

Geochemie vody

Geochemie vody

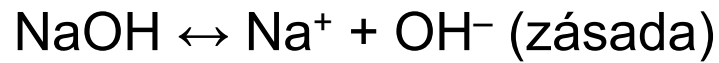
Důležité oblasti

- pH – Brönsteadtova koncepce kyselosti vodných roztoků
- chování iontů v roztocích
- kvantifikace rozpustnosti ve vodě a celkové množství rozpuštěných látek (mineralizace; TDS – Total Dissolved Solids)

Geochemie vody

Kyseliny a zásady

Brönstedtovy kyseliny obsahují H^+ a OH^-



Voda je zároveň kyselinou a zásadou



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

Rovnovážná konstanta

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

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 $pH + pOH = 7$

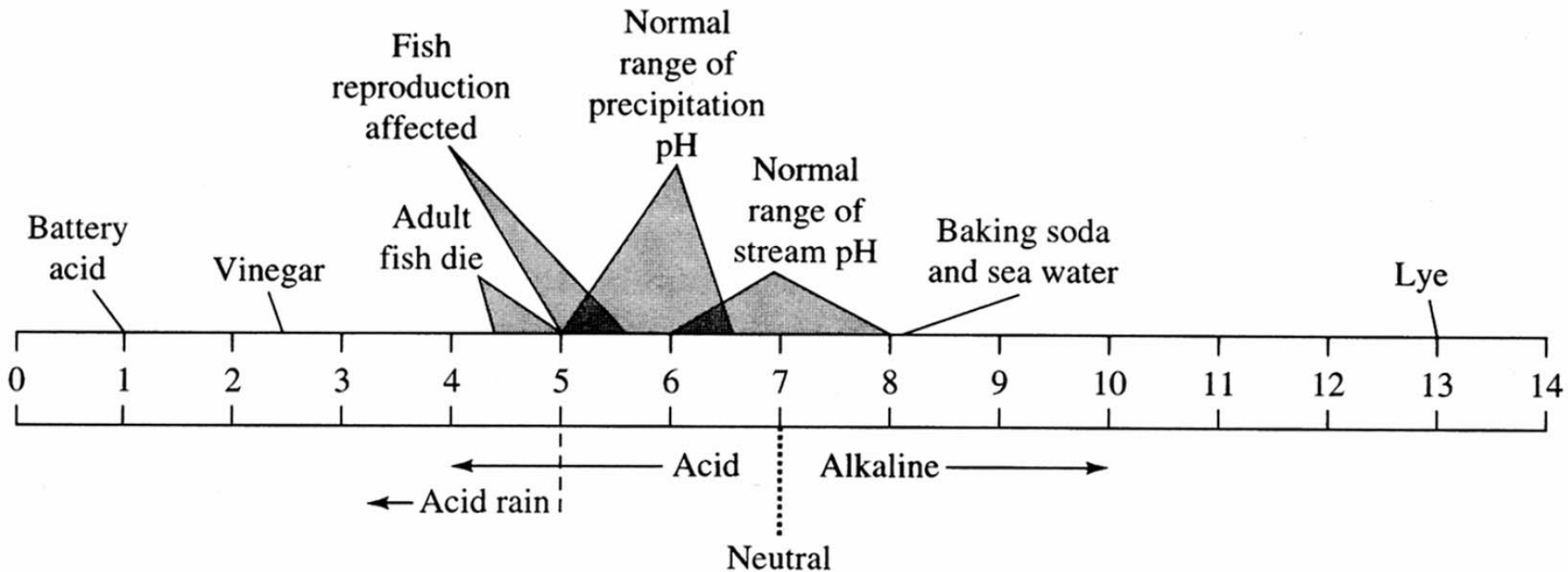
Geochemie vody

K_w je teplotně závislá

T (°C)	K_w
0	$10^{-14,94}$ méně disociovaná
25	$10^{-14,00}$
60	$10^{-13,02}$ více disociovaná

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

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



Geochemie vody

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 $\text{CO}_2(\text{aq})$
- Kyselina uhličitá (zanedbatelné zastoupení) H_2CO_3
často se používá spojení $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{CO}_3^*$
nebo $\text{H}_2\text{CO}_3 \equiv \text{CO}_2(\text{aq})$
- Bikarbonátový (hydrogenuhličitanový) ion HCO_3^-
- Karbonátový (uhličitanový) ion CO_3^{2-}

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

V libovolném roztoku při $25\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH} + \text{pOH} = 7$

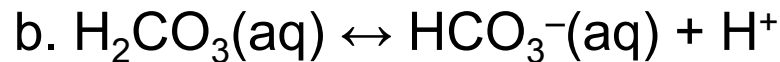
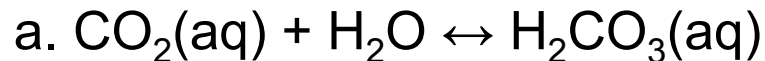
Geochemie vody



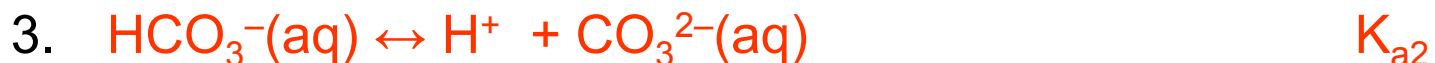
Reakce rozpouštění plynu (Henryho zákon).



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 $K \approx K_{\text{a1}}$



Disociace (protolýza) kyseliny uhličité do druhého stupně



Reakce rozpouštění nebo srážení. K je označována indexem "sp,, (solubility product)

Geochemie vody

Rovnováhy karbonátů

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

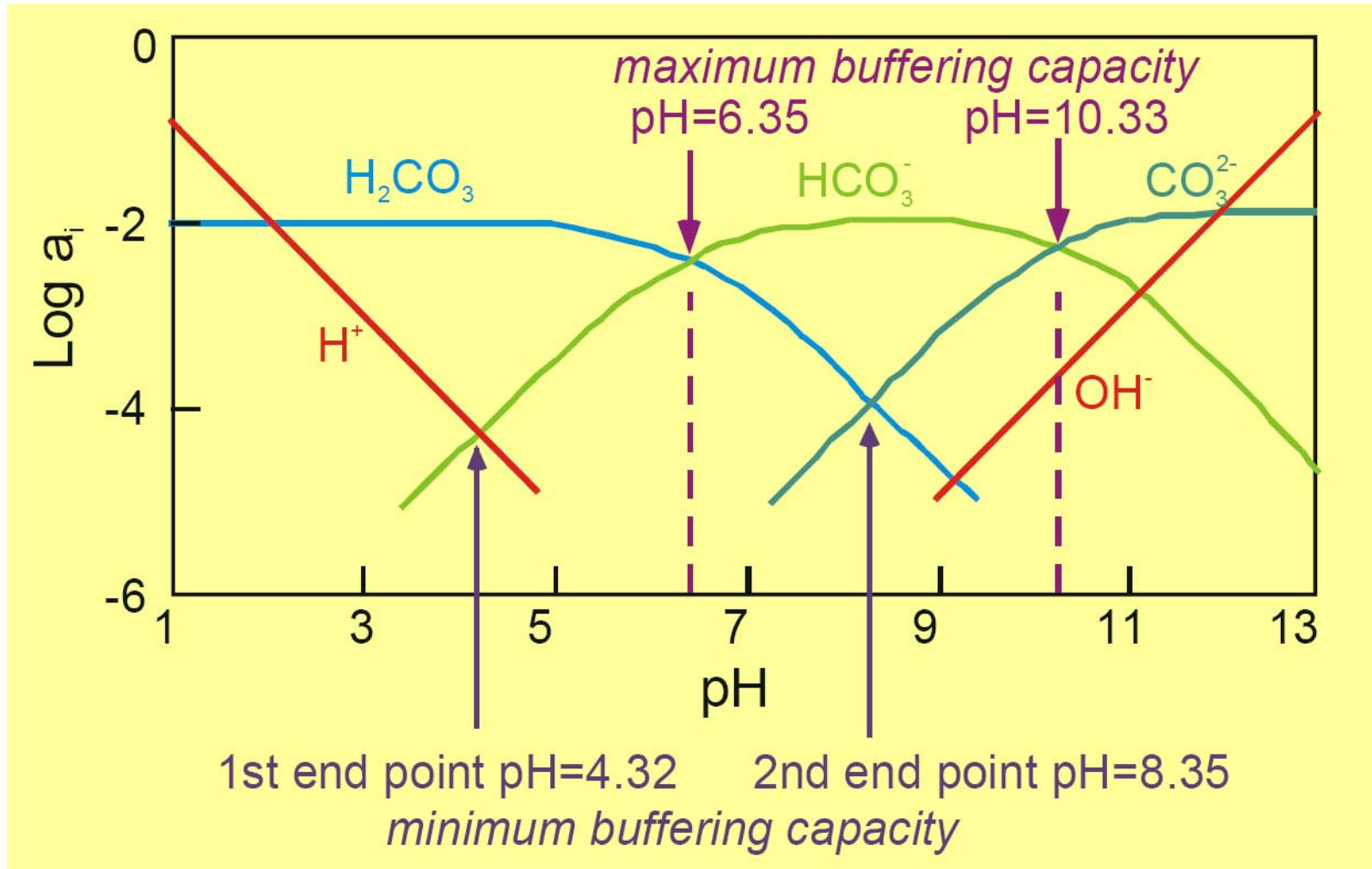
Za předpokladu, že je systém otevřený výměně plynů s atmosférou a že neprobíhají další reakce, které by ovlivňovaly koncentrace Ca^{2+} , H^+ a $\sum\text{CO}_2(\text{aq})$

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{sp}} \cdot [\text{H}^+]^2 / (K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot K_{\text{w}} \cdot p_{\text{CO}_2})$$

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

Geochemie vody

Zastoupení jednotlivých forem karbonátových látek jako funkce pH pro $\Sigma\text{CO}_2(\text{aq}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$ a 25°C .



Geochemie vody

Pufrovací kapacita

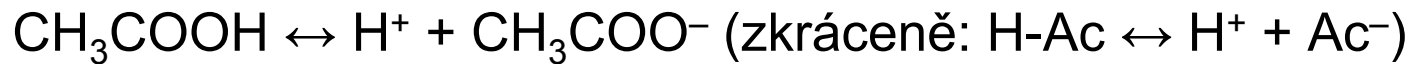
je **schopnost roztoku odolávat přidavku kyseliny** nebo zásady a udržovat téměř neměnné pH.

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

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

Geochemie vody

Pufrovací kapacita jednosytné kyseliny



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

$$-\log K_a = -\log([\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{H-Ac}])$$

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

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

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

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

Pro známou celkovou koncentraci kyseliny

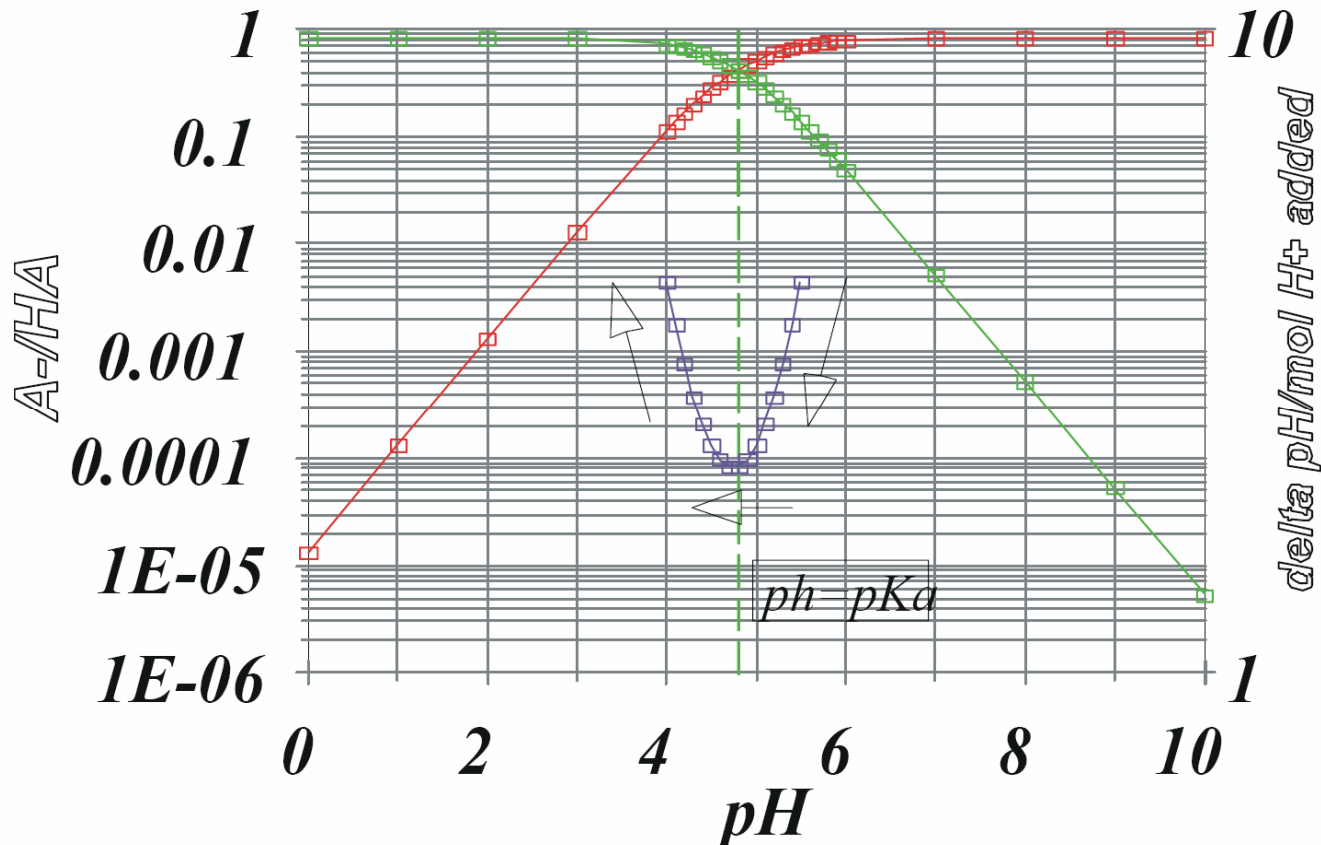
$$\Sigma[\text{H-Ac}^*] = [\text{Ac}^-] + [\text{H-Ac}]$$

Geochemie vody

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

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

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



Geochemie vody

Alkalita

= kyselinová neutralizační kapacita (ANC)

- 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