

Chemie životního prostředí III

Hydrosféra

(01)

Vlastností vody

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Voda

Jak to, že voda,
která je tak důležitá pro život,
že život bez ní není možný,
má tak nízkou cenu,
zatímco diamanty,
pro život naprosto zbytečné,
mají cenu tak vysokou ?

Hydrosféra - osnova

- 1) Vlastnosti vody
- 2) Chemické složení vody
- 3) Typy vod

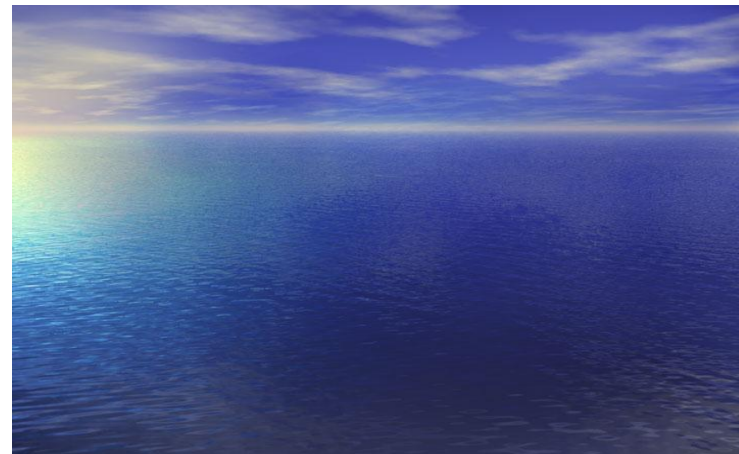
Hydrosféra - literatura

Pitter, P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009

Stumm, W., Morgan, J. J.: Aquatic chemistry. Wiley, New York, 1996

Benjamin, M.: Water Chemistry. McGraw-Hill, New York, 2002

Hydrosféra a její znečištění



Vlastnosti vody

Vlastnost	Působení a význam
Vynikající rozpouštědlo	Transport živin a odpadů, umožňuje průběh biogeochemických procesů
Vysoká dielektrická konstanta	Vysoká rozpustnost iontových sloučenin
Vysoké povrchové napětí	Kontrolní faktor pro fyziologii; kapky a povrchy
Transparentní pro viditelné a krátké UV záření	Bezbarvá dovoluje fotosyntézu ve vodném prostředí
Největší hustota v kapalném stavu při 4 °C	Led plave, izolace od promrznutí, udržení stratifikace
Vysoké výparné teplo	Určuje režim přenosu vody mezi atmosférou a vodou
Vysoké teplo tání	Stabilizace teplotního režimu při promrzání
Vysoká tepelná kapacita	Stabilizace teplotních podmínek

Vlastnosti vody

Vlastnost	Těžká voda D_2O	Normální voda H_2O
Teplota tání [°C]	3,82	0
Teplota varu (při $p_n = 101,325$ kPa) [°C]	101,42	100
Maximální hustota [$g\ cm^{-3}$]	1,1072	1,0
Maximální hustota při [°C]	11,2	3,98
Hodnota pK_v (při 25 °C)	14,869	14,0
Hodnota pH (při 25 °C)	7,41	7,00

Vlastnosti vody

Voda H_2O – oxidan, oxid vodný, dihydrogenmonoxid
Bezbarvá, čirá kapalina bez chuti a zápachu

Směs izotopů:

- vodíku – 1H , 2H (deuterium), 3H (tritium)
- kyslíku – ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O
- převládá molekula $^1H_2^{16}O$

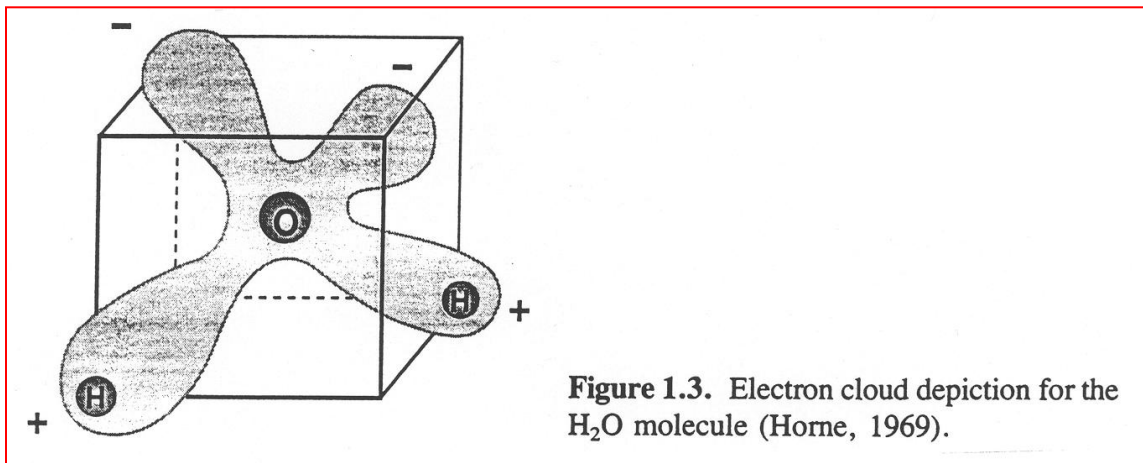
Těžká voda – $D_2^{16}O$ – výzkum pohybu, geneze a stáří podzemní vody, zastoupení – cca 0,015 %

Super těžká voda - $T_2^{16}O$ – slabě radioaktivní – T je β zářič

Vlastnosti vody

Charakter molekul vody:

- 1) Mezi atomy H a O je **kovalentní vazba**
- 2) Molekula existuje v **sp^3 hybridizaci** – centrální atom O je ve středu tetraedru, 2 atomy vodíku (2 vazby) a 2 elektronové páry jsou ve vrcholech tetraedru

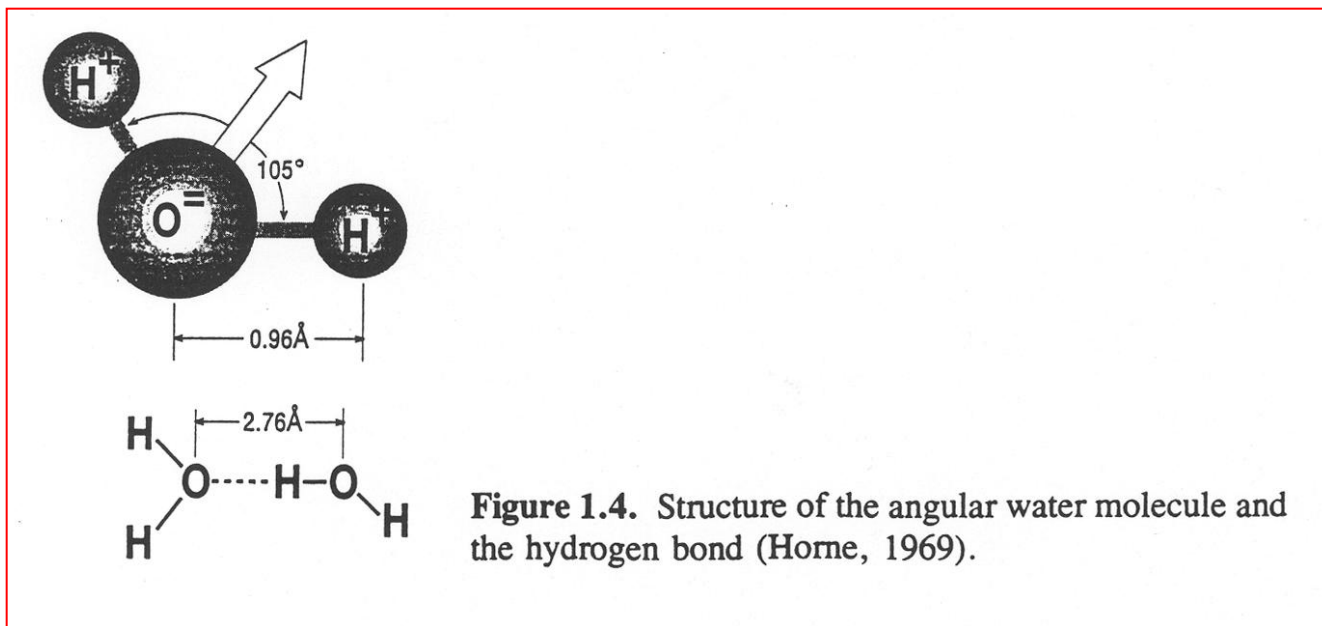


Vlastnosti vody

Předpoklad – úhly mezi vazbami O-H jsou $109,5^\circ$

Skutečnost – úhel mezi vazbami O-H je $104,45^\circ$

Příčina – repulze volných elektronových párů



Vlastnosti vody

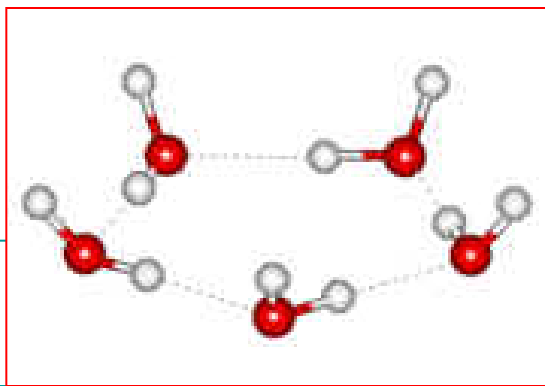
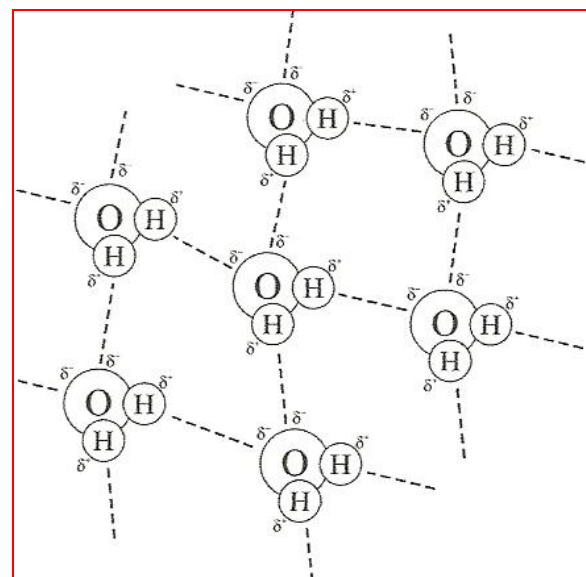
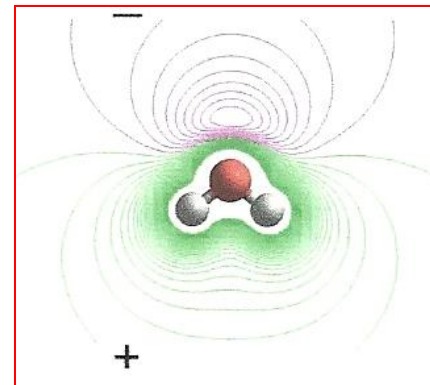
Charakter molekul vody:

3) Molekula vody tvoří dipóly – důvodem je rozdíl v elektronegativitě O (3,44) a H (2,1)

4) Molekuly vody vytváří pomocí vodíkových můstků (vazeb) ($d = 156 \text{ pm}$, $E = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$) tzv. shluky (clusters, asociáty)

Příčiny vzniku vodíkových můstků:

- 1) Dipólový charakter molekul
- 2) Van der Waalsovy síly



Fyzikálně-chemické vlastnosti vody, funkce vody v organismu

Vysoká polarita

Elektronegativní O → vazebné úhly $104,5^\circ$

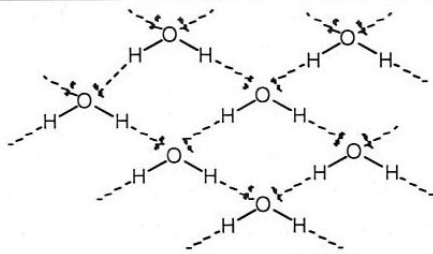
Vysoká relativní permitivita (asi 80) = zeslabuje el. vedení → vazebné síly polárních molekul → dobré polární rozpouštědlo, hydrolýza elektrolytů, ...

Vodíkové vazby

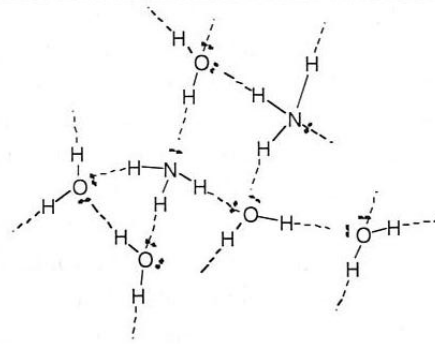
Nevazebná interakce mezi parciálním nábojem na O a H → **tetraedrická struktura** → stabilní kapalná fáze; teplem se rozpadá na kompaktnější clusterovou strukturu → nejvyšší hustota vody je při $3,98^\circ\text{C}$ - zachování života ve vodě, ...

Příklady vodíkových vazeb mezi různými molekulami

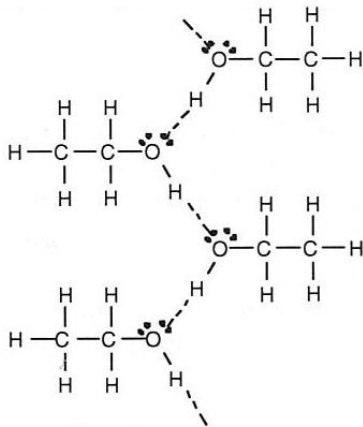
Unikátní vlastnosti vody způsobené přítomností vodíkových můstků – příklad BV:



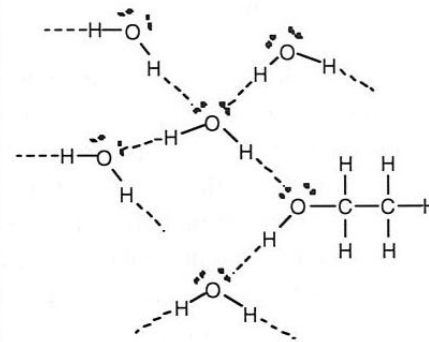
(a) Water; extensive H-bonding gives water its high boiling point. When water freezes, H-bonding forces the molecules into an open solid structure, with the result that the solid form is less dense than the liquid. Thus, ice floats on water.



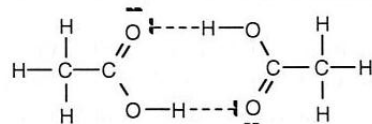
(b) Ammonia dissolved in water.



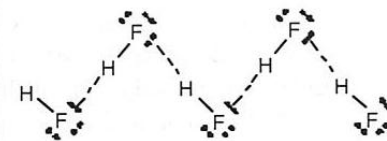
(c) Ethanol; hydrogens bonded to carbons, as seen in (c), (d), and (e), cannot form H-bonds because carbon is not electronegative enough.



(d) Ethanol dissolved in water.



(e) Acetic acid; pure acetic acid contains a high percentage of dimers (double molecules) held together by H-bonds between the -COOH groups.



(f) Hydrogen fluoride forms zigzag chains.

Sloučenina	Vzorec	Bod varu [°C]
Dimethylether	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	36
Methanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	56
Voda	H_2O	100

FIGURE 2.5 Examples of hydrogen bonding among different molecules.

Vlastnosti vody

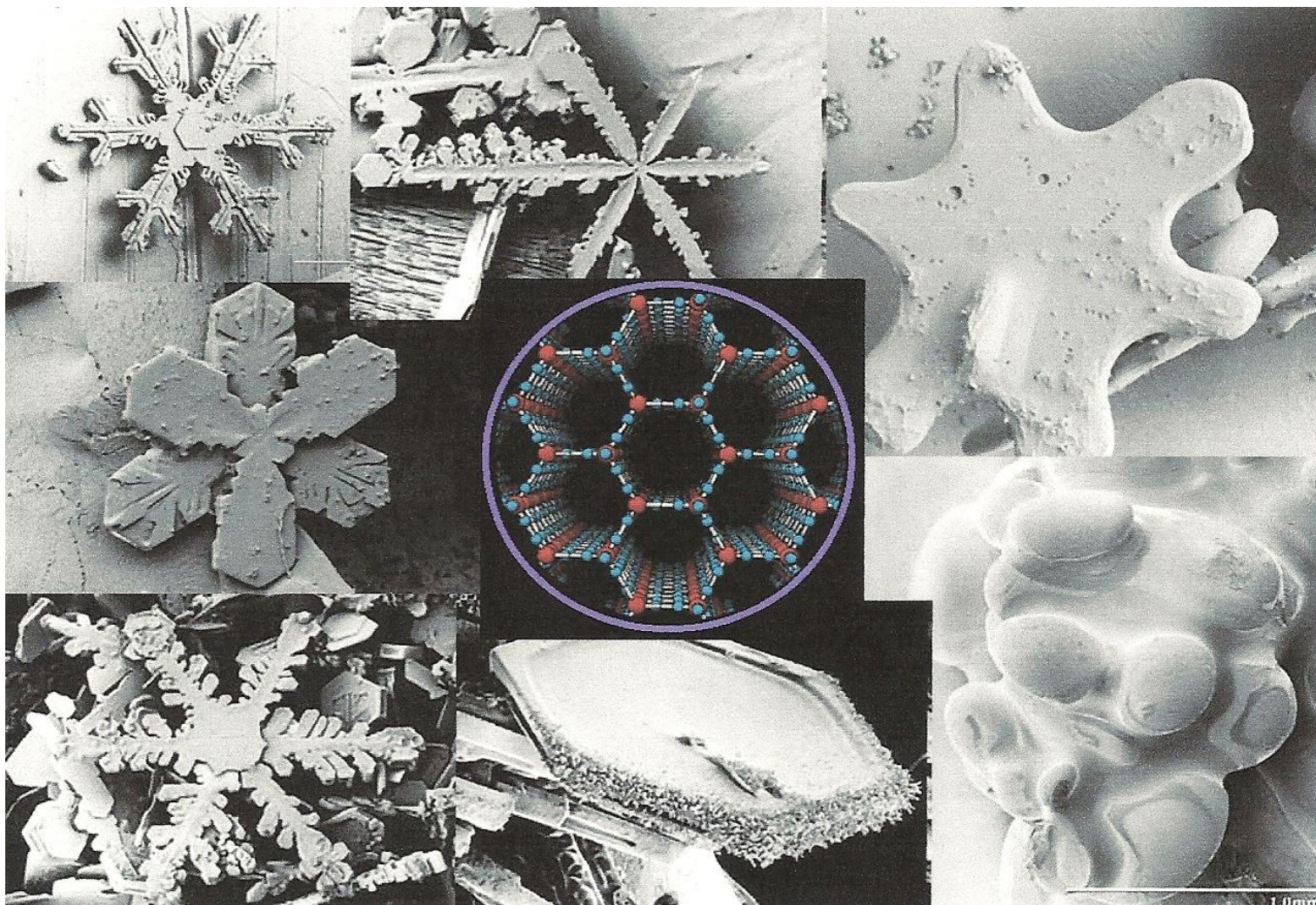
Charakter molekul vody:

Asociáty molekul vody mají přechodný charakter, jejich tvorba a rozbíjení závisí na změnách tepelné energie.

Skupenství:

- 1) **Plynné** – molekuly jsou izolovány, vodíkové můstky nevznikají
- 2) **Kapalné** – cca 3,5 vodíkových můstků na molekulu vody – přiblížení molekul vody – **nárůst hustoty**
- 3) **Pevné** – 4 vodíkové můstky na každou molekulu vody – hexagonální uspořádání krystalické mřížky ledu (existuje řada dalších modifikací mřížky) – **nárůst objemu** o cca 9% oproti kapalné fázi

Vlastnosti vody



Vlastnosti vody

Charakter molekul vody:

4) Vazba O-H má polární charakter – polární molekula H_2O je polární rozpouštědlo – dobře rozpouští polární a iontové sloučeniny (podobné rozpouští podobné) – dochází k jejich disociaci, ionizaci nebo štěpení.

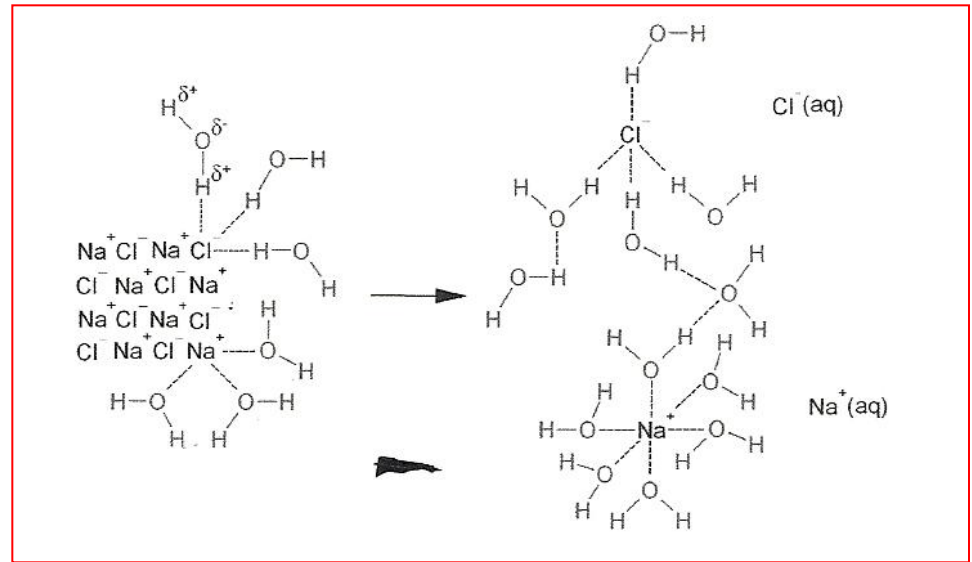
Uvolněné ionty následně podléhají hydrataci – interakce ion – dipól.

V případě polárních sloučenin je jejich rozpustnost ve vodě dána tvorbou vodíkových můstků.

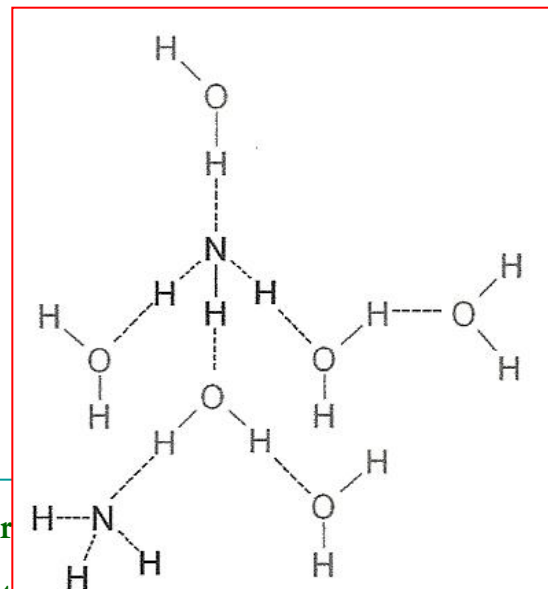
V přírodě voda obsahuje vždy příměsi, čistou je jen v okamžiku svého „zrodu“ – při kondenzaci v atmosféře.

Vlastnosti vody

Hydratace iontové
sloučeniny - např. NaCl –
interakce ion (Na^+ a Cl^-) –
dipól H_2O



Hydratace polární
sloučeniny - např. NH_3 –
tvorba vodíkových můstků



Vlastnosti vody

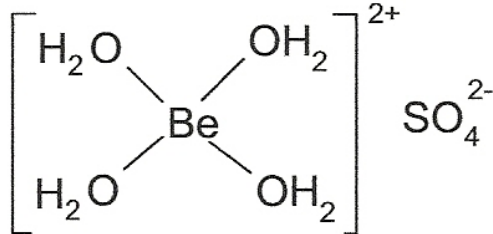
Charakter molekul vody:

5) Tvorba hydrátů – solí krystalizujících z roztoků hydratovaných kationtů a aniontů

Voda je v hydrátech vázaná:

a) slabou vazbou v krystalové mřížce, tzv. krystalová voda – křemičitany, hlinitany, atd.

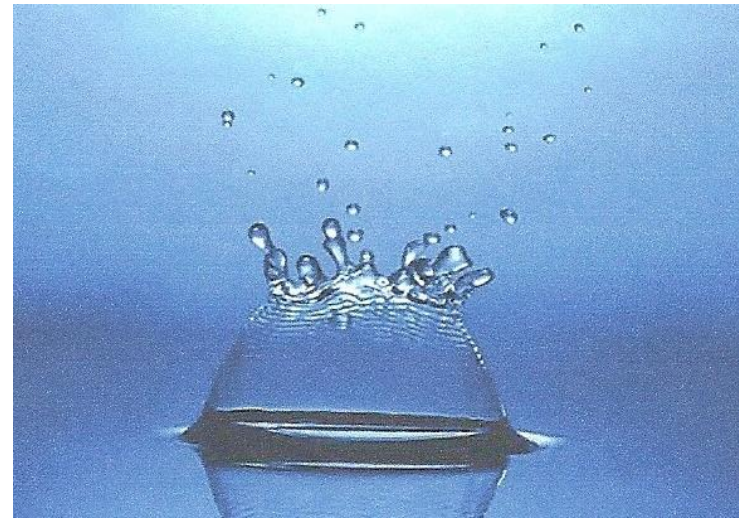
b) silnou donor-akceptorovou (koordinací) vazbou – např. hydrát



Vlastnosti vody

Fyzikální charakteristiky vody:

- 1) Tepelné vlastnosti
- 2) Hustota
- 3) Viskozita
- 4) Povrchové napětí



Vlastnosti vody - tepelné

Tepelné vlastnosti vody:

Trojný bod

$T = 0,001 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 0,61173 \text{ kPa}$

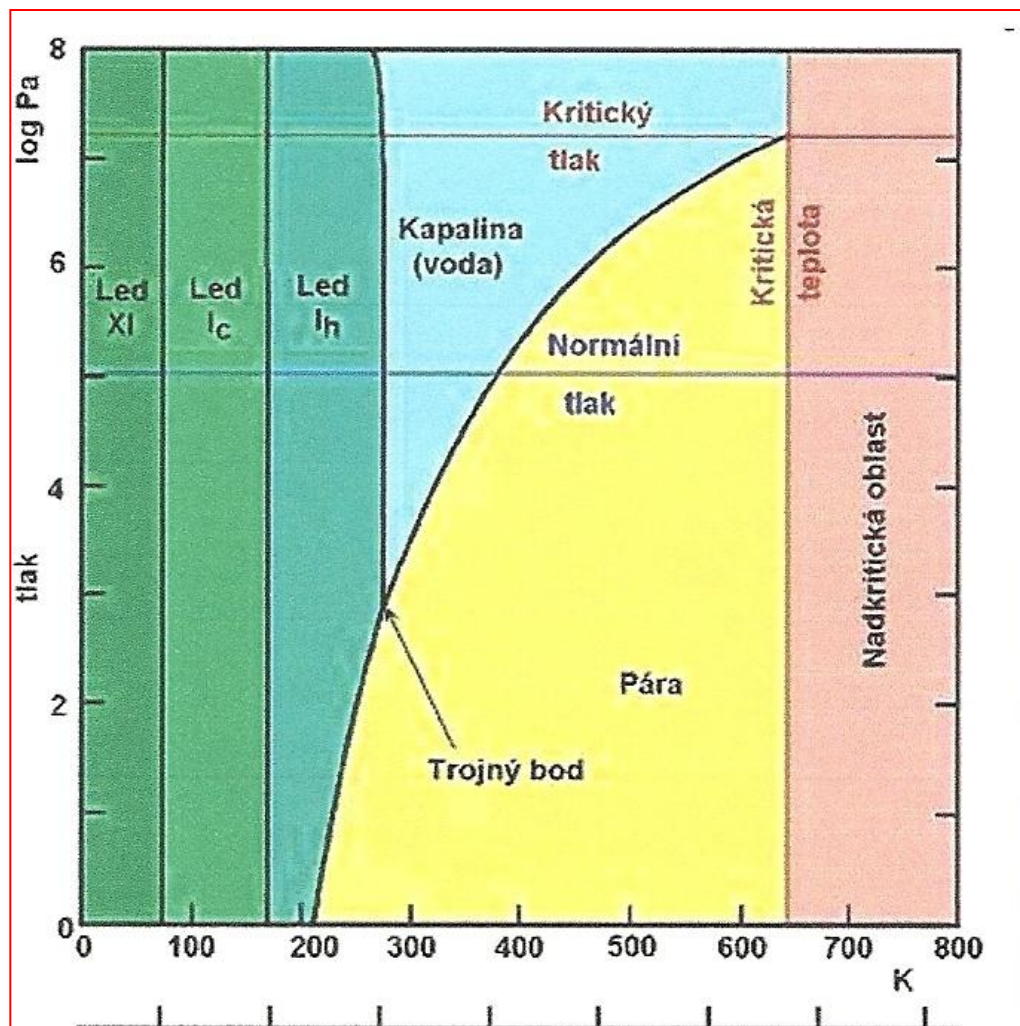
Rovnovážný stav kapalně,
pevně a plynné fáze

Kritický bod

$T = 374 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 22\,140 \text{ kPa}$

Látka se již vyskytuje pouze
v plynné fázi.

Zvýšením tlaku ji nelze
zkapalnit



Vlastnosti vody - tepelné

Tepelné vlastnosti vody:

Vysoká měrná tepelná kapacita - vysoká hodnota

- velká tepelná setrvačnost vody (zadržuje teplo)
- Vliv na klima
- Transport tepla (ústřední topení)

Teplo

Část vnitřní energie, kterou systém vymění (přijme nebo odevzdá) při styku s jiným systémem, aniž by docházelo ke konání práce

Látka (18 °C)	C [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Voda	4 180
Ethanol	2 460
Olej	2 000
Kyslík	917
Hliník	896
Železo	450
Měď	383
Stříbro	235
Platina	133
Zlato	129

Vlastnosti vody - tepelné

Přenos tepla:

Izochorický děj ($V = \text{konst.}$) $\Rightarrow W(\text{obj.}) \Rightarrow \Delta U = Q$

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{Vm} dT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

C_{Vm} je závislá na teplotě !

Pokud $C_{Vm} = \text{konst.}$ $\Rightarrow \Delta U = n * C_{Vm} * (T_1 - T_2) = C_V * (T_1 - T_2)$
 $= m * c * (T_1 - T_2) = Q$

Kde:

ΔU = objemová práce

Q = teplo

C_V = izochorická tepelná kapacita, $C_V = n * C_{Vm}$, $C_V = m * c$ [J K⁻¹]

C_{Vm} = molární izochorická tepelná kapacita [J mol⁻¹ K⁻¹]

c = měrná izochorická tepelná kapacita [J kg⁻¹ K⁻¹]

T = teplota

Vlastnosti vody - tepelné

Tepelné vlastnosti vody

Měrné skupenské teplo [J kg^{-1}]

- 1) **Tání (I_t)** je teplo, které přijme 1 kg pevné látky, jestliže se při teplotě tání celý přemění na kapalinu téže teploty.
- 2) **Varu (I_v)** je teplo, které přijme 1 kg kapalně látky, jestliže se při teplotě varu celý přemění na plyn téže teploty.
- 3) **Kondenzace (I_k)** je teplo, které odevzdá 1 kg plynu, jestliže se přemění na kapalinu téže teploty.

Látka	I_t [kJ kg^{-1}]	Látka	I_v [kJ kg^{-1}]
Hliník	399	Hliník	
Led	334	Železo	
Železo	289	Voda	
Ethanol	108	Ethanol	
Zlato	64	Vodík	
Rtuť	11,8	Rtuť	

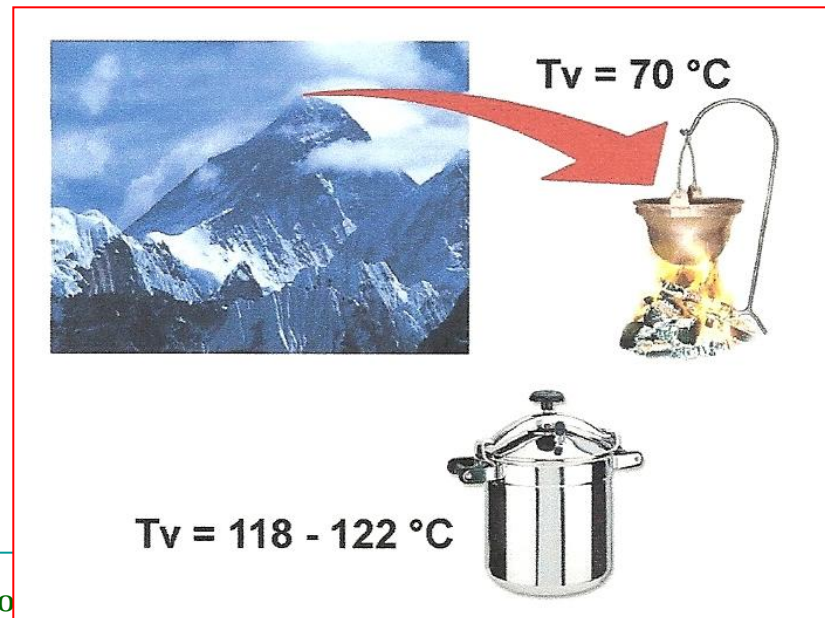
Vlastnosti vody - tepelné

Tepelné vlastnosti vody

Var – skupenská přeměna, při které se kapalina mění na plyn v celém svém objemu (ne pouze na povrchu jako při vypařování)

Teplota varu (T_v) – teplota, při které se právě vyrovná tlak par kapaliny s tlakem okolního plynu

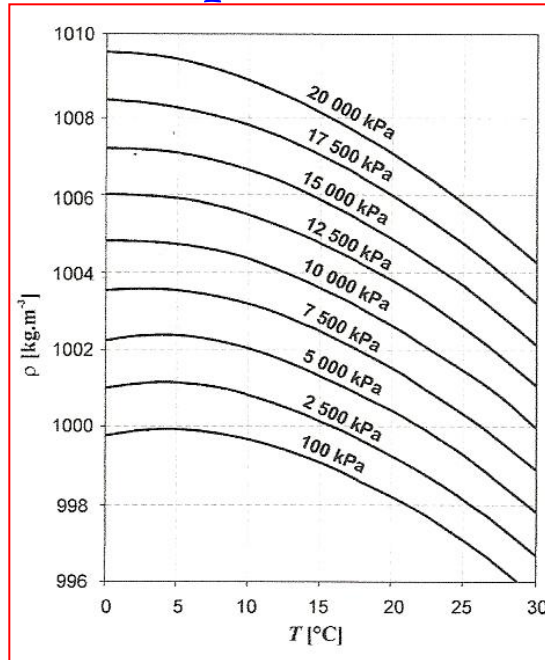
Látka	T_t [°C]
Wolfram	5 500
Železo	2 750
Hliník	2 470
Rtut'	357
Voda	100
Ethanol	78,3
Vodík	- 253



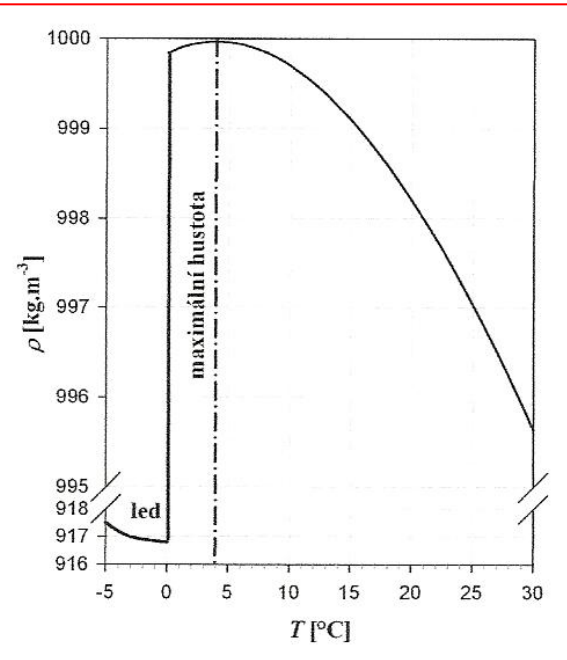
Vlastnosti vody - hustota

Hustota ρ [kg m^{-3}]

- Mění se s teplotou a tlakem
- Maximální hodnota $999,973 \text{ kg m}^{-3}$ (minimální objem) při $T = 3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ a $p = 101,325 \text{ kPa}$



Závislost hustoty vody na teplotě
při různých hodnotách tlaku



Závislost hustoty vody na teplotě
při tlaku 101,325 kPa

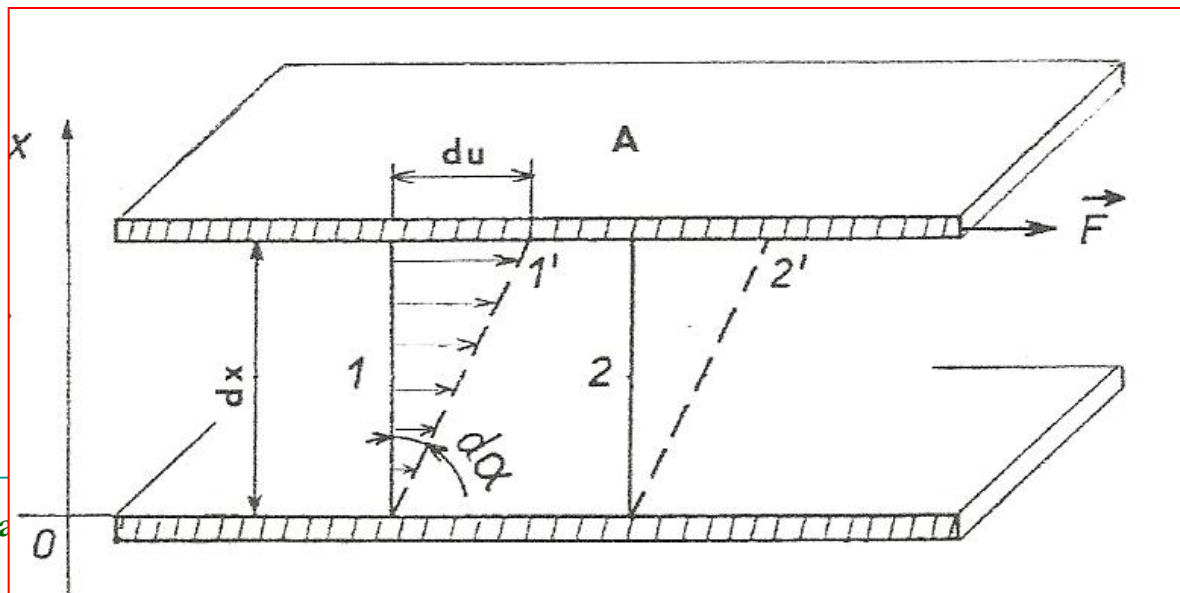
Vlastnosti vody - viskozita

Dynamická viskozita (η) - udává poměr mezi tečným napětím (τ) a změnou rychlosti (v) v závislostech na vzdálenosti (z) mezi sousedními vrstvami proudící kapaliny (gradientu rychlosti) – charakterizuje vnitřní tření newtonovské kapaliny

Newtonův zákon $\tau = \eta * dv / dz$ $\eta = [N s m^{-2}], [Pa.s]$
 dv / dz – **gradient rychlosti – G** (smyková rychlost γ) (růst rychlosti ve směru na ní kolmém)

τ – tečné napětí

Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou



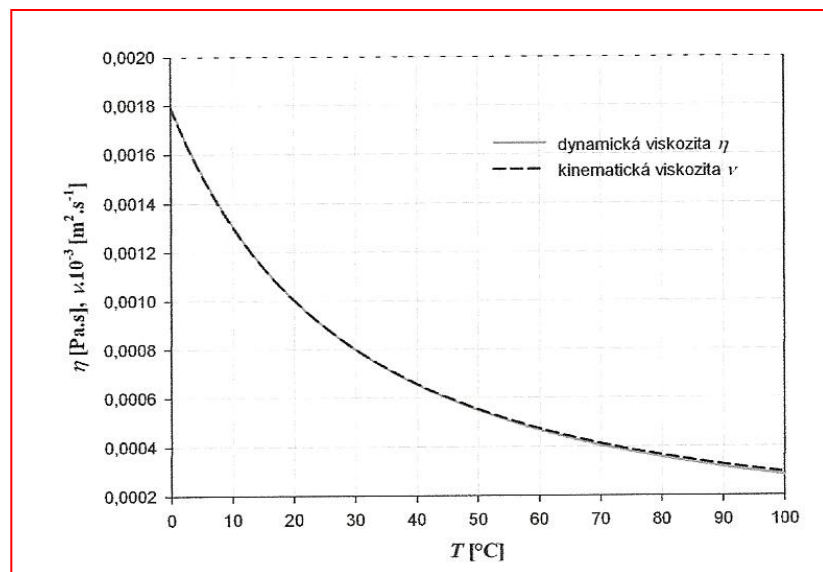
Vlastnosti vody - viskozita

Kinematická viskozita (ν) (součinitel kinematické viskozity) –
podíl dynamické viskozity (η) a hustoty kapaliny (ρ)

Viskozita je látkovou charakteristikou, její hodnota závisí na teplotě a tlaku.

Viskozita kapalin klesá s teplotou a roste s tlakem (s výjimkou nízkých teplot)

Látka (18 °C)	Kinematická viskozita [m ² s ⁻¹]
Voda	1,06 * 10 ⁻⁶
Benzen	7,65 * 10 ⁻⁶
Benzín	7,65 * 10 ⁻⁷
Glycerin	1,314 * 10 ⁻³
Chloroform	3,89 * 10 ⁻⁶
Nitrobenzen	1,72 * 10 ⁻⁵
Topný olej	5,2 * 10 ⁻⁵
Motorový olej	9,4 * 10 ⁻⁵
Rtuť	1,16 * 10 ⁻⁷
Petrolej	2,06 * 10 ⁻⁶

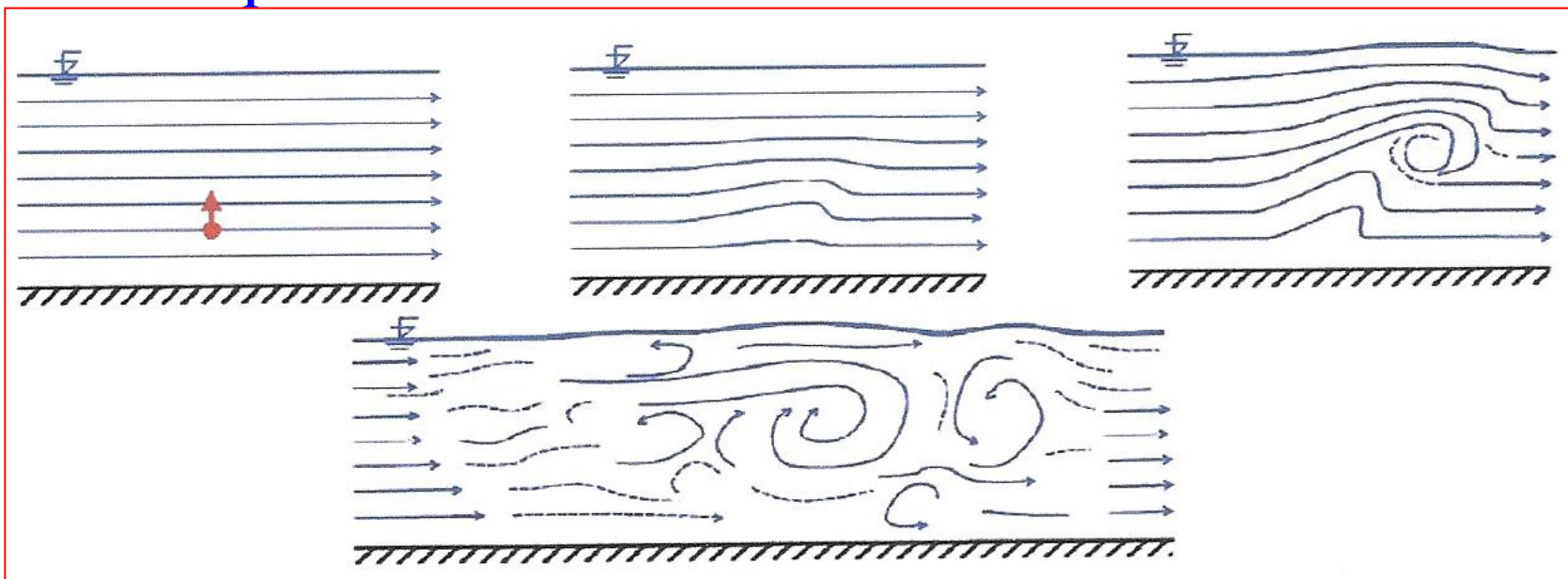


Závislost dynamické a kinematické viskozity vody na teplotě

Vlastnosti vody – proudění

Proudění tekutin

- 1) **Laminární (vrstevnaté)** – částice kapaliny se pohybují v paralelních drahách
- 2) **Turbulentní** – nepravidelný a neuspořádaný pohyb částic kapaliny, časové a prostorové fluktuace vektoru rychlosti, uvnitř proudu dochází k míchání



Vlastnosti vody - proudění

Kritérium charakteru proudění – **Reynoldsovo číslo**

Re < 2 320 - laminární (kruhovém potrubí)

Re > 4 000 - turbuletní (v kruhovém potrubí)

$$Re = v * L / \nu$$

Kde:

v = charakteristická rychlost, např. průřezová

L = charakteristická délka, např. průměr potrubí

ν = kinematická viskozita



Fyzikálně-chemické vlastnosti vody, funkce vody v organismu

Velké povrchové napětí

Solvatační (hydratační) obal

Shluk molekul vody okolo polárních molekul, iontů a smáčivých povrchů

1 nebo více vrstev - zvýšená hustota, jiné mechanické vlastnosti

Vysoká měrná tepelná kapacita

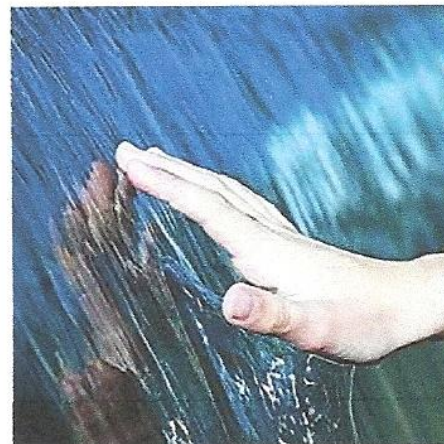
↪ Tepelně stabilizační funkce – zpomaluje ochlazování i ohřívání

↪ Odpařování vody => termoregulační ochlazování

Vlastnosti vody – povrchové napětí

Povrchové napětí

- 1) Síla, která působí ve směru tečny k povrchu na úsečku jednotkové délky – **mezifázové napětí** v systémech kapalina/plyn
- 2) Efekt, při kterém se povrch kapalin snaží **minimalizovat svou plochu**, resp. zaujmout energeticky nejvýhodnější stav (pokud by na kapalinu nepůsobily vnější síly, měla by kulovitý tvar)



Vlastnosti vody – povrchové napětí

Povrchové napětí

$$\gamma = dF / dl \quad [\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$$

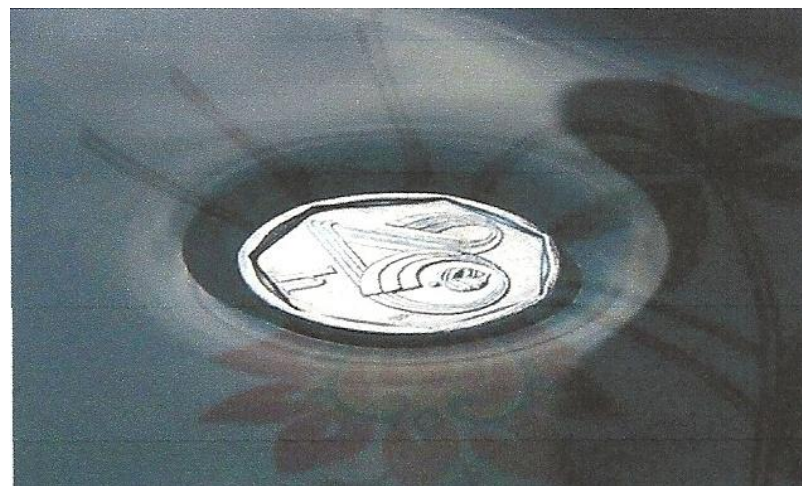
Kde:

dF – přírůstek elementární kohézní síly působící ve směru tečny k povrchu kapaliny (koheze – soudržnost látky – působení přitažlivých sil mezi molekulami látky)

dl – úsečka procházející povrchem kapaliny

$$\gamma = f(\text{druh kapaliny nebo plynu a } T)$$

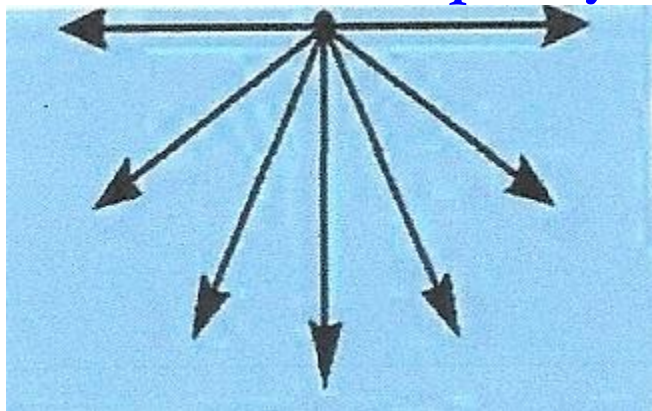
Látka (18 °C)	γ [N m ⁻¹]
Aceton	23,3
Benzen	28,9
Ethanol	22,55
N-hexan	18,4
N-pentan	16,0
Rtuť	476
Voda	72,75



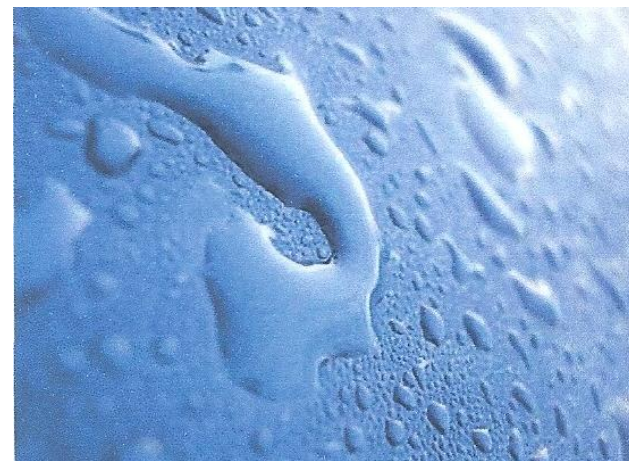
Vlastnosti vody – povrchové napětí

Příčiny povrchového napětí

- 1) **Přitažlivé interakce (síly)** mezi molekulami tekutiny – jsou silnější než síly mezi molekulami plynu nebo molekulami kapaliny a plynu
- 2) **Změna v symetrii částic** kapaliny na povrchu ve srovnání s vnitřkem kapaliny a vnitřkem plynu



Povrchové napětí působí v rovině povrchu, ne kolmo k němu

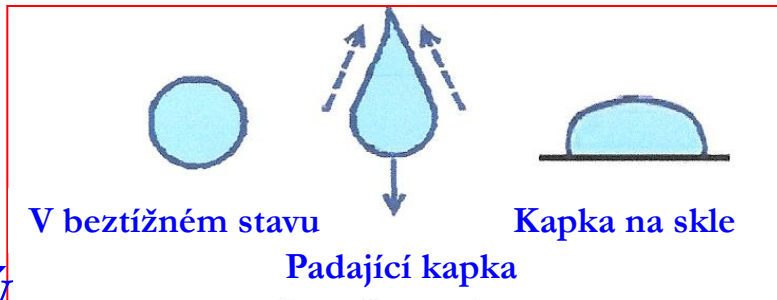


Mýdlo, saponáty – snížení přitažlivých interakcí mezi molekulami vody – snížení povrchového napětí – projevuje se tvorbou pěny

Vlastnosti vody – povrchové napětí

Povrchové napětí v praxi Styk kapaliny se vzduchem

- 1) Kapky vody
- 2) Vzduchové bubliny ve vodě – kulový tvar
- 3) Mastnota na hladině – ropná skvrna



Povrchové napětí a jeho biofyzikální význam

Fázové rozhraní = hraniční vrstva mezi dvěma fázemi →
nerovnoměrné působení kohezních sil → povrchové napětí σ .

Síla F působící rovnoběžně s povrchem kapaliny na délkovou jednotku l myšleného řezu.

Plošná hustota povrchové energie E (energie uvolněná zmenšením povrchu na nulu)

$$\sigma = F/l = E/S \quad [\text{N}\cdot\text{m}^{-1} = \text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$$

Práce potřebná k překonání kohezních sil při zvětšování povrchu kapaliny

Závislé na teplotě – s rostoucí teplotou klesá → slábnutí kohezních sil

Snaha o nejmenší povrch – koule

Povrchové napětí a jeho biofyzikální význam

- ↪ Způsobuje tlak uvnitř kapaliny – při rovné hladině malý – zvětšuje se zakřivením
- ↪ Youngův-Laplaceův vzorec: $\Delta p = 2\sigma/r$
r = poloměr křivosti hladiny
- ↪ Jevy u stěny nádoby
- ↪ Podle poměru kohezních a adhezních (přilnavých) sil
 - adheze > koheze
 - kapalina smáčí povrch konvexní
 - kapilární elevace
 - vysoušení porézními hmotami
 - koheze > adheze
 - kapalina nesmáčí povrch => konkávní
 - kapilární deprese

Vlastnosti vody – povrchové napětí

Styk kapaliny s pevnou stěnou

Kombinace přitažlivých interakcí mezi molekulami kapaliny (kohézní síly) a mezi povrchovými molekulami kapaliny a stěny (adhézní síly) – adheze (vzájemná přilnavost dvou různých látek).

Vlastnosti vody – povrchové napětí

1) Nelpící kapalina – kapilární deprese a vypouklý meniskus

Adheze < koheze

Pokles hladiny kapaliny v kapiláře pod hladinu kapaliny v nádobě
(např. Hg ve skleněné kapiláře)

$$h \cdot (\rho_A - \rho_B) \cdot g = \frac{2\gamma}{r} = -\frac{2\gamma}{R} \cdot \cos \theta$$

Kde:

h = rozdíl hladin kapaliny v široké nádobě a kapiláře

ρ_A a ρ_B jsou hustoty fází A a B

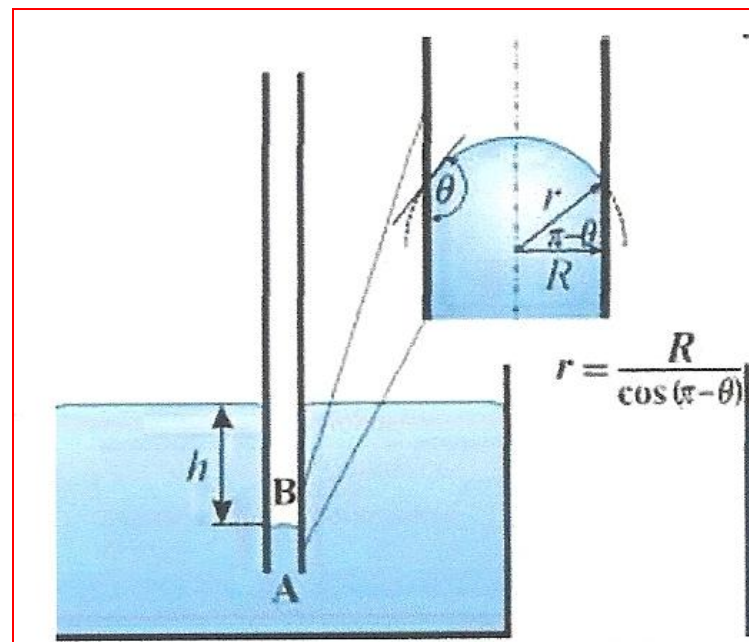
γ = mezifázové rozhraní

g = tíhové zrychlení

r = poloměr menisku

R = poloměr kapiláry

Θ = úhel smáčení ($90^\circ > \Theta > 180^\circ$)



Vlastnosti vody

2) Lpící kapalina – kapilární elevace a vydutý meniskus

Adheze > koheze

Vzestup kapaliny v kapiláře nad hladinu kapaliny v nádobě

$$h \cdot (\rho_A - \rho_B) \cdot g = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma}{R} \cdot \cos\theta$$

Kde:

h = výška sloupce kapaliny v kapiláře

ρ_A a ρ_B jsou hustoty fází A a B

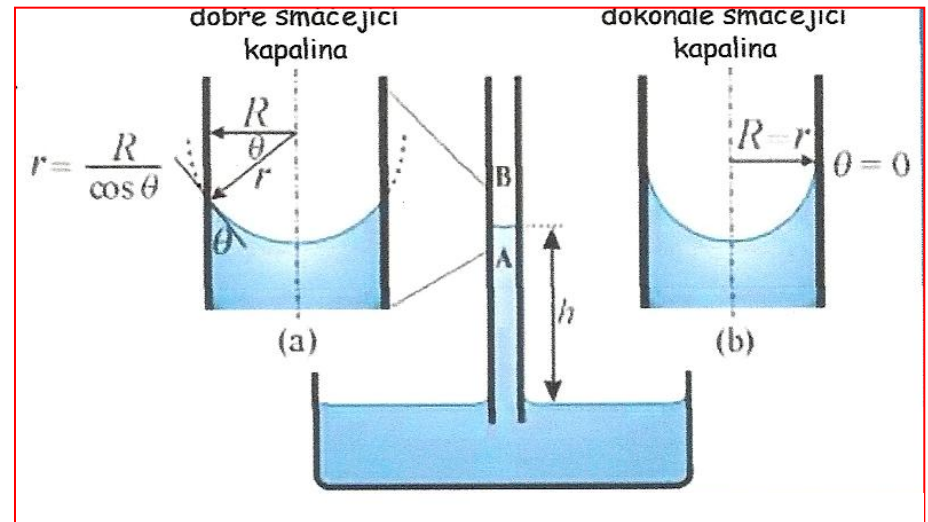
γ = mezifázové rozhraní

g = tíhové zrychlení

r = poloměr menisku

R = vnitřní poloměr kapiláry

Θ = úhel smáčení ($0^\circ > \Theta > 90^\circ$)



Vlastnosti vody – povrchové napětí

Vliv teploty na povrchové napětí

- Klesá s teplotou a při kritické teplotě je nulové

Etvösöva rovnice – závislost povrchové napětí na teplotě

$$\gamma \cdot \left(\frac{M}{\rho_f} \right)^{2/3} = k \cdot (T_c - T)$$

k – empirická konstanta

ρ_f – hustota kapaliny

T_c – kritická teplota

T – teplota

M – molární hmotnost kapaliny (směsi)

Pro vodu v rozmezí $T = 0$ až 30 °C byl odvozen interpolační vztah (T je teplota ve °C):

$$\gamma = 75,621 - 0,15 \cdot T - 1,0266 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Povrchově aktivní látky

Tenzidy

- ↪ Hydrofobní a hydrofilní část → usazují se na fázovém rozhraní → jeho obohacení oproti objemu → změna kohezních sil → pokles σ
- ↪ Malé ionty
- ↪ V objemu jsou o málo víc než na povrchu → zvýšení σ

Povrchová koncentrace (adsorpce) Γ

Látkové množství v jednotkové ploše rozhraní

Gibbsova adsorpční rovnice

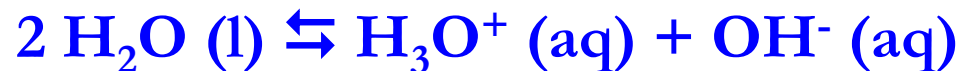
$$\Gamma = -c / R * T * \Delta\sigma / \Delta c \rightarrow \Delta\sigma = -\Gamma * R * T * \Delta c / c$$

Emulgátory

- ↪ Rozbíjení kapek tuku ve vodě → překonání povrchového napětí
- ↪ Tenzid napětí snižuje → usnadňuje emulgaci
- ↪ Žlučové kyseliny, bílkoviny v mléce, ...

Vlastnosti vody – disociace vody

Disociace (autoprotolýza) vody:



Voda má **amfoterní charakter** – chová se jako kyselina i zásada

Rovnovážná konstanta: $K = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$ ($3,23 * 10^{-18}$)

Iontový součin vody: $K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-]$ – závislý na T, při T = 25 °C $K_V = 1,2 * 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$

Pro chemicky čistou vodu platí $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, $K_V = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_V^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Fyzikálně-chemické vlastnosti vody, funkce vody v organismu

Autoprotolýza vody



Voda v organismu

- ↪ v těle asi 80%-53% podle věku
- ↪ volná x vázaná voda (solvatační obaly, hydrofilní povrchy)

Funkce:

- ↪ Rozpouštědlo, vznik elektrolytu → vedení proudu, biomembrány
- ↪ Prostředí reakcí
- ↪ Reaktant i produkt mnoha reakcí (hydrolyza, hydratace, ... ; dýchací řetězec)
- ↪ Umožňuje transportní procesy – tělní tekutiny (difúze, makroskopický transport)
- ↪ Termoregulace – dobrá tepelná vodivost, vysoká kapacita
- ↪ Hydratační obaly → stabilizace biopolymerů a funkčních molekulárních struktur

Vlastnosti vody - pH

pH vody (potential of hydrogen)

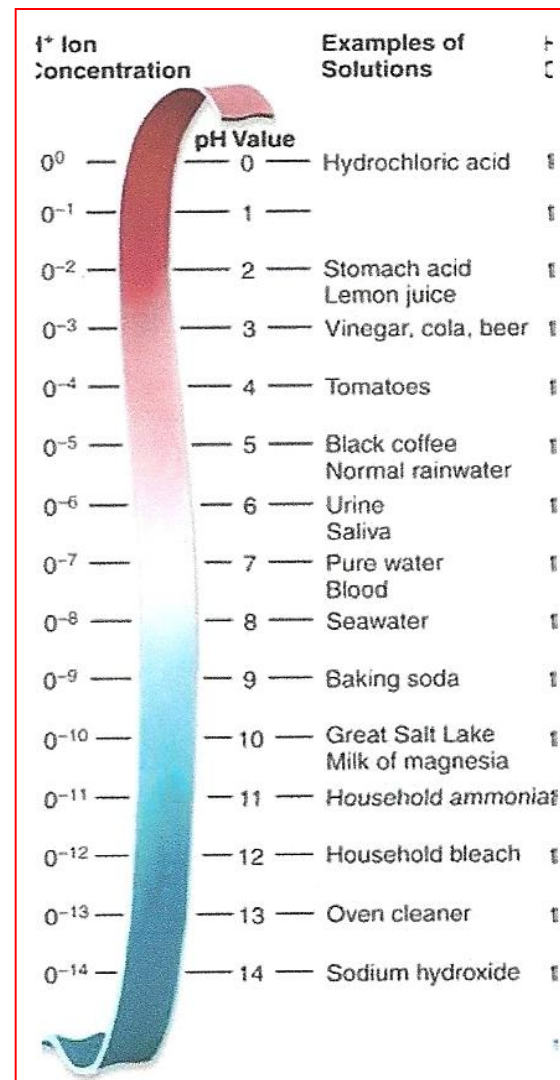
- Vyjadřuje koncentraci H_3O^+ iontů

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Kyselé roztoky – převládají H_3O^+ ionty,
protože $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

Zásadité roztoky – převládají ionty OH^- ,
protože $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ a $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

Výsledné K_V je stále $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$



Základy geochemie vody

Kyseliny, báze, soli

Silné kyseliny a báze



Slabé kyseliny a báze



Rovnovážné konstanty

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

Plyny



Pravidla pro rozpustnost

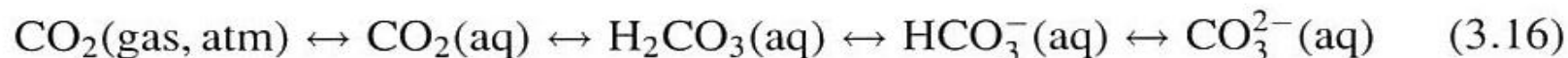
„Podobné rozpouští podobné.“

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

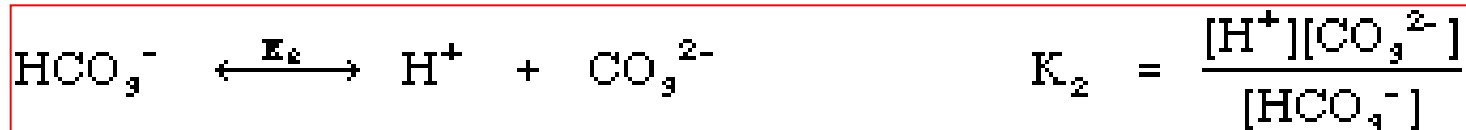
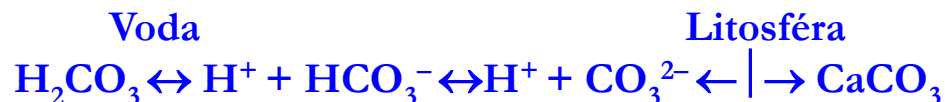
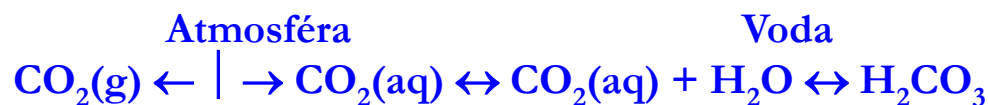
Karbonátový systém

Nejdůležitější rovnováha

The equilibria among only the carbon species (omitting the H^+ species) are



These dissolved carbon species are sometimes referred to as dissolved inorganic carbon (DIC).

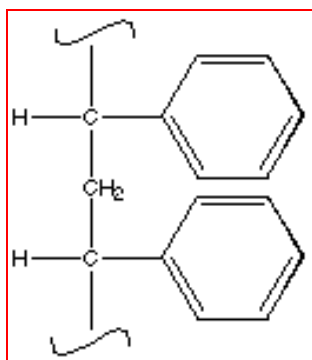


Rozpustnost

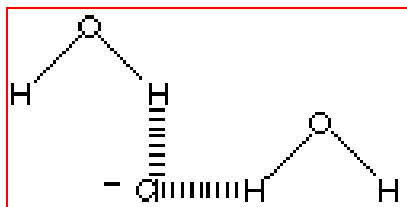
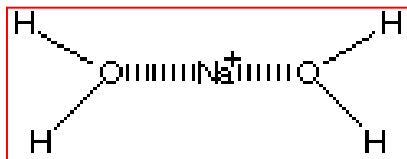
Ropné látky



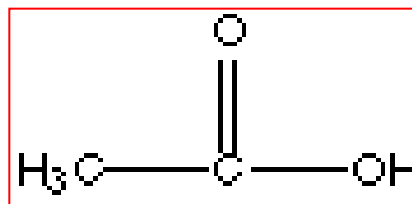
Umělé hmoty (polystyren)



Halit (NaCl)



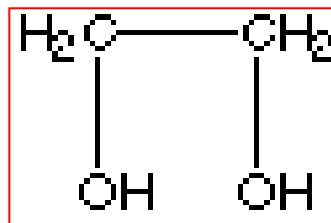
Kyselina octová



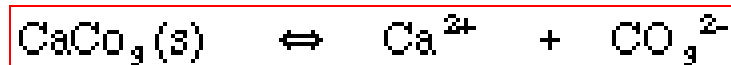
Ethanol



Ethylenglykol



Karbonáty



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

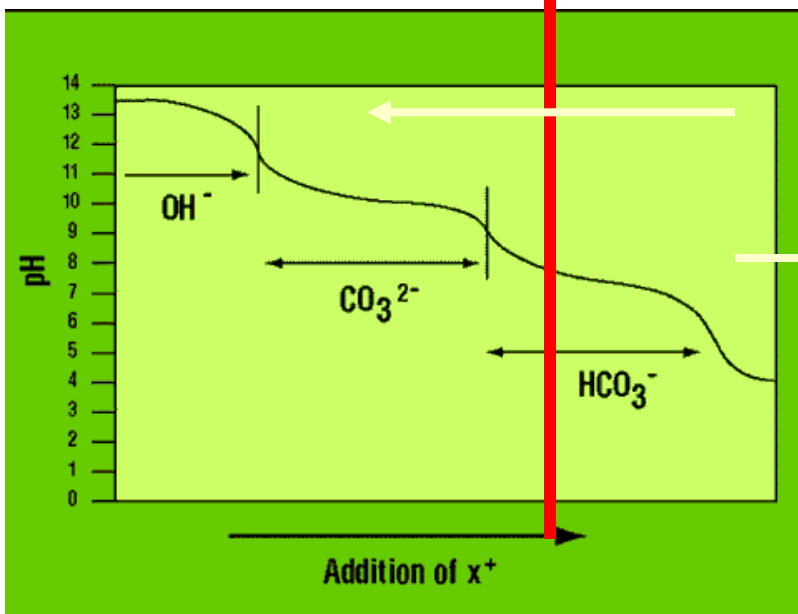
Alkalinita a acidita

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

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

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

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



154 Dissolved Carbon Dioxide

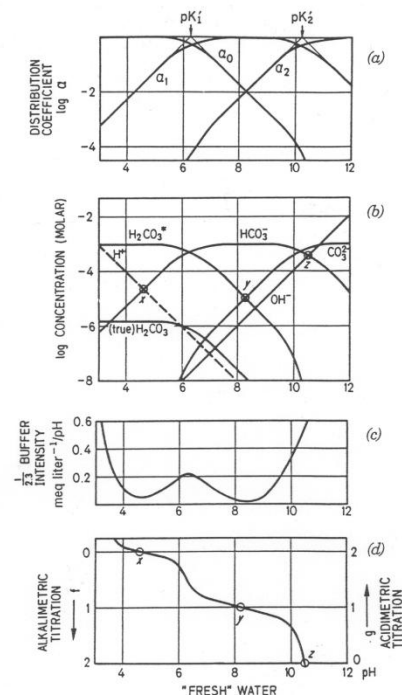
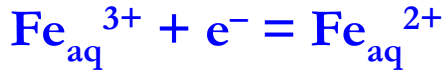


Figure 4.1. Distribution of solute species and buffering in aqueous carbonate systems: fresh water, 25°C. This figure has been constructed under the assumption that $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \text{constant}$ (10^{-3} M). The following equilibrium constants corrected for salt effects have been used: $I = 10^{-3}$, $\text{p}K_1' = 6.3$, $\text{p}K_2' = 10.25$ (25°C, $p = 1$ atm). The hydration constant K (equation 1 in Table 4.2) was taken to be 630. (a) Ionization fractions as a function of pH. (b) Logarithmic equilibrium diagram for fresh water. Because $[\text{CO}_2(\text{aq})] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$. Note that H_2CO_3 is a much stronger acid than $\text{CO}_2(\text{aq})$ or H_2CO_3^* . Pure H_2CO_3 has a $\text{p}K$ value (where $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$) of $\text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 3.5$. The equivalence points corresponding to pure solutions (C_T molar) of H_2CO_3^* , NaHCO_3 , and Na_2CO_3 are marked x , y , and z , respectively. (c) Buffer intensity is plotted as a function of pH. (d) Alkalimetric or acidimetric titration curve. Note that no pH jump occurs at the equivalence point z , because at this point the buffer intensity caused by high $[\text{OH}^-]$ is too large.

Oxidace a redukce

Redox



$$\Delta G = -nF DE$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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^-

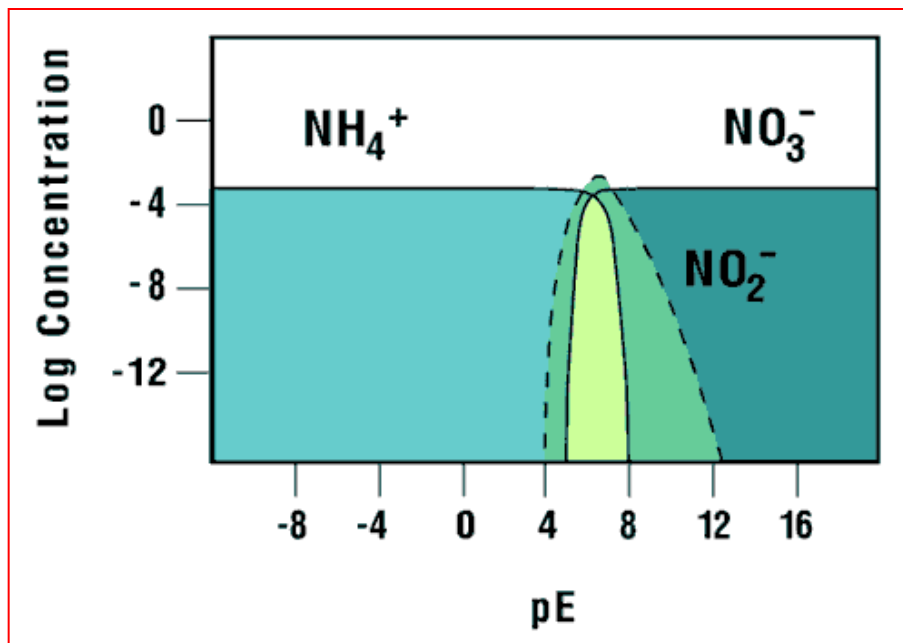
Síra

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

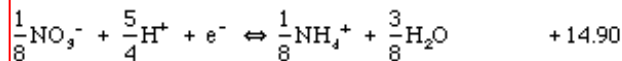
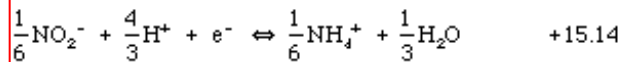
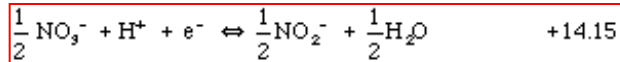
Uhlík

CH_4 , CH_2O , C, CO, CO_2

pe diagram ukazuje nejstabilnější formy v určitém vodném prostředí



Oxidace a redukce



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

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

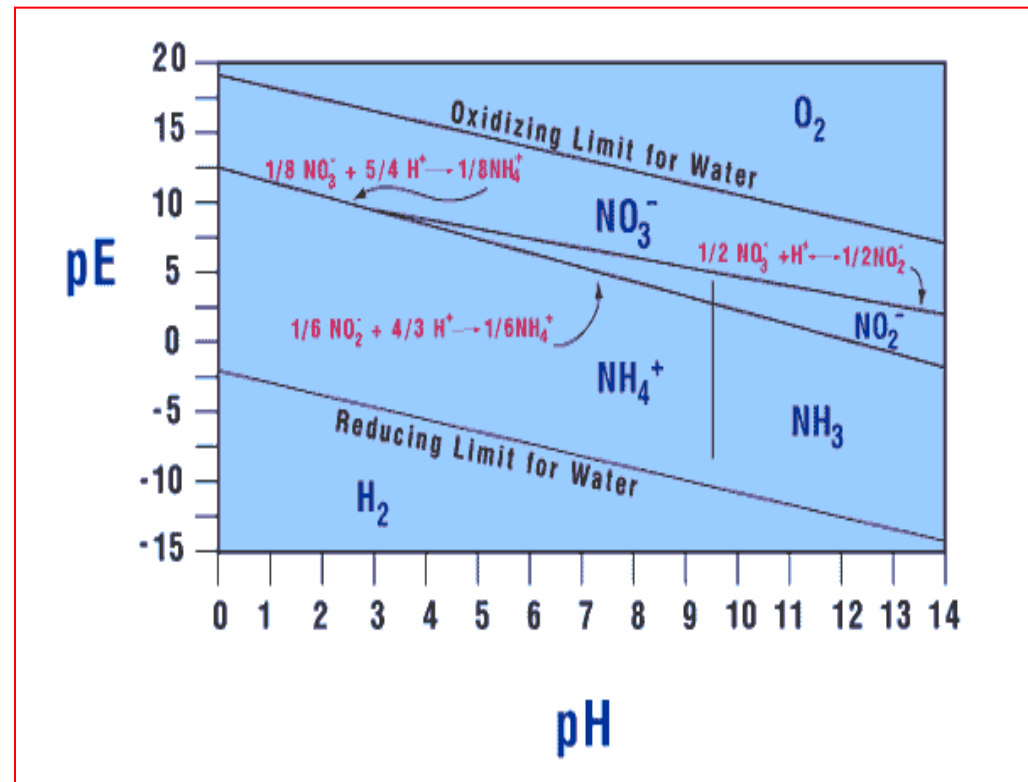
$$\text{NO}_2^- / \text{NH}_4^+ \quad pE = +15.14 + \log \frac{(\text{NO}_2^-)^{\frac{1}{6}} (\text{H}^+)^{\frac{4}{3}} (e^-)}{(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{6}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{1}{3}}} = +15.14 - \frac{4}{3} \text{pH}$$

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

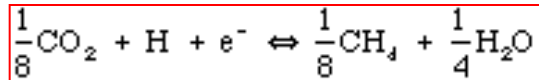
Ve vodném prostředí často závisí forma určité látky pH a pE

s protony:

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



Oxidace a redukce

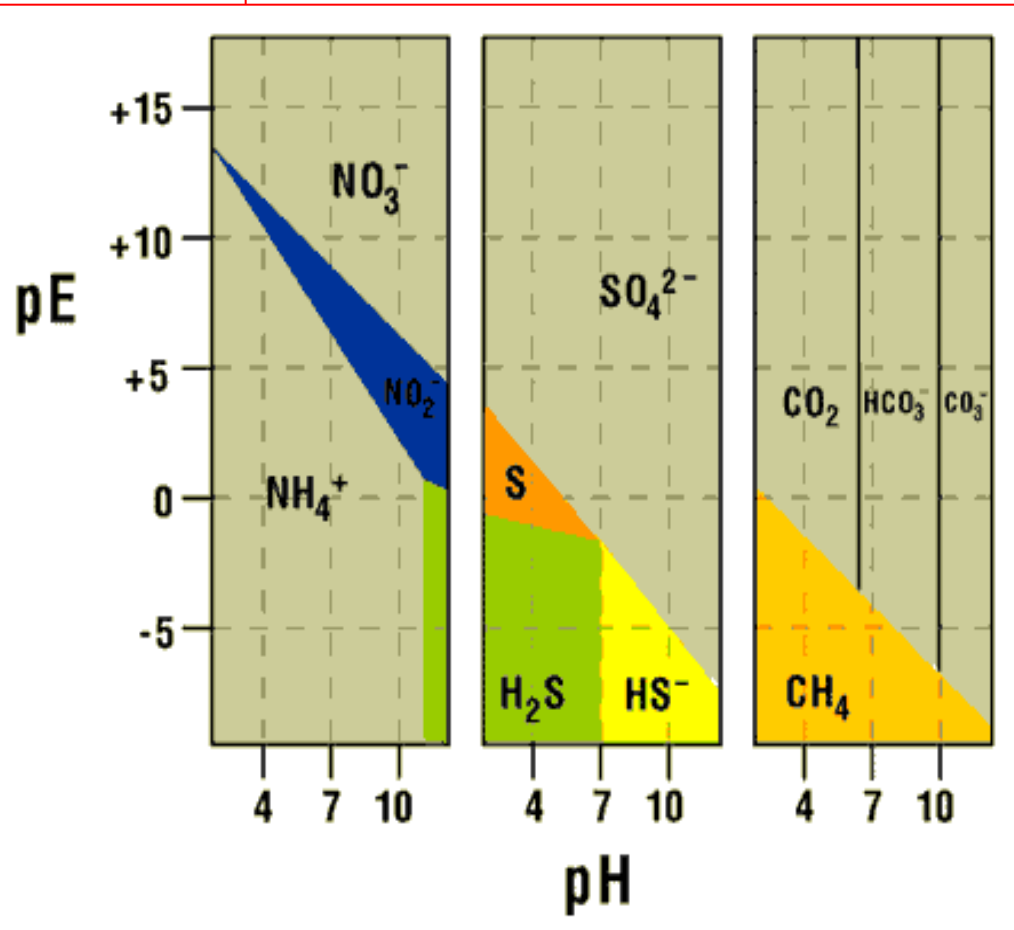


$$pE^\circ = +2.87$$

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

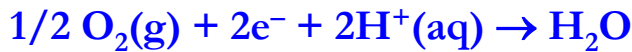
$$pE = +2.87 + \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = 2.87 - (\log[\text{H}^+])$$

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



Eh-pH a pe-pH diagramy

Eh-pH



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

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

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

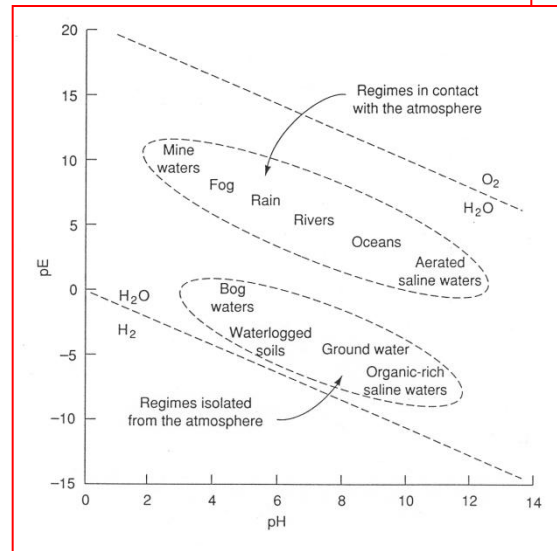
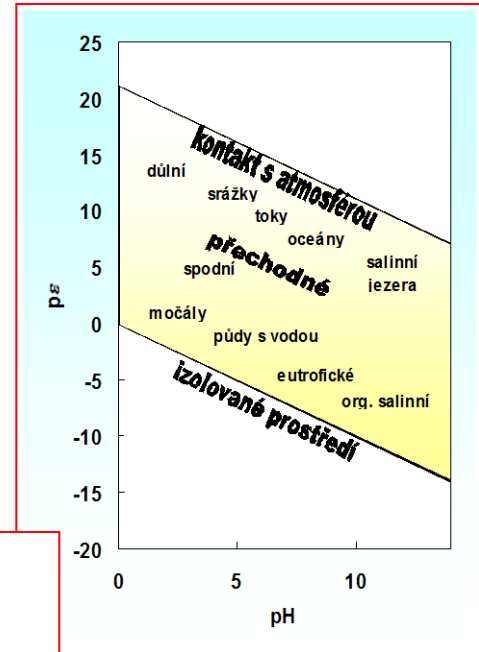
pε-pH

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

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

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

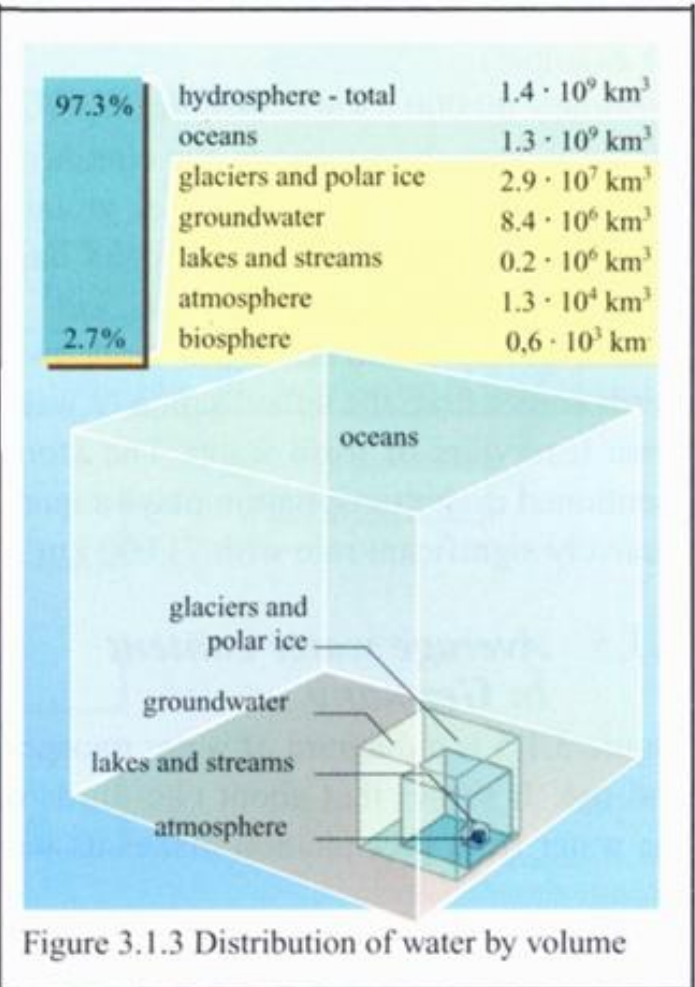
$$\text{p}\epsilon = 20,78 - \text{pH}$$



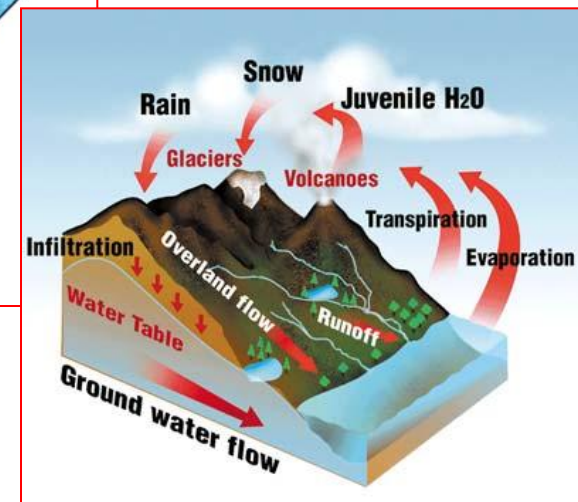
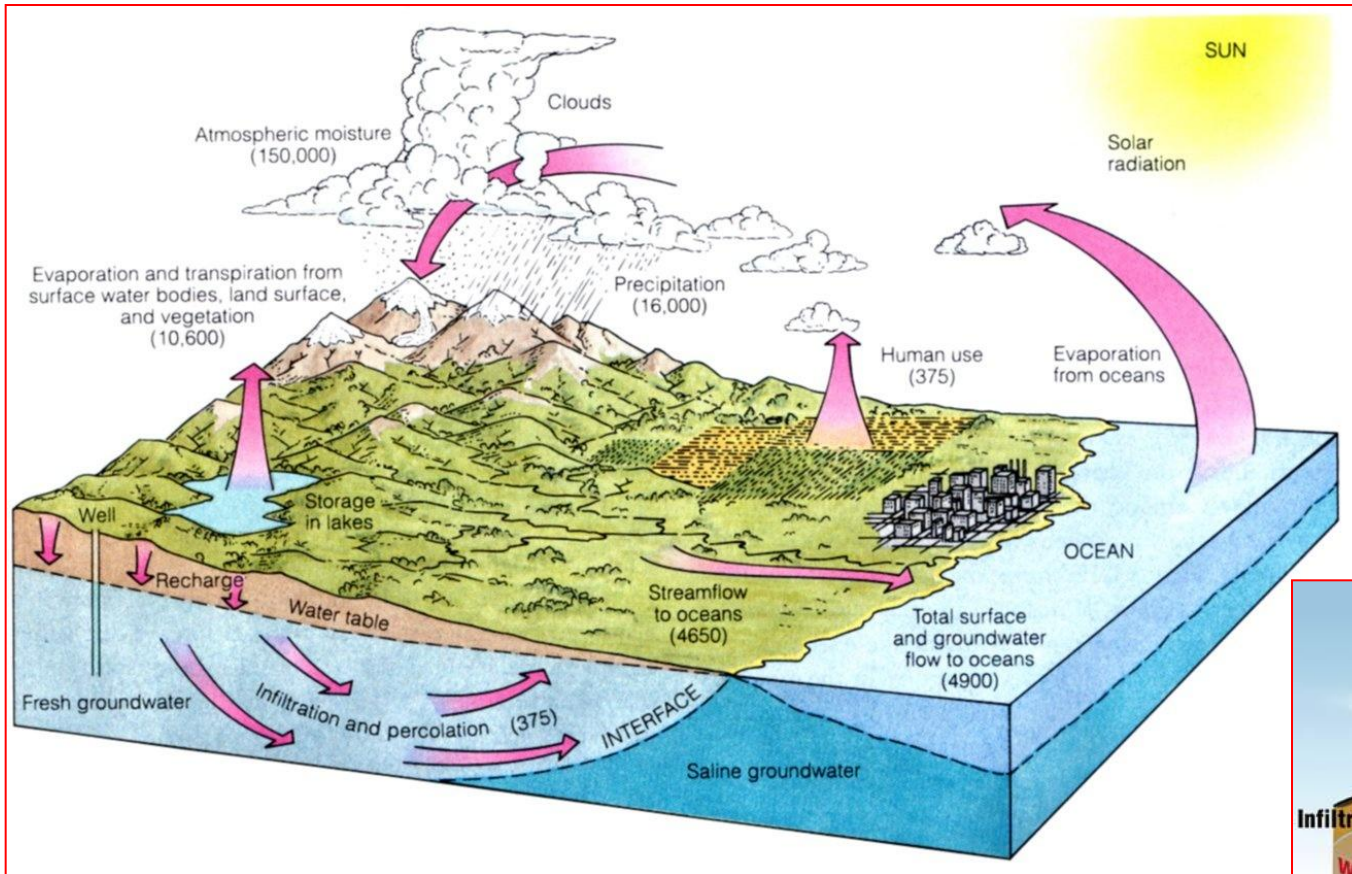
Typy vod

Global Water Reservoirs and Turnover Times

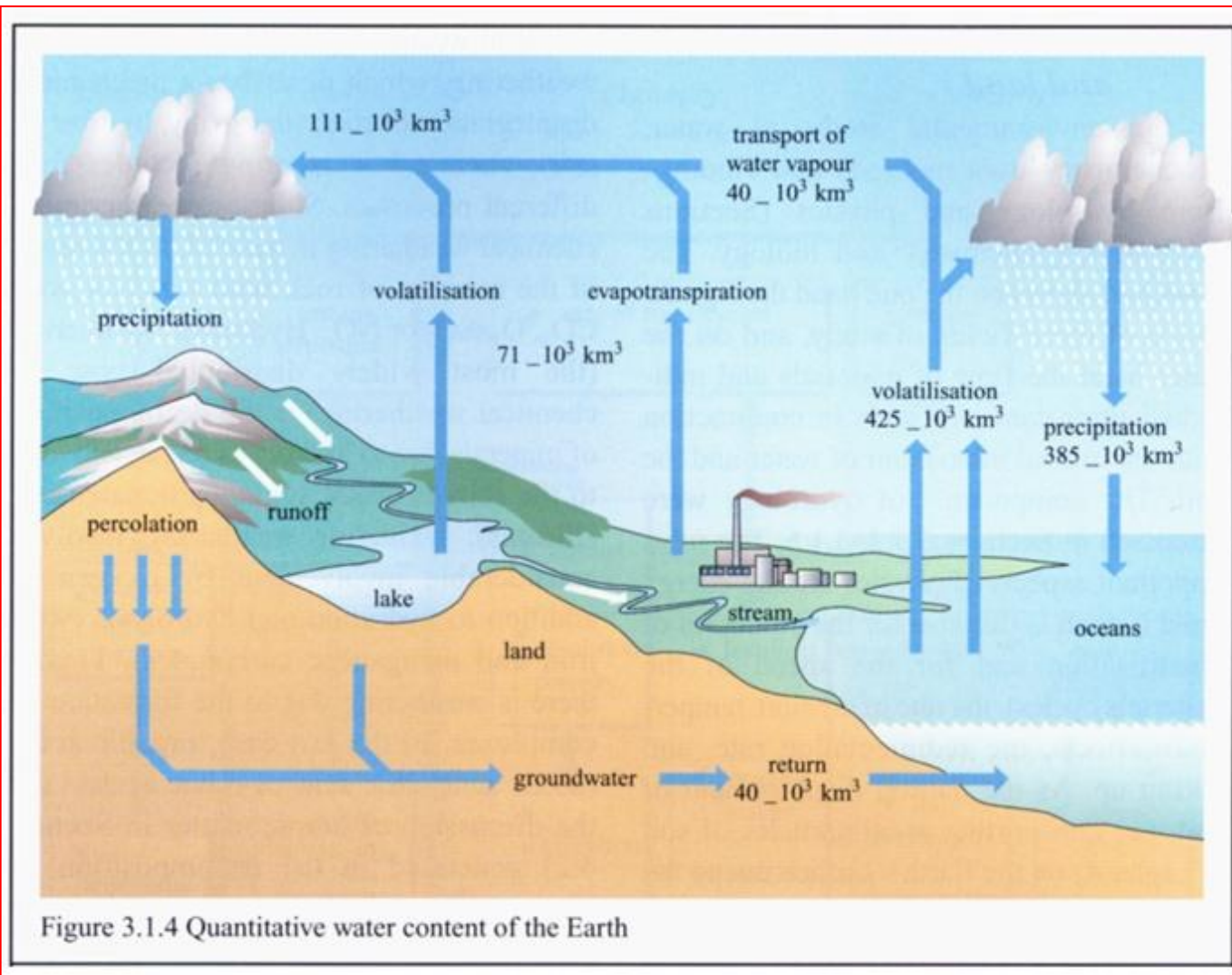
	10^3 km^3	%	Turnover time
Oceans	1,370,000	97.61	37,000 y
Polar Ice, Glaciers	29,000	2.08	16,000 y
Groundwater (actively exchanged)	4000	0.29	300 y
Freshwater lakes	125	0.009	10-100 y
Saline Lakes	104	0.008	10-10,000 y
Soil moisture	67	0.005	280 d
Atmosphere (water vapor)	14	0.0009	9 d
Rivers	1.32	0.00009	12-20 d



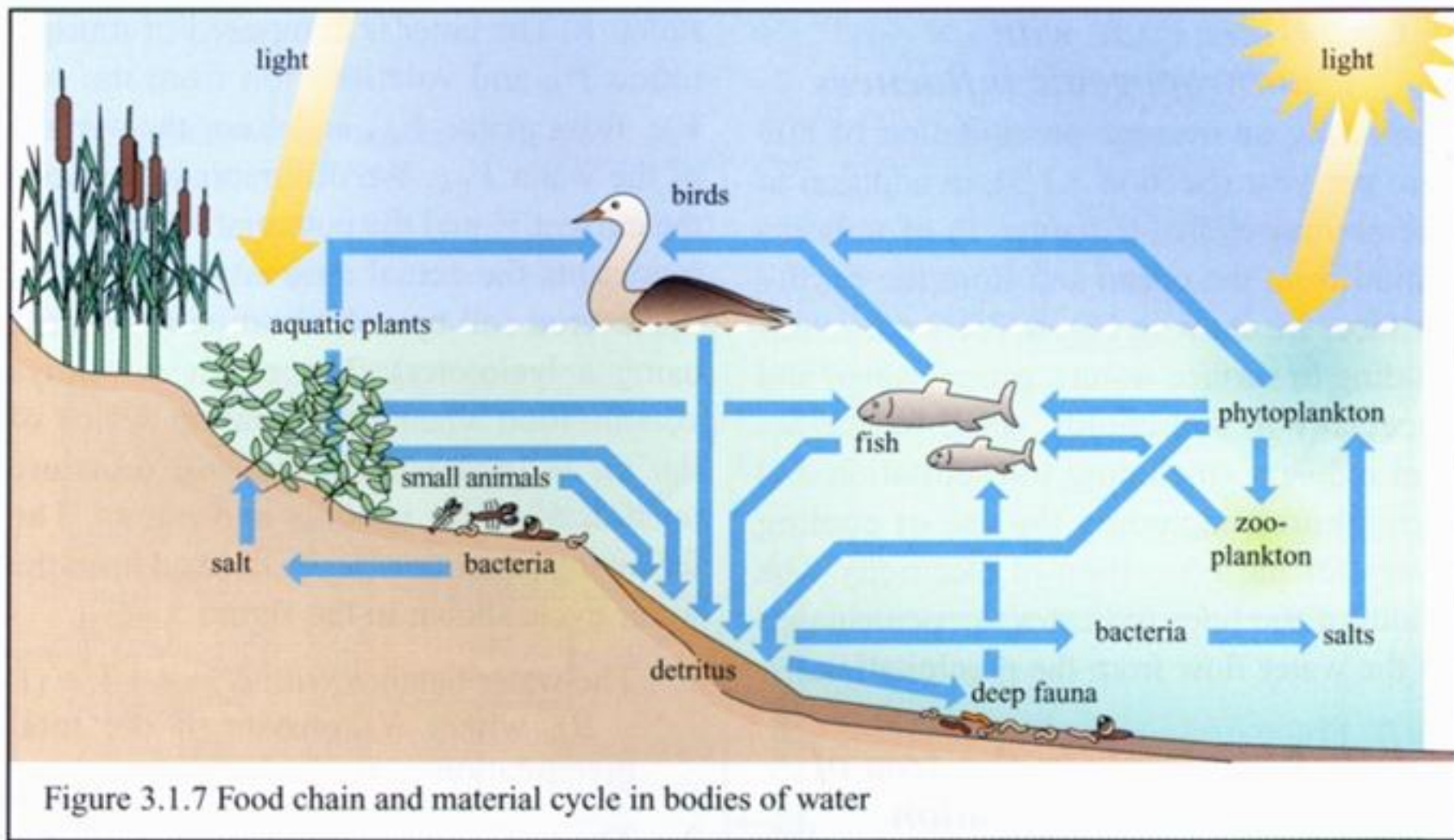
Hydrologický cyklus



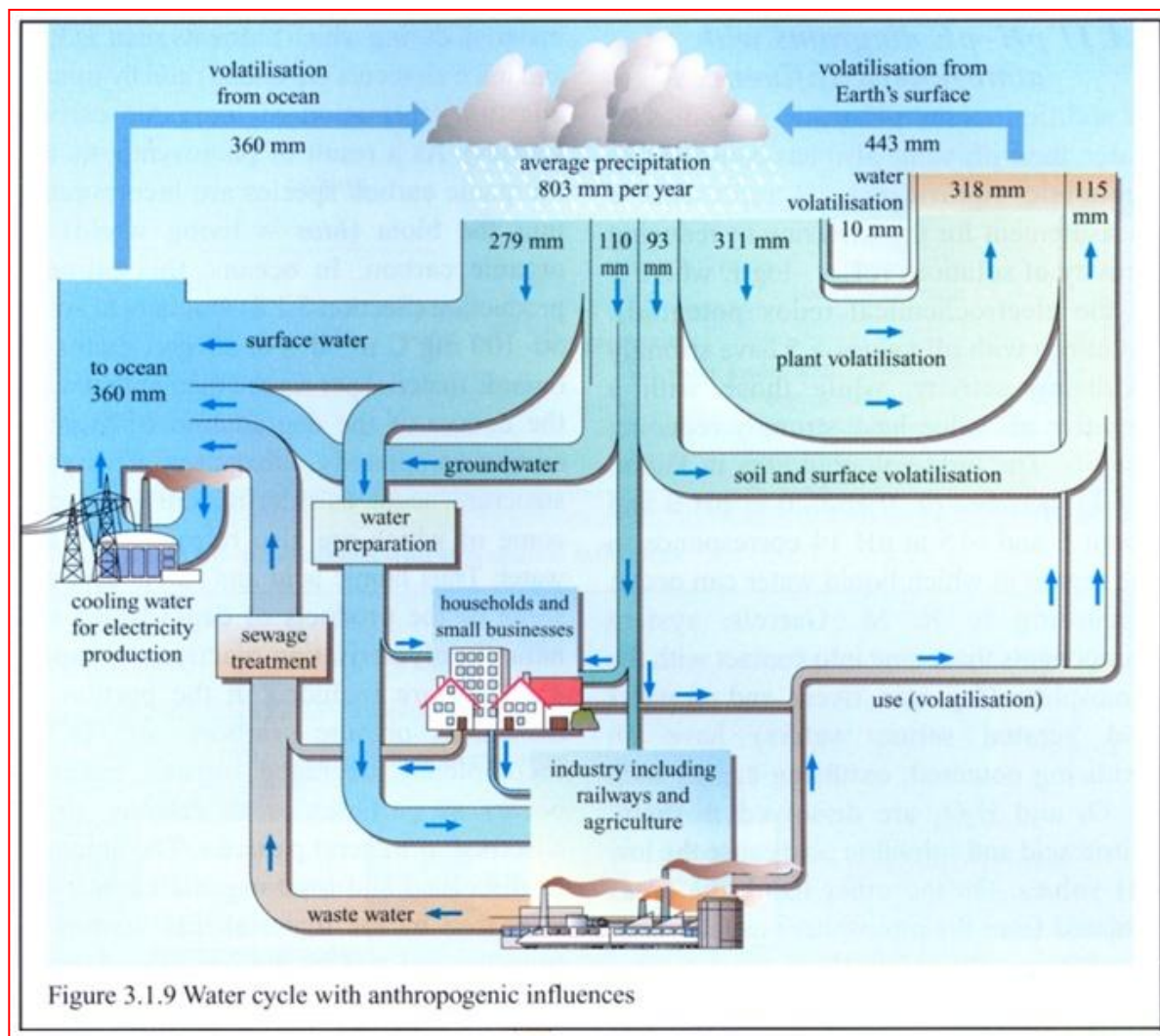
Hydrologický cyklus - kvantifikace



Potravní řetězec a látkový cyklus ve vodním tělese

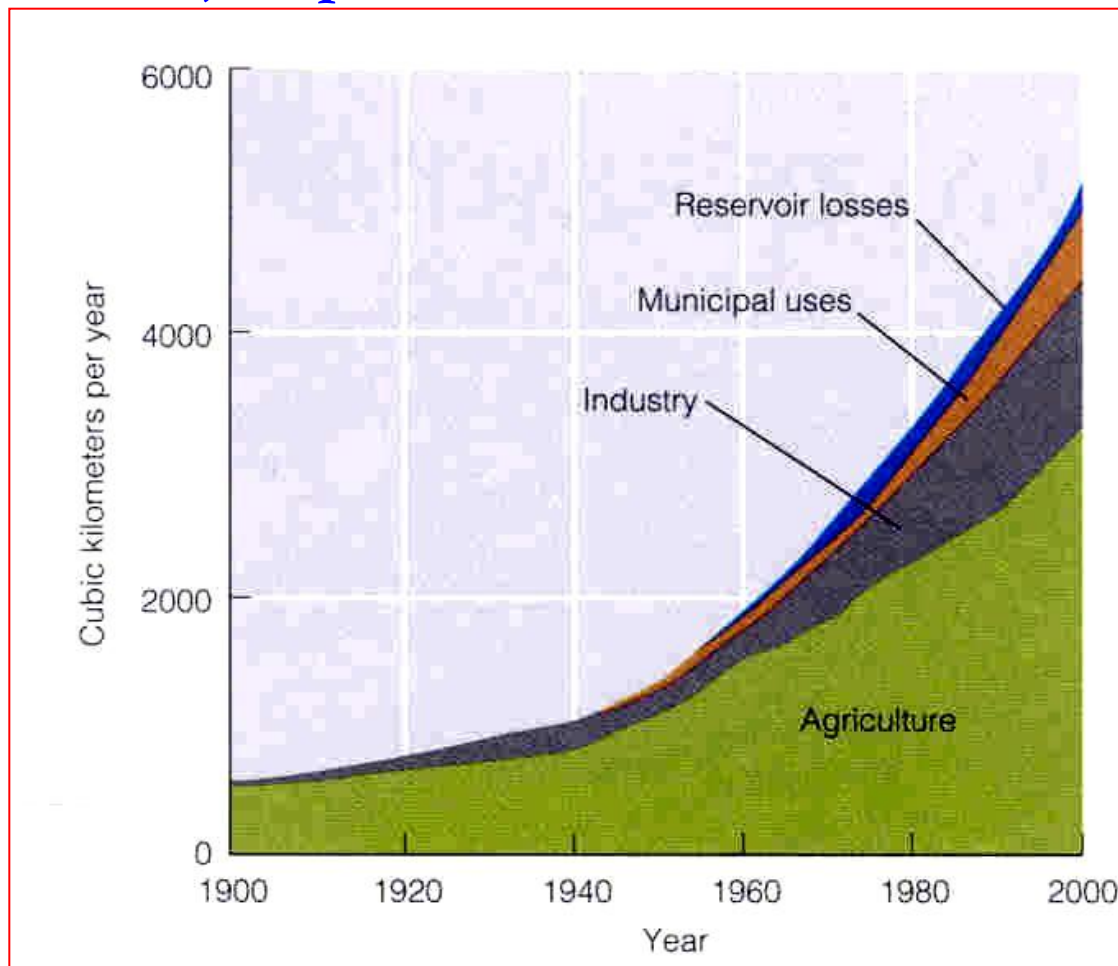


Antropogenní ovlivnění hydrologického cyklu



Odhadovaná spotřeba vody v letech 1990 – 2000

Voda je kritickým zdrojem pro udržení života



Kvalita vody

- ↪ Termín „dobrá“ voda závisí na zamýšleném použití
- ↪ Různé země – různé standardy

Některé látky v nepatrných množstvích

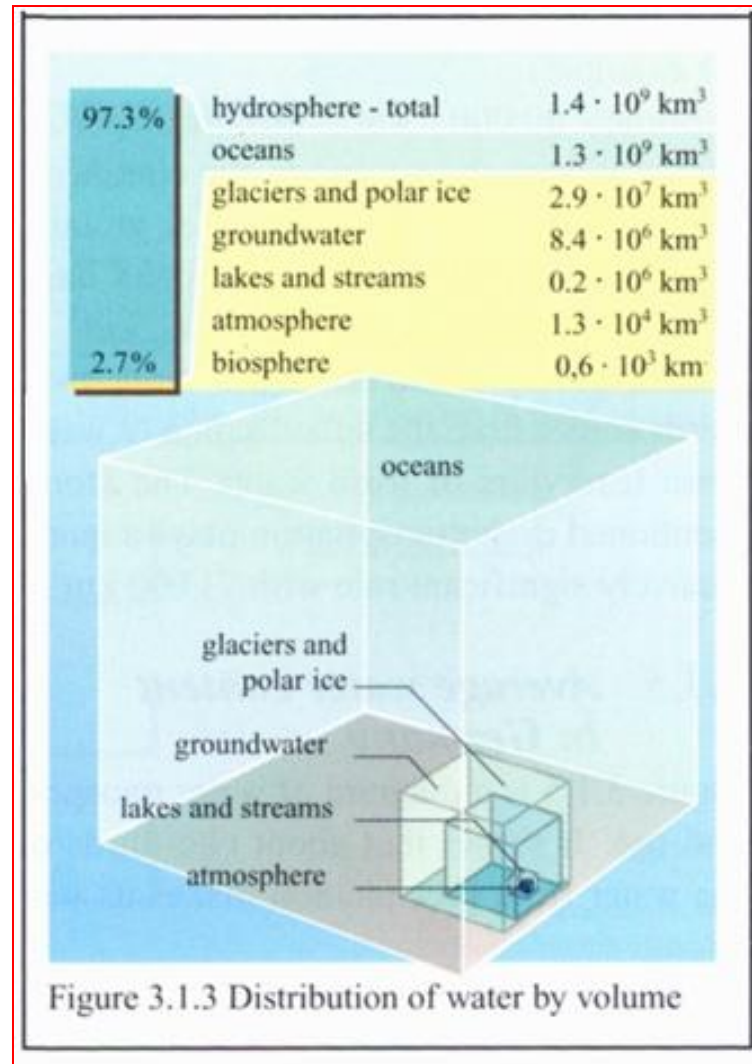
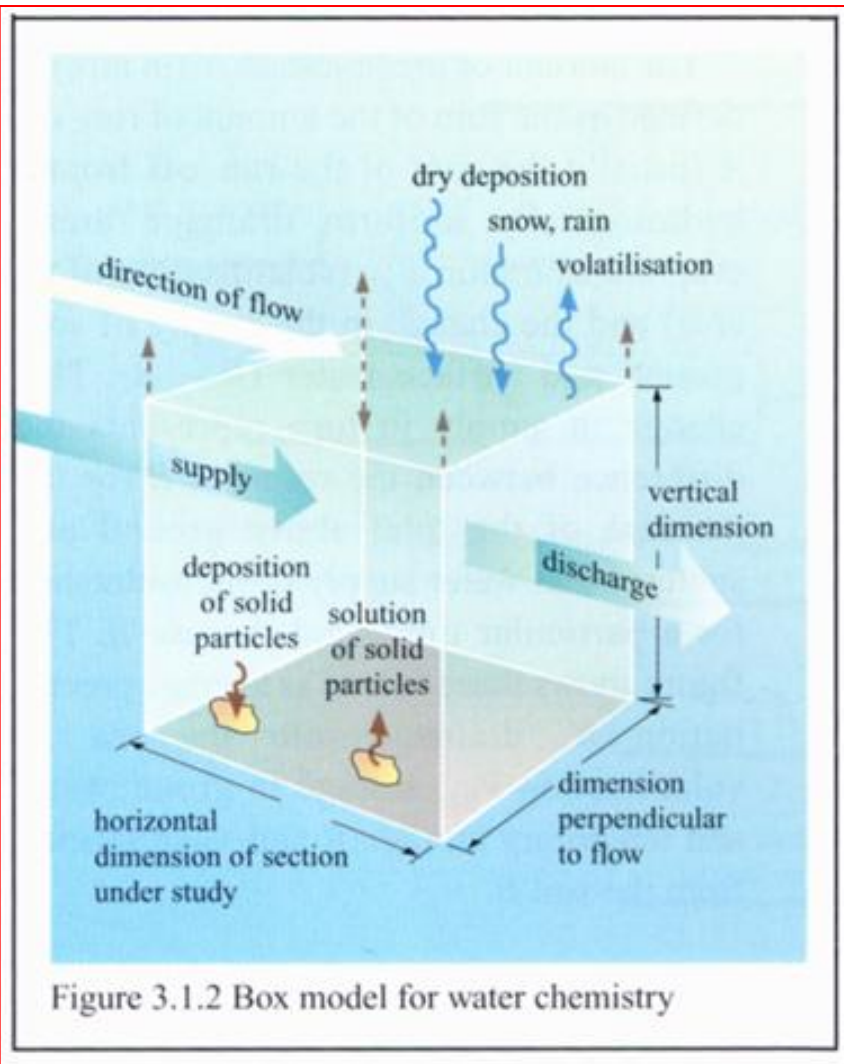
- 1 g
- 2,4 D (domácí herbicid) – 10 milionů litrů vody
- PCB – miliardu litrů vody

↪ **Složení** – výsledek interakce s horninami

↪ Chloridy, sulfáty, karbonáty, Mg, Ca, Na, K, Fe

↪ V některých oblastech As, Hg, U atd.

Hydrosféra - modely





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**