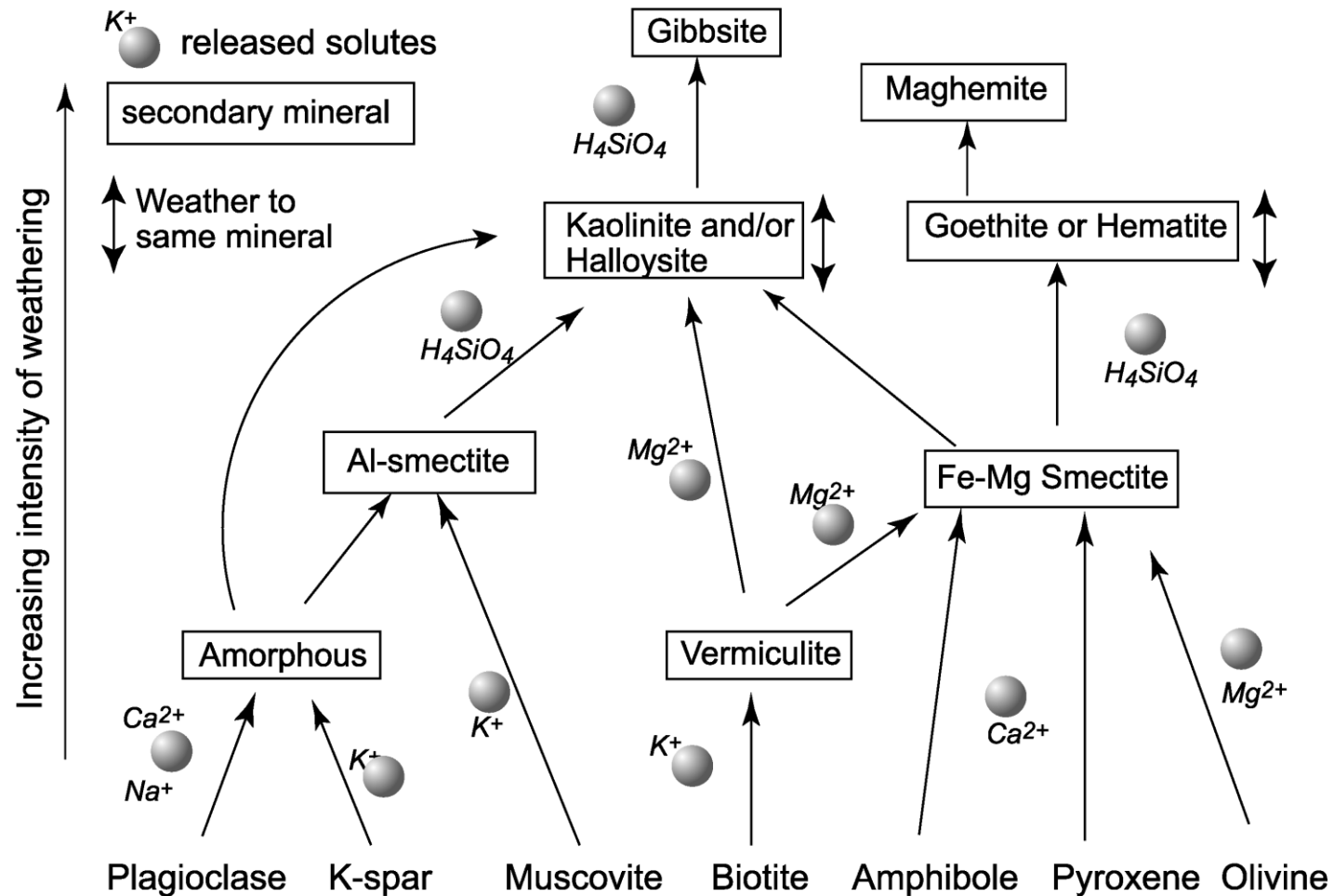
Je však možné demonstrovat na rozpustnosti NaCl za přítomnosti Cl⁻ v roztoku:

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

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

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

Rozpouštění a srážení – zvětrávání



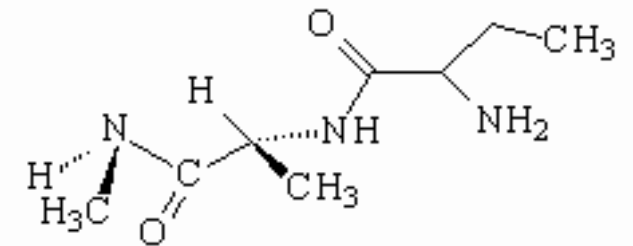
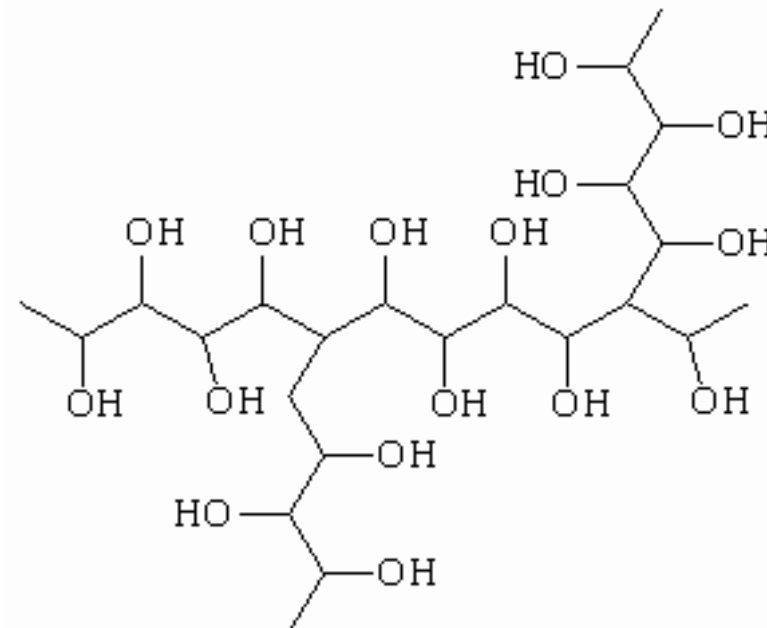
Koloidy

□ Zůstávají ve vodě v suspenzi – rozměr 0,001 až 1 μm

- Hydrofilní
- Hydrofobní
- Asociační

□ **Hydrofilní**

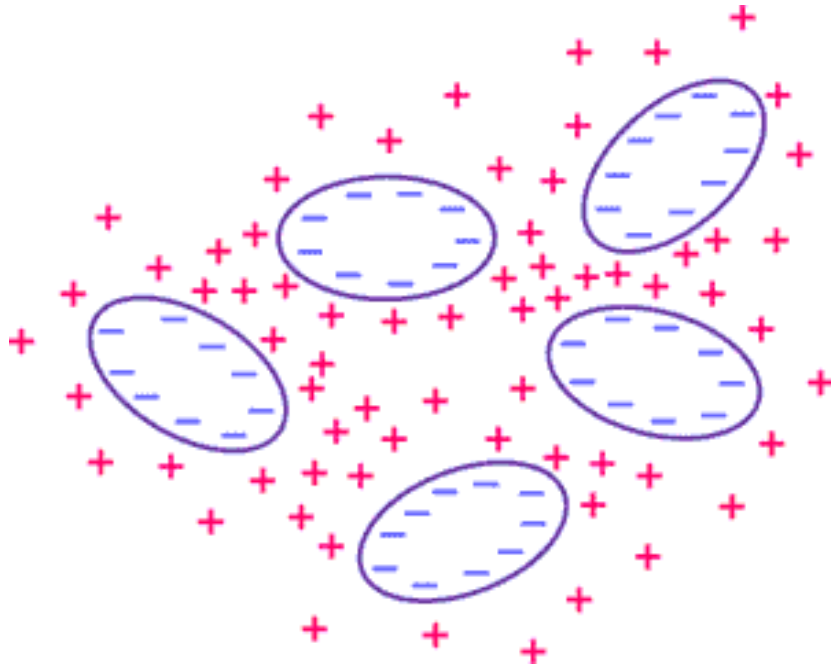
velké molekuly, které mají funkční skupiny, které mohou vytvářet vodíkové můstky ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ atd.)



Koloidy

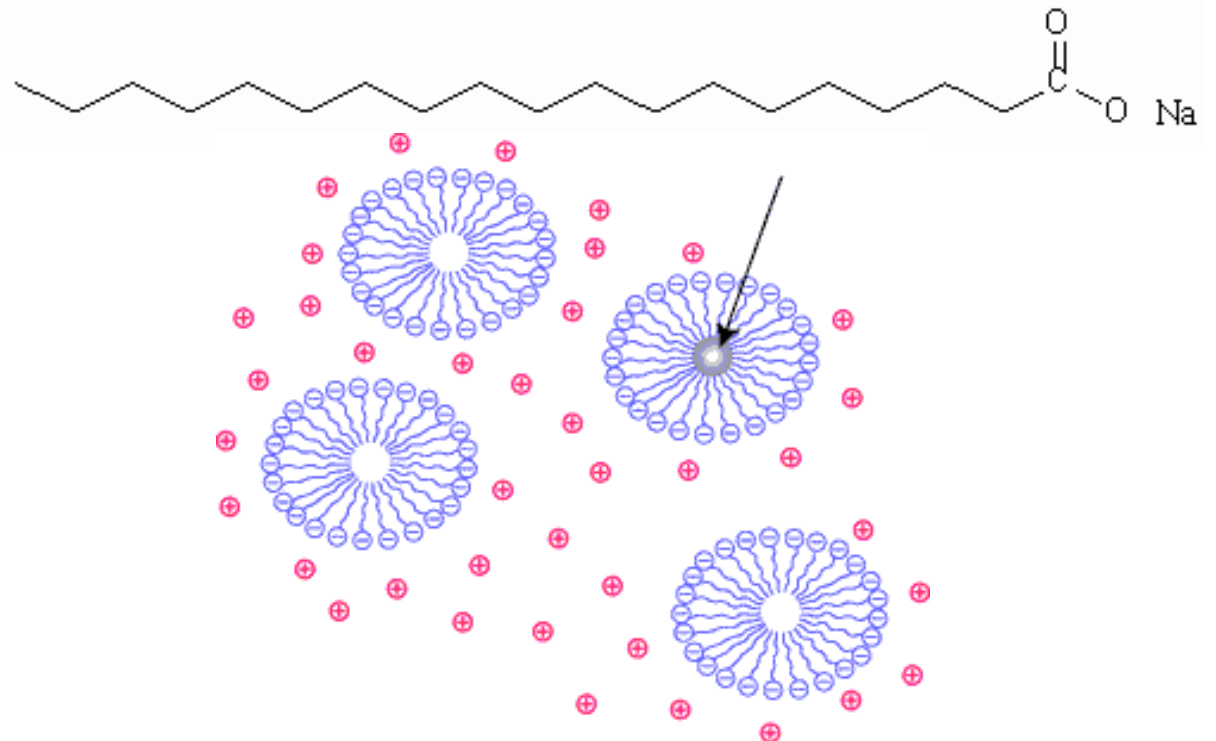
□ Hydrofobní

mají ve vodě nabitý povrch – elektrická dvojvrstva, který je drží v suspenzi (jílové minerály mají záporně nabitý povrch)



□ Asociační

mají dvě části – hydrofilní a hydrofobní – mýdla a detergenty, vytváří buňky s hydrofobní částí uprostřed



Koloidy

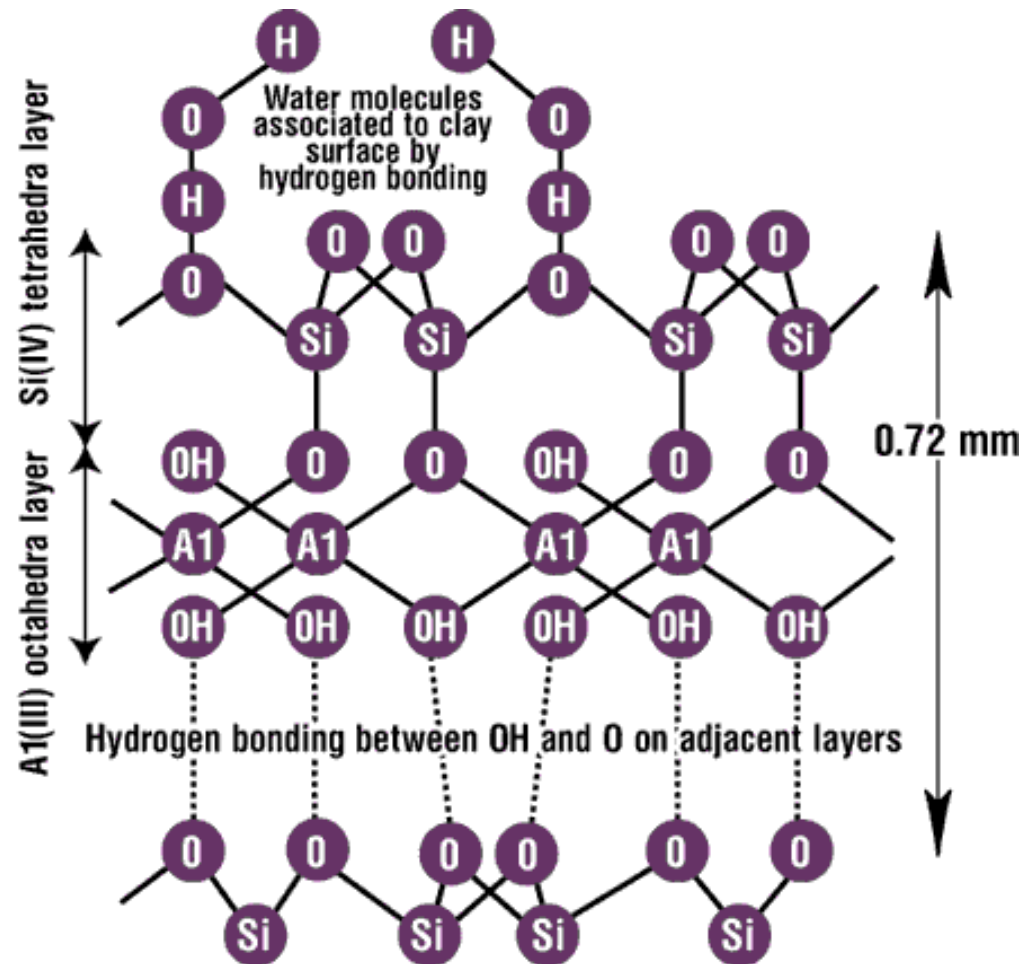
Jako koloidy jsou transportovány anorganické i organické látky (suspendované pevné látky). Většina pesticidů a herbicidů je rozpustná ve vodě, agreguje s huminovými a fulvo-kyselinami, které jsou hydrofilní – transport.

□ Jílové minerály

- Kationtová výměnná kapacita (CEC – meq/100 g)
- Potenciál nulového náboje (pH)
- Velikost částic
- Plocha povrchu

Montmorillonit	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Illit	$\text{K}_{0.2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Nontronit	$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Hydratovaná slída	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Jílový minerál	velikost (nm)	povrch (m^2/g)	výměnná kapacita (meq/100 g)
Monmorillonit	0,01–1,0	700–800	80–100
Illit	0,1–2,0	100–200	15–40
Kaolinit	0,1–5,0	5–20	3–15



Rozpustnost plynů

$$A_g = A_{aq}$$

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

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

$$K_H = \frac{a_{A(aq)}}{f_{A(g)}} \approx \frac{a_{A(aq)}}{p_{A(g)}} \quad K_H - \text{Henryho konstanta}$$

Výpočet rozpustnosti plynu ve vodě - kyslík

O₂ ve vzduchu = 20,95 % (objem)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

N₂ – specifické interakce

CO₂ – ve vodě dále reaguje