

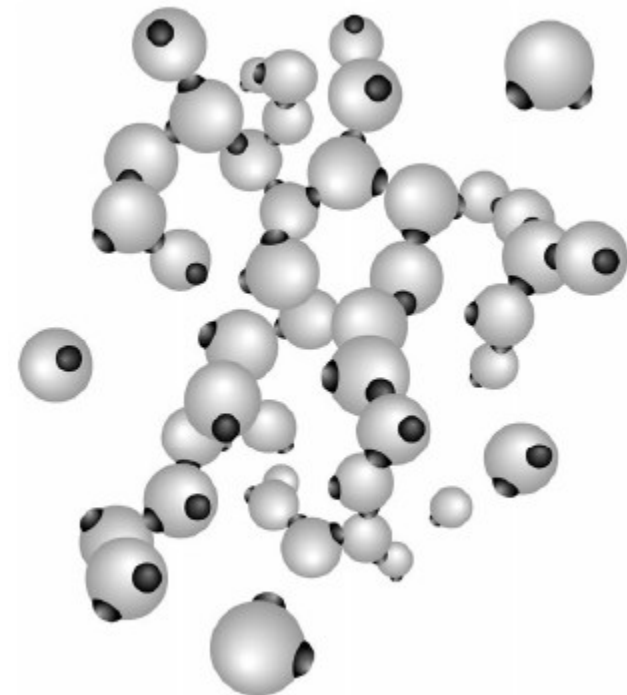
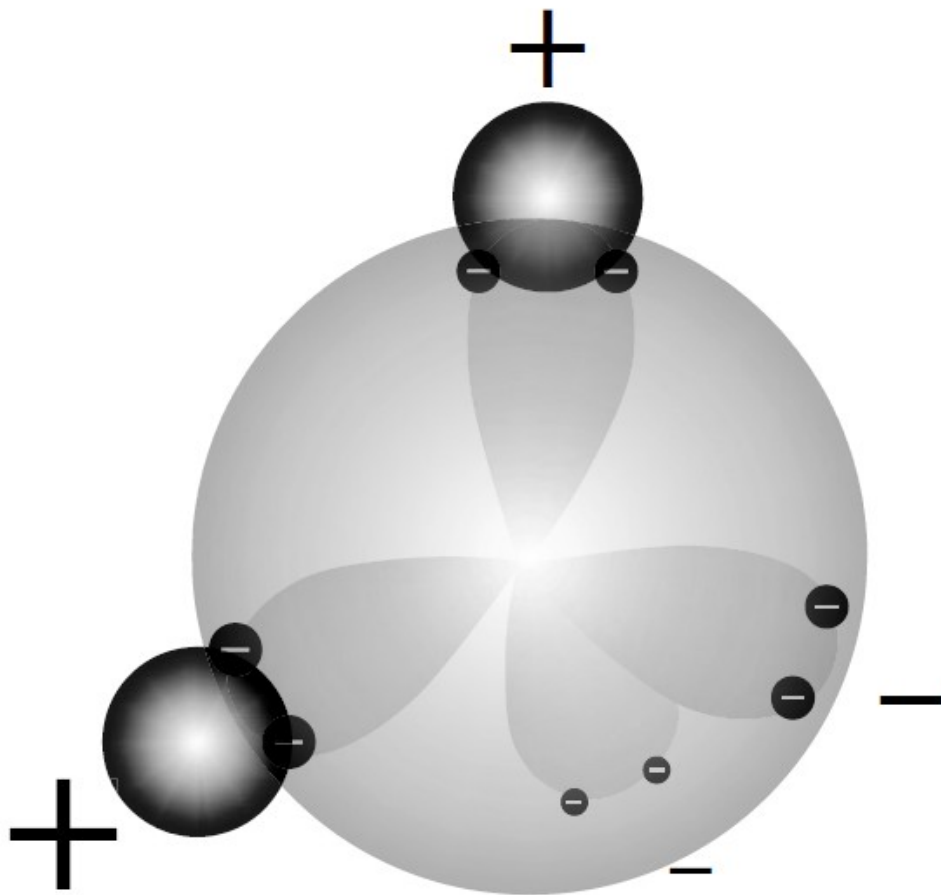
# Geochemie exogenních procesů

## 6. Základy hydrochemie

# Osnova

- Vlastnosti vody
- Vyjádření obsahů látek
- Iontová síla a aktivita
- Plyny rozpuštěné ve vodě
- Acidobazické reakce
  - Karbonátový systém
  - Acidita a alkalita
  - pH
- Redoxní reakce
  - Aktivita elektronů
  - Redox potenciál
- Stabilní izotopy

# Voda



**KONCENTRACE A AKTIVITA**

# Koncentrace

- Vyjadřuje obsah látky v roztoku
- Množství rozpuštěné látky v daném množství roztoku
- Může být vyjádřena v procentech, ppm/ppb, molárních koncentracích nebo látkových koncentracích

# Procenta

- Z latiny – „per centum“ = na sto
- Podíl ze sta dílů, značí se symbolem %.  
$$45 \% = 45/100$$
- **Př.:** Kolik je 23 % ze dvou metrů?  
$$2 \text{ m} \times 23/100 = 0,46 \text{ m}$$
- Při přepočtu procenty se zachovávají jednotky.
- Analogicky funguje promile.
- **Pozn.:** Mezi číslem a symbolem % je v češtině vždy mezera, nejlépe pevná.

# Vyjadřování koncentrací v %

- Procenta se mohou vztahovat k:
- Hmotnosti – hmotnostní zlomek (wt. %)

$$m_{\text{solute}}/m_{\text{solution}}$$

- Objemu – objemový zlomek

$$V_{\text{solute}}/V_{\text{solution}}$$

- Hmotnosti a objemu

$$m_{\text{solute}} \text{ (g)}/V_{\text{solution}} \text{ (mL)}$$

# Příklady na procenta

- Kolik procent z 1 g je 234 mg?
- Kolik procent z 960 g je 0,72 mg?
- Kolik procent z 2,5 kg je 1,89 g?
- Jakému parciálnímu tlaku odpovídá 0.004 %  $\text{CO}_2$  v atmosféře?



# ppm

- „Parts per million“ – dílů/částic na milion
- Podobně jako procenta se využívá ke znázornění vztahu části k celku.
- Principiálně je bezrozměrné!
- 1 ppm je jedna sekunda z 277 hodin, 46 minut a 40 s
- 1 ppmw (hmotnostní) je 1 g v tuně
- 1 ppmv (objemový), 1 ppma (atomový)

# Příklady na ppm

- Jakému parciálnímu tlaku odpovídá obsah 400 ppmv v atmosféře?
- Kolika mg odpovídá obsah 220 ppmw v jednom kilogramu vzorku?
- Kolik lidí představuje 350 ppm obyvatel Evropské unie?

# Molární koncentrace

- Molarita – látkové množství k objemu roztoku (někdy se značí pouze M)
- Molalita – látkové množství k hmotnosti roztoku

# Příklady na molární koncentrace

- Jaká je koncentrace roztoku, pokud bylo rozpuštěno 0.5 molu látky v 1 m<sup>3</sup> vody?
- Jaké je látkové množství vápníku v 1,5 litru vody při koncentraci 3 mmol/L?

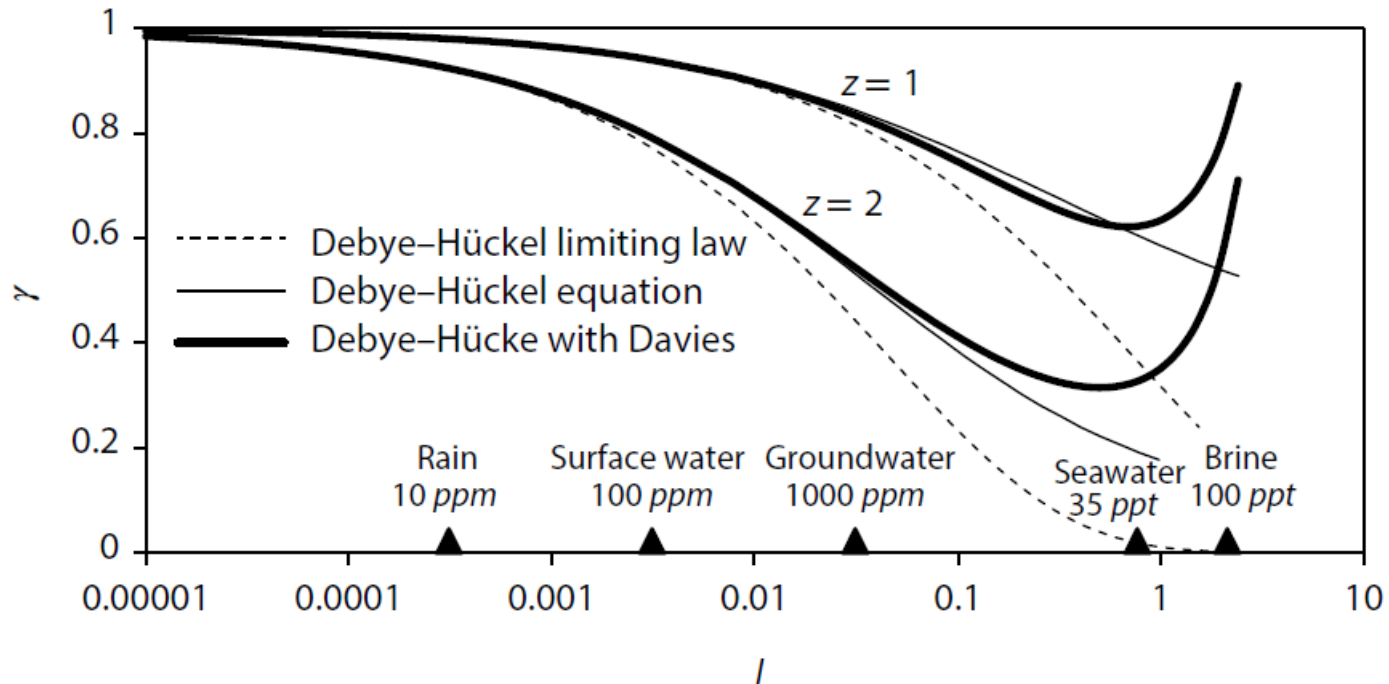
# Hmotnostní koncentrace

- Je dána podílem hmotnosti látky v soustavě a objemu dané soustavy.

# Příklady na hmotnostní koncentraci

- Obsah hořčíku v 520 ml roztoku je 0.02 g. Jaká je koncentrace hořčíku v mg/L?
- Minerální voda obsahuje 0,17 g/L  $Mg^{2+}$ , kolik mg hořčíku bude obsaženo v jedné sklenici vody (ca. 250 ml)?

# Aktivita



**FIGURE 2.4** Activity coefficient  $\gamma$  for monovalent ( $z = 1$ ) and divalent ( $z = 2$ ) ions, as a function of ionic strength. The Debye-Hückel limiting law model is acceptable to  $I \sim 0.01$ , which includes waters up to a total dissolved solids of about 500 ppm. Higher ionic strength waters are more accurately modeled using the Debye-Hückel, with the Davies coefficient, up to the salinity of brine ( $I > 1$ ). The Debye-Hückel equation requires the hydrated ionic radius,  $\text{\AA}$ , which in this graph was set at 5 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

# Aktivita – Příklad

- Spočítejte hodnoty aktivity pro následující podmínky: 20 °C; A = 0,5042

$$\gamma_i = 10^{\wedge} (-A * z_i^2 * \sqrt{I})$$

Iont	Iontová síla	Aktivita
Na <sup>+</sup>	10 <sup>-2</sup>	
Na <sup>+</sup>	10 <sup>-4</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-2</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-4</sup>	

- Jak ovlivňuje iontová síla aktivitu?



# Iontová síla – Příklad

- Jaká je iontová síla následujících roztoků při koncentraci 1 M?
  - a. NaCl
  - b. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

# Iontová síla – Příklad

- Jaká je iontová síla této podzemní vody?

	mg/L	mmol/L
pH = 7.5	–	–
Na <sup>+</sup>	4.79	0.21
Mg <sup>+2</sup>	21.8	0.90
K <sup>+</sup>	0.61	0.02
Ca <sup>+2</sup>	46.8	1.15
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	205.0	3.36
Cl <sup>-</sup>	0.90	0.03
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	20.3	0.21
SUM	300.2	5.87

# Iontová síla – Příklad

- Jaká je iontová síla podzemní vody?

$\text{Ca}^{2+}$ —86 ppm

$\text{Mg}^{2+}$ —33

$\text{Na}^{+}$ —24

$\text{K}^{+}$ —3.2

$\text{HCO}_3^-$ —280 ppm

$\text{SO}_4^{2-}$ —120

$\text{Cl}^-$ —37

# Podmínka elektroneutality

- Celková suma nábojů kationtů musí být stejná jako celková suma nábojů aniontů.

# Hmotnostní bilance

- Zákon zachování hmoty
- Koncentrace prvku se v reakci nemění, ale může se měnit poměr jeho specií
- Pro Na triviální (jen  $\text{Na}^+$ )
- Pro S složitější ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  ...)

# **PLYNY ROZPUŠTĚNÉ VE VODĚ**

# ACIDOBAZICKÉ REAKCE

# Brønstedova definice kyselin a zásad

## Kyselina

- Látka schopná předávat proton jiné látce.
- Donor protonu.

## Zásada

- Látka schopná přijímat proton od jiné látky.
- Akceptor protonu.

- Arrheniovy kyseliny a zásady jsou zároveň kyselinami a zásadami podle Brønstedovy definice, ale zpětně to neplatí.



# Disociace kyselin

- Neběží absolutně do 100 % a běží současně i zpětně (jako všechny reakce).
- Disociace vede k ustavení protolytické rovnováhy.
- Charakterizována rovnovážnou konstantou.

$$\frac{[ \quad ] [ \quad ]}{[ \quad ] [ \quad ]}$$

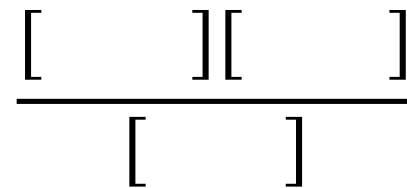
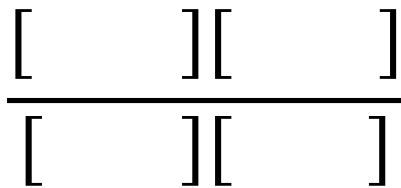
# Disociační konstanta

- Ve vodném prostředí vodu bereme za konstantu a zahrnujeme ji přímo do konstanty a mluvíme pak o *disociační konstantě kyseliny*  $K_A$ .

$$\frac{[ \quad ] [ \quad ]}{[ \quad ]}$$

# Disociace zásad

- Zcela analogická k disociaci kyselin ji charakterizuje rovnovážná konstanta  $K_C$  nebo disociační konstanta zásady  $K_B$ .



# Síla kyselin a zásad

- Disociační konstanty určují sílu kyselin a zásad – intenzitu uvolňování/přijímání protonů.
- U silné kyseliny se rozloží většina molekul.
- Je potřeba mít na zřeteli, že síla kyselin odkazuje k disociaci a ne koncentraci kyseliny (např. žaludeční kyselina je málo koncentrovaná silná kyselina HCl).

Silné

$$K_{A/B} > 10^{-2}$$

Středně silné

$$K_{A/B} = 10^{-2} - 10^{-4}$$

Slabé

$$K_{A/B} < 10^{-4}$$

# Síla kyselin

- Míra disociace závisí na struktuře molekul kyseliny.
- Vícesytné kyseliny mají více disociačních konstant.
- Rozhoduje zejména polarita molekuly a vazeb.
- Jen málo kyselin disociuje úplně a jsou velmi silnými kyselinami
  - $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$
- Slabé kyseliny disociují málo
  - $\text{H}_2\text{CO}_3$ , organické kyseliny

# Disociace vody

- Voda může protony jak odevzdávat, tak přijímat.

$$\frac{[ \quad ] [ \quad ]}{[ \quad ]}$$

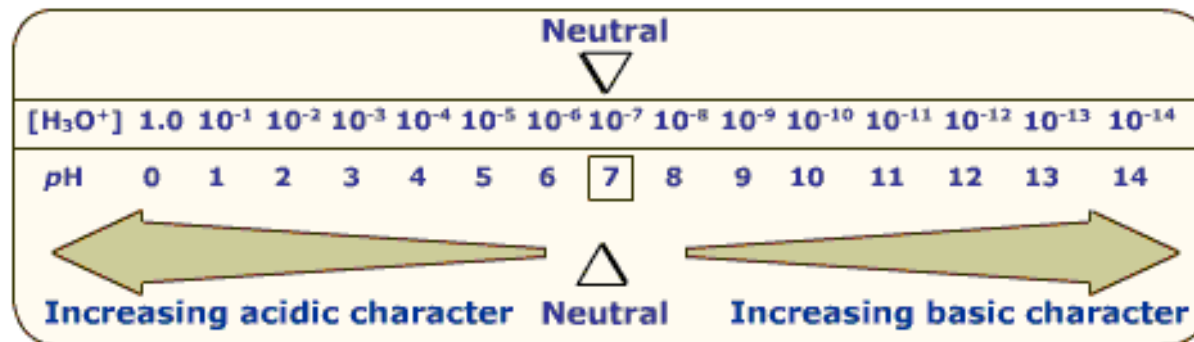
- Koncentraci vody pokládáme za konstantní, celá rovnice se jí násobí a odvozujeme *iontový součin vody*  $K_v$

$$[ \quad ] [ \quad ]$$

# pH

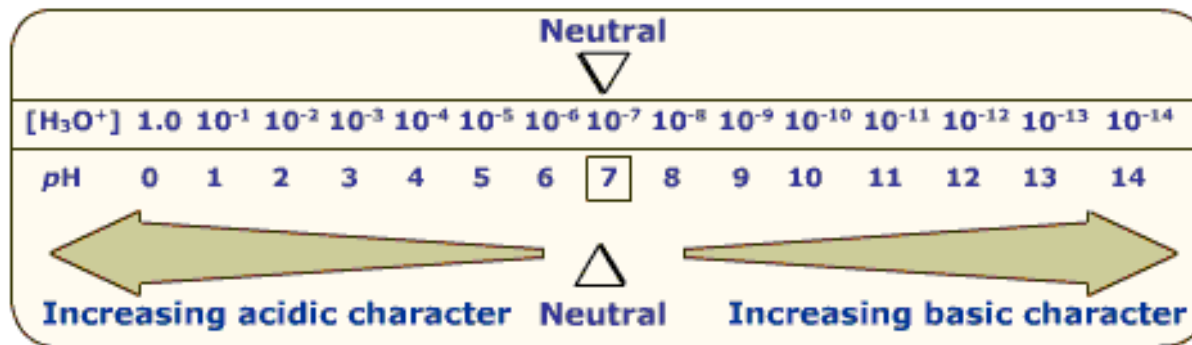
- Pro čistou vodu za 25 °C má  $K_V$  hodnotu  $1 \times 10^{-14}$
- Koncentrace  $H_3O^+$  i  $OH^-$  se pohybuje v širokém rozmezí od 10 do  $10^{-15}$  mol  $L^{-1}$
- Z praktických důvodů zavedena logaritmická *stupnice pH*

[ ]



# pH

- Budu-li mít 0.03 M roztok KOH, jaké bude pH roztoku? Uvažujme absolutní disociaci.



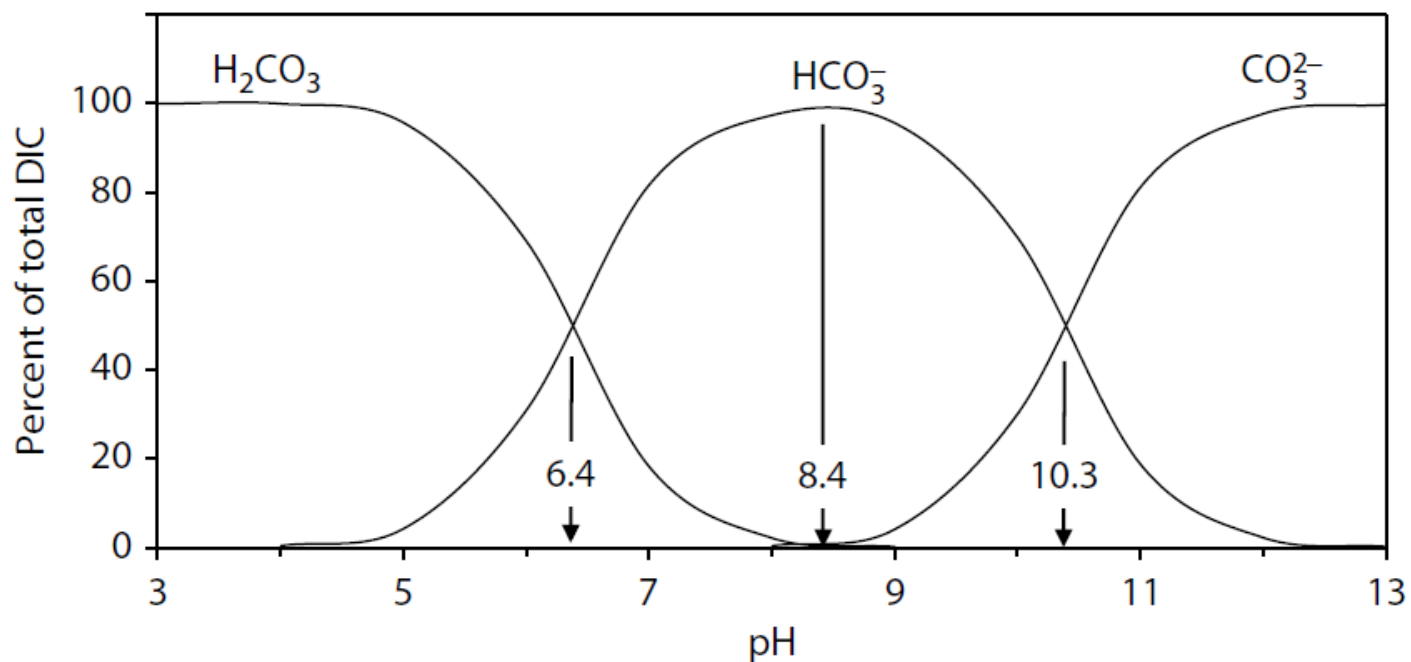


# Příklady

- Budu-li mít 0.1 M roztok HCl, jaké bude pH roztoku? Uvažujme absolutní disociaci.
- Budu-li mít 0.01 M roztok NaOH, jaké bude pH roztoku? Uvažujme absolutní disociaci.
- Jaké bude pH roztoku s koncentrací  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ?

# **KARBONÁTOVÝ SYSTÉM**

# Karbonátové speciace



**FIGURE 3.15** Relative distribution of dissolved inorganic carbon species in pure water as a function of pH, at 25°C.

# Příklad

- Jaké bude pH vody v rovnováze s atmosférických CO<sub>2</sub> při 25 °C, předpokládá ideální chování a žádné další rozpuštěné látky?
- Parciální tlak CO<sub>2</sub> je  $4 \times 10^{-4}$
- $pK_0 = 1,47$
- $pK_1 = 6,35$
- Vyjdeme z nábojové rovnováhy



**ALKALITA A ACIDITA**

# Spočítejte alkalitu vody

- Voda z pramene má následující složení:

Anions	mM	Cations	mM
$\text{HCO}_3^-$	5.436	$\text{Ca}^{2+}$	2.475
$\text{SO}_4^{2-}$	0.146	$\text{Mg}^{2+}$	0.663
$\text{NO}_3^-$	0.226	$\text{K}^+$	0.036
$\text{Cl}^-$	0.231	$\text{Na}^+$	0.223

- Jaká bude alkalita vody?

# **NASYCENÍ ROZTOKŮ**

# Příklad

- Určete nasycení ke kalcitu a sádrovci pro vodu při 25 °C. Jaká bude hodnota rovnovážné konstanty pro rozpouštění kalcitu a rozpouštění sádrovce?

$$G_f^\circ (\text{Ca}^{2+}) = -553,54 \text{ kJ/mol}$$

$$G_f^\circ (\text{CO}_3^{2-}) = -527,89 \text{ kJ/mol}$$

$$G_f^\circ (\text{kalcit}) = -1129,26 \text{ kJ/mol}$$

$$G_f^\circ (\text{SO}_4^{2-}) = -744,0 \text{ kJ/mol}$$

$$G_f^\circ (\text{sádrovec}) = -1797,36 \text{ kJ/mol}$$

$$G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -237,14 \text{ kJ/mol}$$



# Příklad 2

- Jaká bude iontová síla ve vodě?

$T = 25^{\circ}\text{C}$   
 $\text{pH} = 7.45$

$\text{Na}^+ = 180 \text{ ppm}$   
 $\text{K}^+ = 18 \text{ ppm}$   
 $\text{Ca}^{2+} = 60 \text{ ppm}$   
 $\text{Mg}^{2+} = 22 \text{ ppm}$

$\text{HCO}_3^- = 210 \text{ ppm}$   
 $\text{CO}_3^{2-} = 0.37 \text{ ppm}$   
 $\text{SO}_4^{2-} = 85 \text{ ppm}$   
 $\text{Cl}^- = 280 \text{ ppm}$

- Koncentrace v ppm odpovídá mg/L, pomocí atomové hmotnosti ji můžeme přepočítat na molární koncentrace.

# Příklad 3

- Jaké budou aktivity jednotlivých specií ve vodě? Použijeme Debye–Hückelovu rovnici.

# Příklad 4

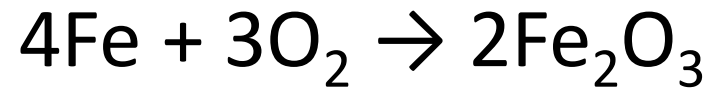
- Jaké budou hodnoty indexu nasycení pro kalcit a sádrovec? Co nám říkají?

# **REDOX PROCESY**

Jsou následující tvrzení pravdivá?

# I.

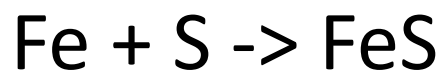
- Rezavění železa na vzduchu je oxidační proces, který popisuje následující rovnice:



By Marlith - This file was derived from:RustChain.JPGTransferred from en.wikipedia to Commons by Common Good using CommonsHelper., CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16791774>

## II.

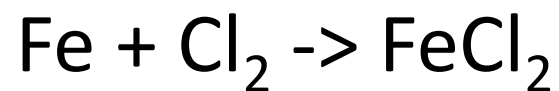
- Reakce čistého železa se sírou je redukční proces.



"Ferrous sulfide" by W. Oelen -  
<http://woelen.homescience.net/science/index.html>. Licensed  
under CC BY-SA 3.0 via Commons -  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ferrous\\_sulfide.jpg#/me  
dia/File:Ferrous\\_sulfide.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ferrous_sulfide.jpg#/media/File:Ferrous_sulfide.jpg)

# III.

- Reakce čistého železa s chlorem je oxidační proces.



"FeCl2" by Puppy8800 and KonradR (minor edits) - File:Coloured chemicals.jpg. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Commons - <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FeCl2.png#/media/File:FeCl2.png>

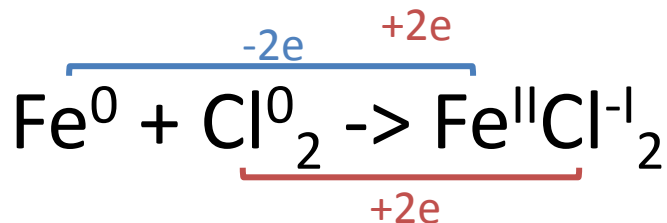
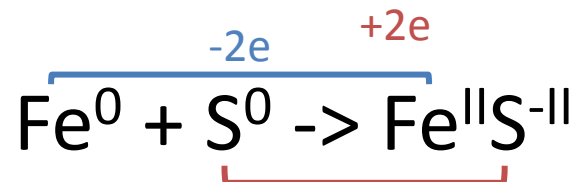
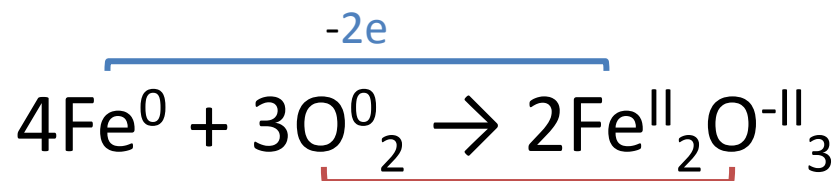


# Oxidace a redukce

- Historicky je oxidace reakce látky s kyslíkem.
- Dnes širší definice oxidace:  
*„Proces, při kterém látka v chemické reakci ztrácí elektrony.“*
- Opačným procesem je redukce:  
*„Proces, při kterém látka v chemické reakci získává elektrony.“*
- Procesy oxidace a redukce probíhají vždy zároveň, a proto se dnes spojují do jednoho procesu.

# Oxidačně redukční reakce

- Jakákoli reakce, při které dochází k přenosu elektronů mezi reaktanty.
- Redoxní reakce jsou reakce, kdy dochází k přenosu elektronů.



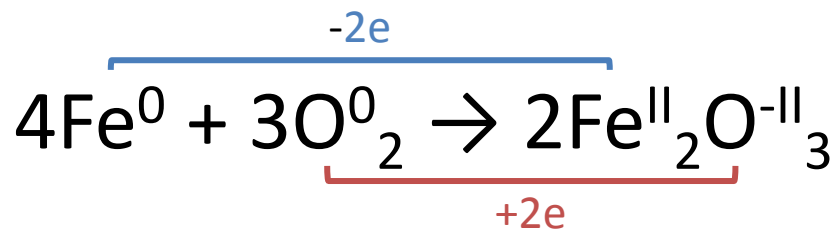
# Redox činidla

## Oxidační činidlo

- Způsobuje oxidaci tím, že přijímá elektrony druhého reaktantu.
- Samo se **redukuje**.

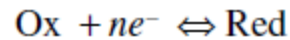
## Redukční činidlo

- Způsobuje redukci tím, že odevzdává elektrony druhému reaktantu.
- Samo se **oxiduje**.



- Tatáž látka může být v jedné reakci oxidační činidlo a v jiné reakci redukční činidlo.

# Aktivita elektronů



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{\text{Red}}^\circ - \Delta G_{\text{Ox}}^\circ$$

$$\log K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{2.3RT}$$

$$K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \times a_{e^-}^n}$$

$$a_{e^-} = \left( \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \times K} \right)^{1/n}$$

$$\log a_{e^-} = \left( \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - \log K \right)$$

$$pe = \frac{1}{n} \left( \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \log K \right)$$

Vztaženo na 1 elektron

$$pe = \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \log K$$

# Příklad

What is the pe for a solution at neutral pH with a sulfate activity,  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$  (~960 ppm) and sulfide activity,  $a_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}} = 10^{-3}$  (34 ppm)?

Write the half-reaction:  $\text{SO}_4^{2-} + 8e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$

Balance it:  $\text{SO}_4^{2-} + 8e^- + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$

Determine K:  $\Delta G_r^\circ = -27.83 + 4(-237.14) - (-744.0) = -232.39 \text{ kJ/mol}$

$$\log K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{5.708} = -\frac{-232.39}{5.708} = 40.7$$

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}} \times a_{e^-}^8 \times a_{\text{H}^+}^{10}} = 10^{40.7}$$

substituting redox species activities:

$$\begin{aligned}\log K &= \log a_{\text{H}_2\text{S}} - \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - 8 \log a_{e^-} - 10 \log a_{\text{H}^+} \\ 8 \log a_{e^-} &= \log a_{\text{H}_2\text{S}} - \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - 10 \log a_{\text{H}^+} - 40.7 \\ &= \log(0.001) - \log(0.01) - 10(-7) - 40.7 \\ &= 28.3 \\ \log a_{e^-} &= 3.54 \\ \text{pe} &= -3.54\end{aligned}$$

# Redoxní potenciál

- Vyjadřuje schopnost systému převést jednoho z reakčních partnerů do oxidovaného stavu.
- Čím vyšší, tím větší tendence pohlcovat elektrony a oxidovat se.
- Značí se **Eh** a vyjadřuje se v milivoltech.

$$E_h = 0.059 p_e$$



# Zdroje

- Obrázky pochází z následujících knih:
  - Ryan, P. (2014). Environmental and low temperature geochemistry. John Wiley and Sons. 402p. ISBN 978-1-4051-8612-4 (pbk.)
  - Clark, I. (2015). Groundwater Geochemistry and Isotopes. CRC Press. 442p. ISBN 978-1-4665-9174-5 (eBook - PDF)