

MUNI | RECETOX

Hydrosféra – vlastnosti vody

Doc. Ing. Branislav Vrana, PhD.
branislav.vrana@recetox.muni.cz

RECETOX
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita
Brno, Česká republika



MUNI | RECETOX

**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 ?**



Vlastnosti vody

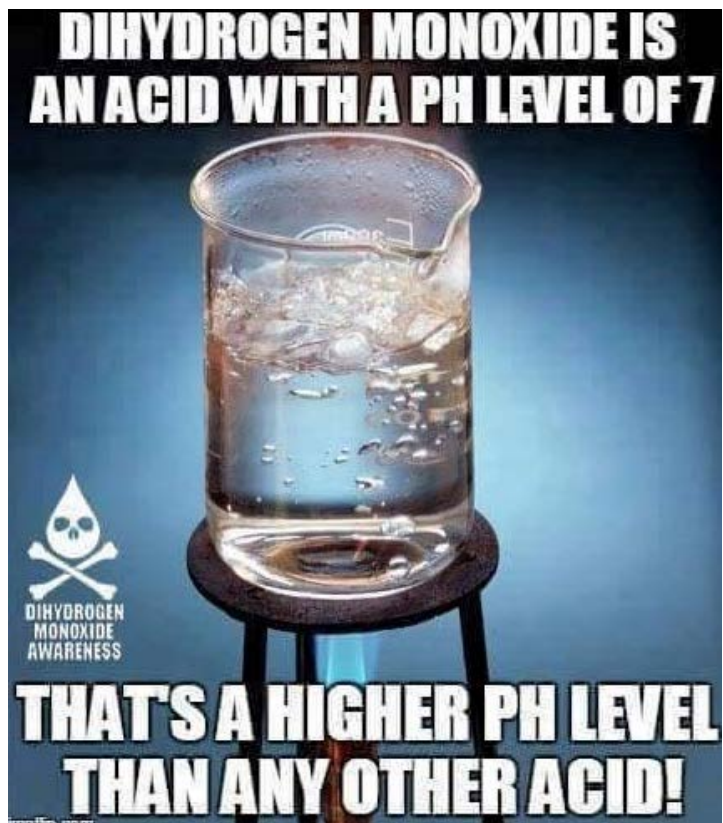


Typy vod



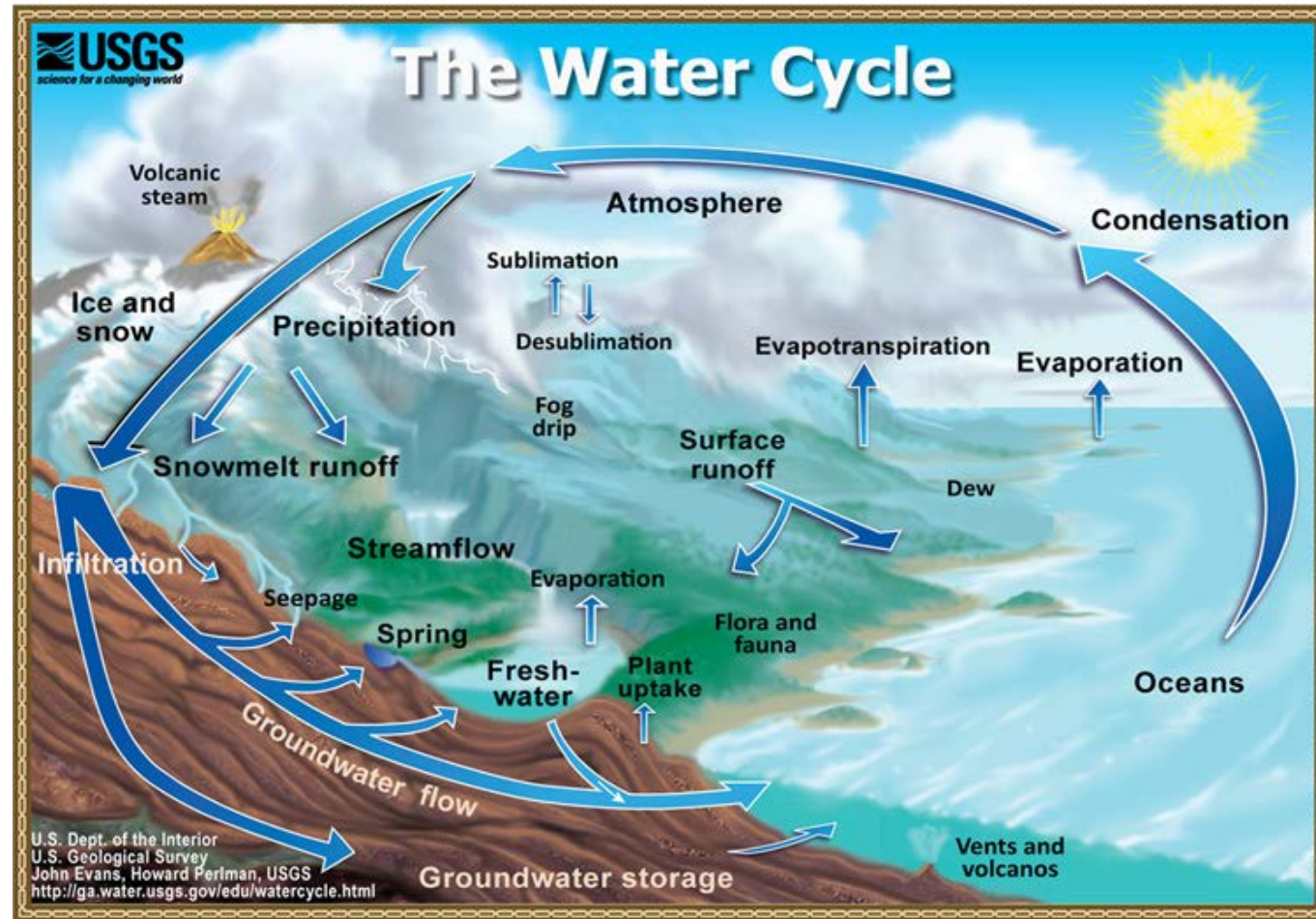
Chemické složení vod





Nebezpečný dihydrogen monoxid šíří hrůzu. Studenti jej chtějí zakázat

Koloběh vody



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 blízké 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 D₂O	Normální voda H₂O
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:

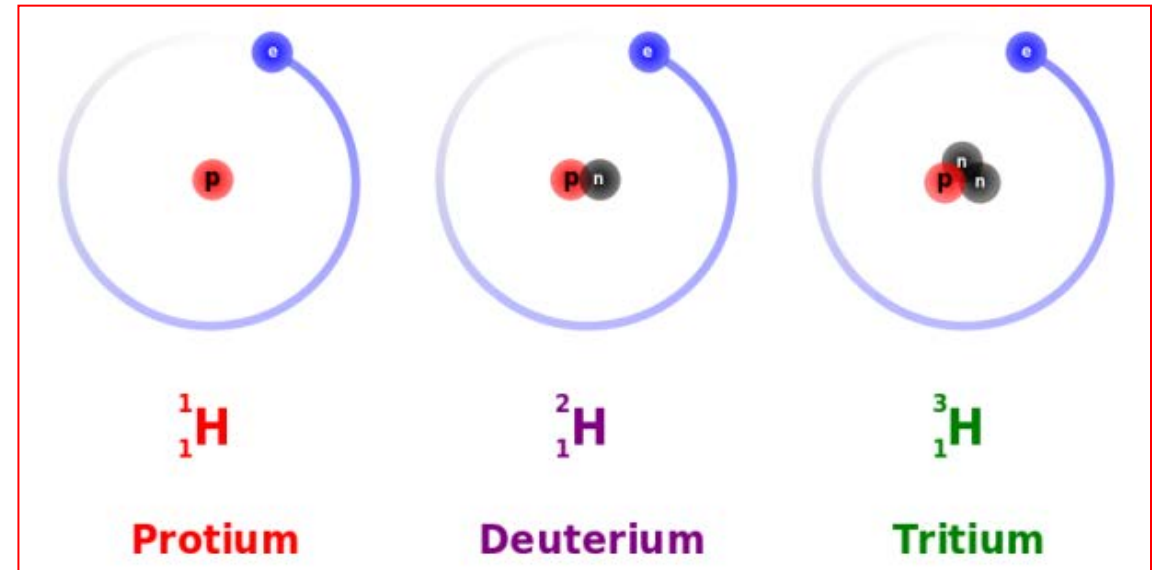
vodíku – ^1H , ^2H (deuterium), ^3H (tritium)

kyslíku – ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O

převládá molekula $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$

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 b zářič



Vlastnosti vody

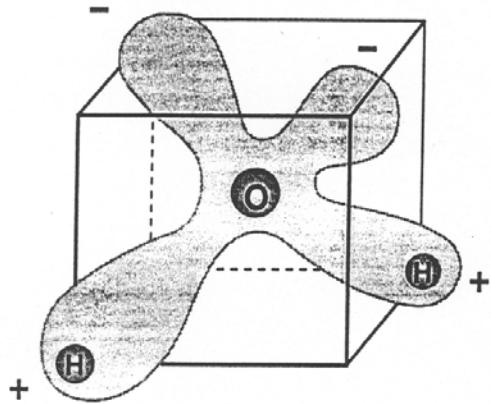


Figure 1.3. Electron cloud depiction for the H_2O molecule (Horne, 1969).

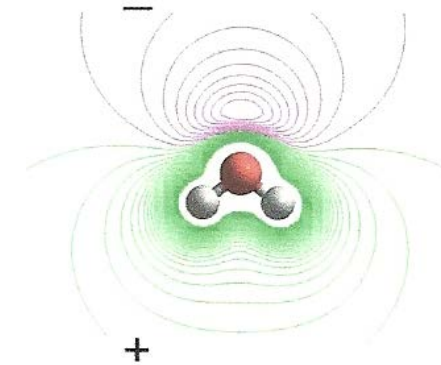
Charakter molekul vody:

- 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

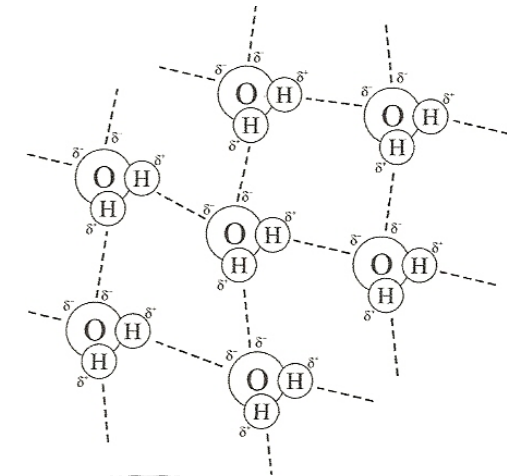
Vlastnosti vody

Charakter molekul vody:

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

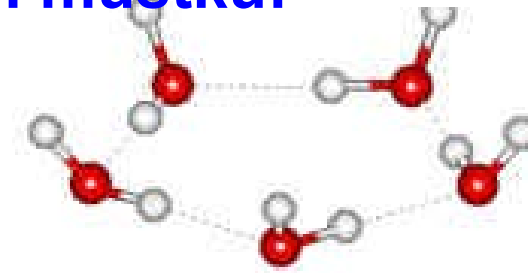


4) Molekuly vody vytváří pomocí vodíkových můstků (vazeb) ($d = 156 \text{ pm}$, $E = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$) tzv. shluky (clustery, asociáty)



Příčiny vzniku vodíkových můstků:

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



Fyzikálně-chemické vlastnosti vody, funkce vody v organismu

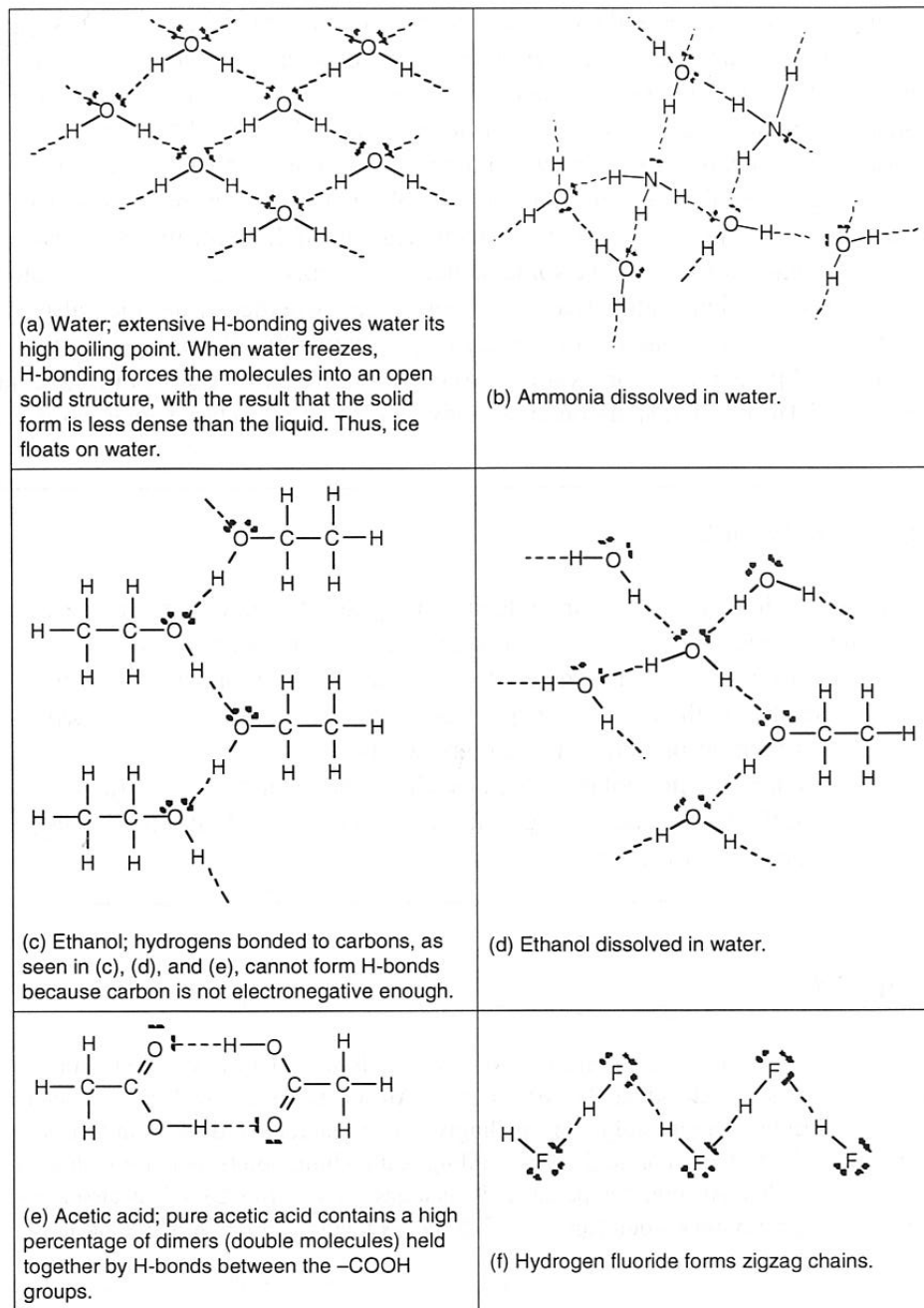
Vysoká polarita

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:

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

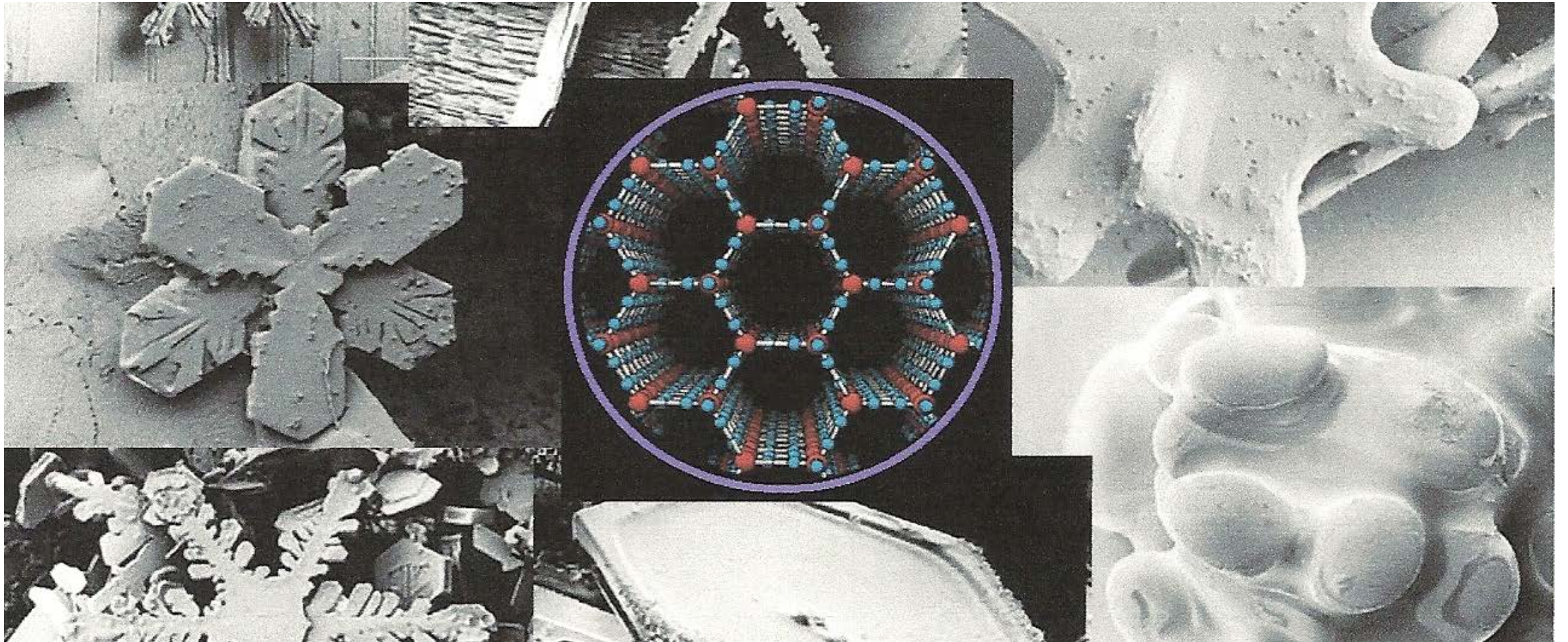
Charakter molekul vody:

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 H₂O je polární rozpouštědlo – dobře rozpouští polární a iontové sloučeniny (podobné rozpouští podobné) – dochází k jejich disociaci, ionizaci nebo štěpení.

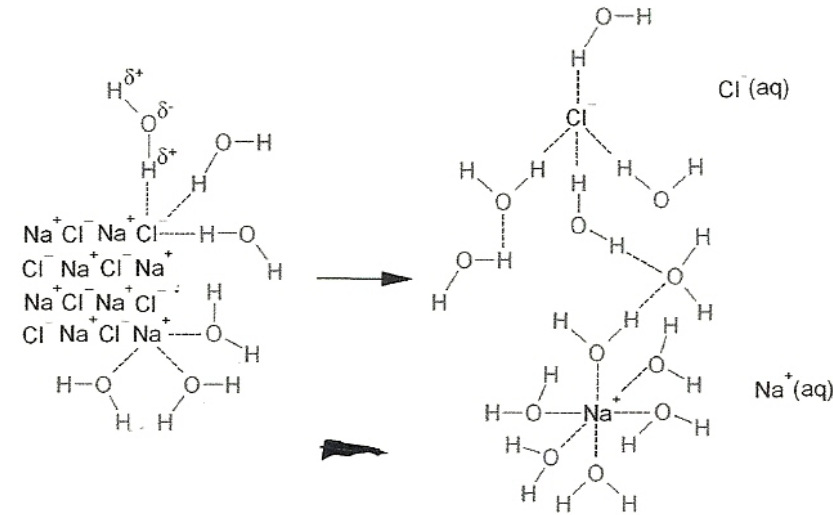
Uvolněné ionty následně podléhají hydrataci – interakce ion – dipól.

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

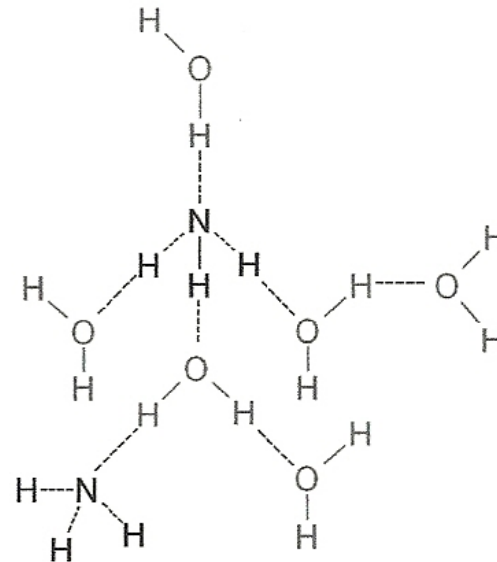
V přírodě voda obsahuje vždy příměsi, čistou je jen v okamžiku svého „zrodu“ – při kondenzaci v atmosféře.

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

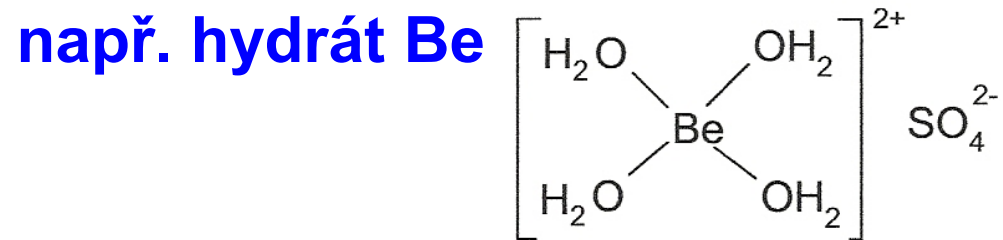
Charakter molekul vody:

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.

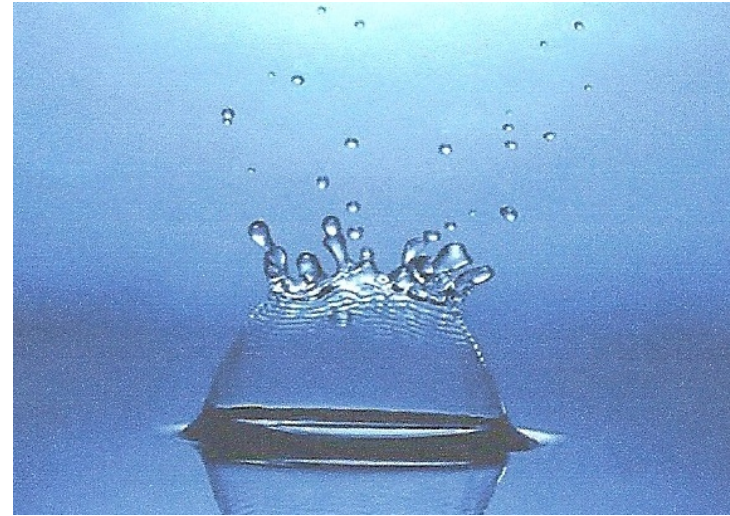
b) silnou donor-akceptorovou (koordinací) vazbou –



Vlastnosti vody

Fyzikální charakteristiky vody:

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



Vlastnosti vody - tepelné

Tepelné vlastnosti vody:

Trojný bod

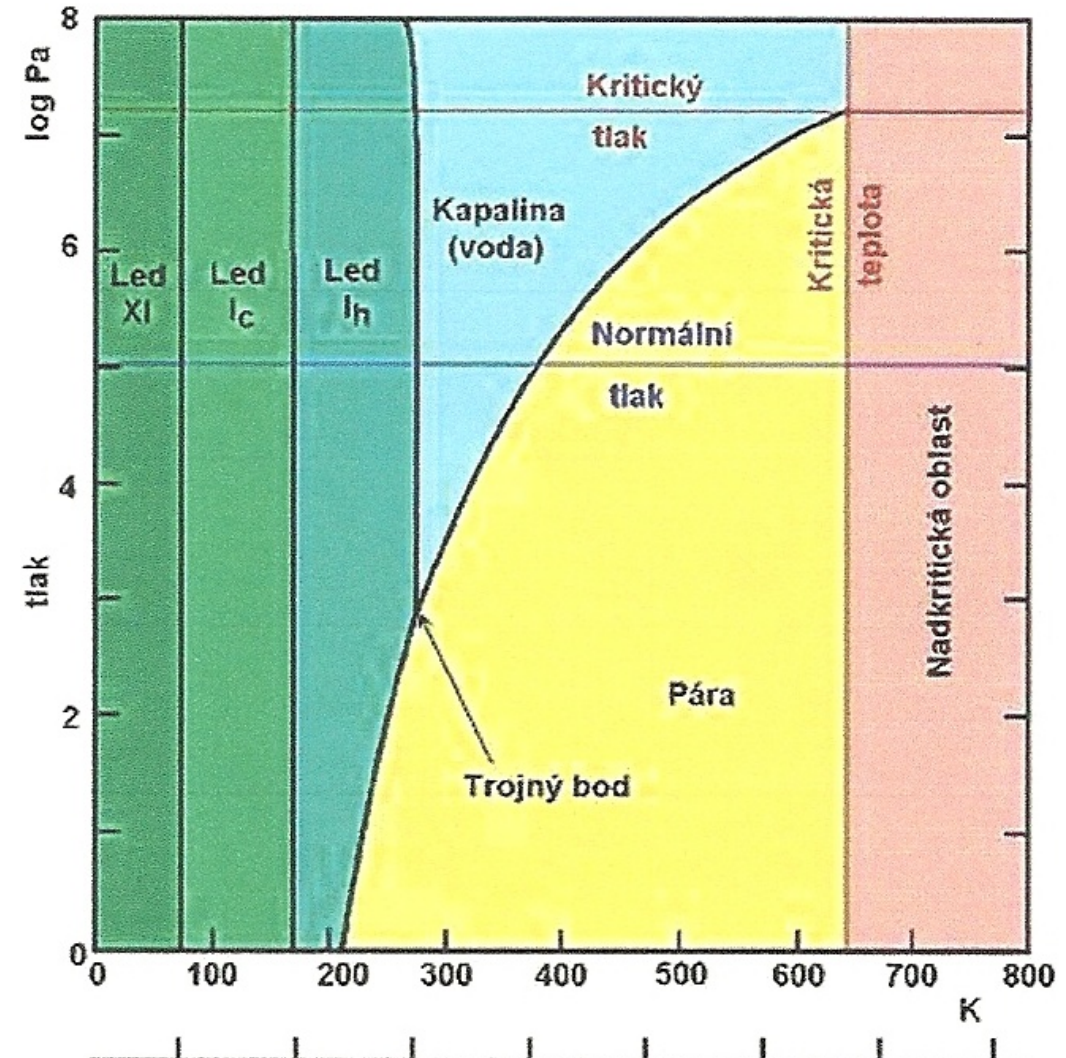
$T = 0,001 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 0,61173 \text{ kPa}$

Rovnovážný stav kapalná, pevná a plynná 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

Tepelné vlastnosti vody

Měrné skupenské teplo [J kg^{-1}]

Tání (l_t) je teplo, které přijme 1 kg pevné látky, jestliže se při teplotě tání celý přemění na kapalinu téže teploty.

Varu (l_v) je teplo, které přijme 1 kg kapalně látky, jestliže se při teplotě varu celý přemění na plyn téže teploty.

Kondenzace (l_k) je teplo, které odevzdá 1 kg plynu, jestliže se přemění na kapalinu téže teploty.

Látka	l_t [kJ kg^{-1}]	Látka	l_v [kJ kg^{-1}]
Hliník	399	Hliník	10 500
Led	334	Železo	6 340
Železo	289	Voda	2 257
Ethanol	108	Ethanol	879
Zlato	64	Vodík	454
Rtuť	11,8	Rtuť	301

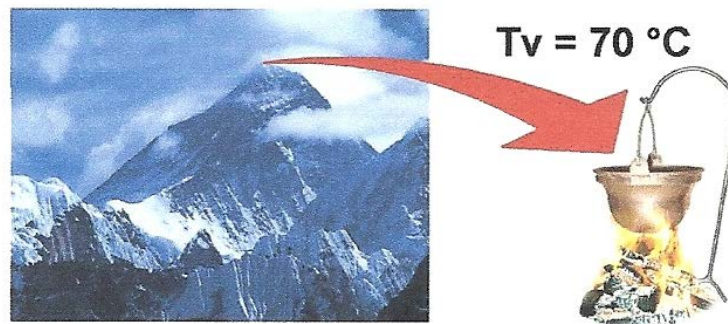
Vlastnosti vody - tepelné

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

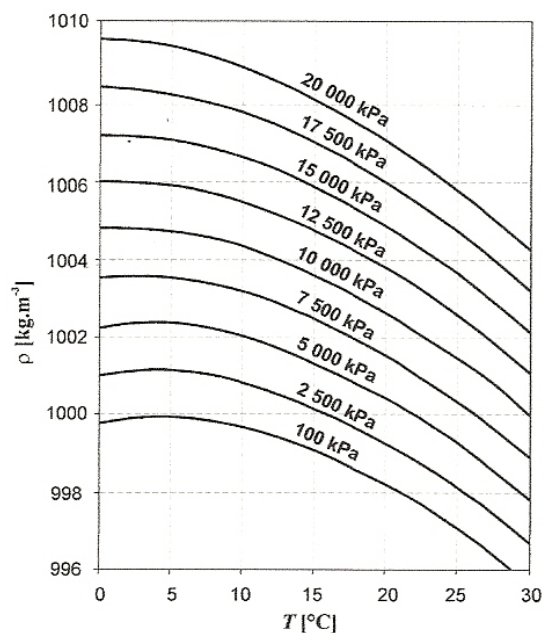
Látka	T_v [°C]
Wolfram	5 500
Železo	2 750
Hliník	2 470
Rtuť	357
Voda	100
Ethanol	78,3
Vodík	- 253



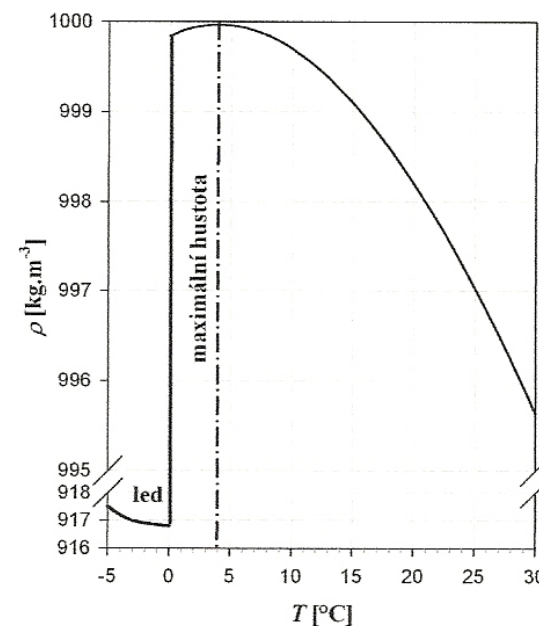
Vlastnosti vody - hustota

Hustota ρ [kg m⁻³]

- Mění se s teplotou a tlakem
- Maximální hodnota 999,973 kg m⁻³ (minimální objem) při $T = 3,98$ °C a $p = 101,325$ kPa



Závislost hustoty vody na teplotě při různých hodnotách tlaku



Závislost hustoty vody na teplotě při tlaku 101,325 kPa

Vlastnosti vody - viskozita

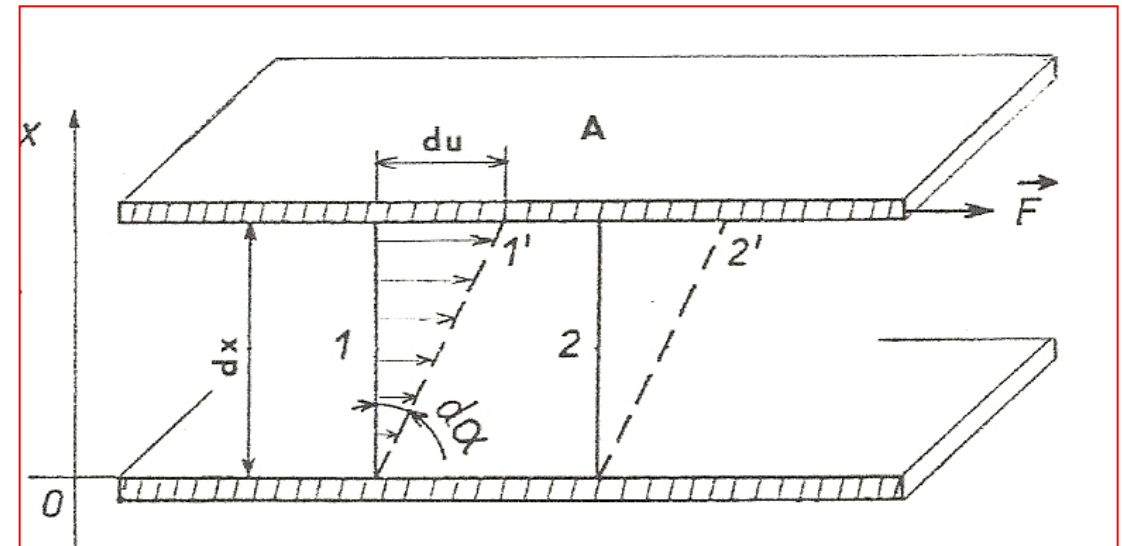
Dynamická viskozita (η) - udává poměr mezi tečným napětím (τ) a změnou rychlosti (u) v závislostech na vzdálenosti (z) mezi sousedními vrstvami proudící kapaliny (gradientu rychlosti) – charakterizuje vnitřní tření newtonovské kapaliny

Newtonův zákon $\tau = \eta \cdot \frac{du}{dz}$

$\eta = [N \cdot s \cdot m^{-2}], [Pa \cdot s]$

$\frac{du}{dz}$ – gradient rychlosti – G (smyková rychlost g) (růst rychlosti ve směru na ní kolmém)

τ – tečné napětí



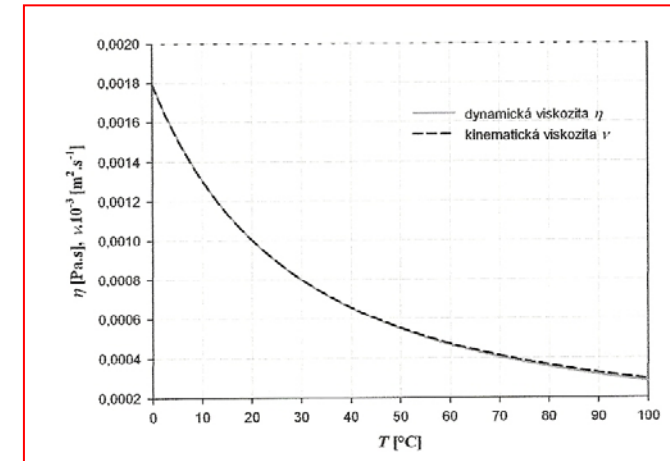
Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou

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)



Závislost dynamické a kinematické viskozity vody na teplotě

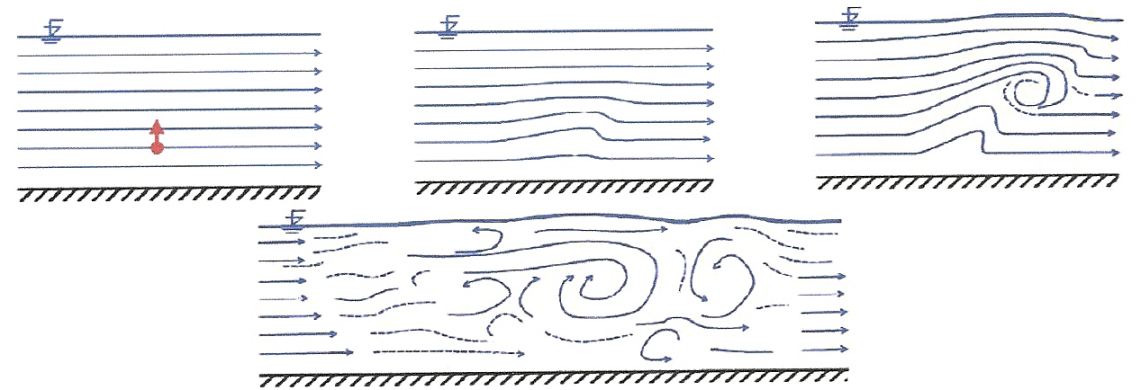
Látka (18 °C)	Kinematická viskozita [m ² s ⁻¹]
Voda	1,06 * 10 ⁻⁶
Benzen	7,65 * 10 ⁻⁶
Benzín	7,65 * 10 ⁻⁷
Glycerin	1,314 * 10 ⁻³
Chloroform	3,89 * 10 ⁻⁶
Nitrobenzen	1,72 * 10 ⁻⁵
Topný olej	5,2 * 10 ⁻⁵
Motorový olej	9,4 * 10 ⁻⁵
Rtuť	1,16 * 10 ⁻⁷
Petrolej	2,06 * 10 ⁻⁶

Vlastnosti vody – proudění

Proudění tekutin

Laminární (vrstevnaté) –
částice kapaliny se pohybují v
paralelních drahách

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

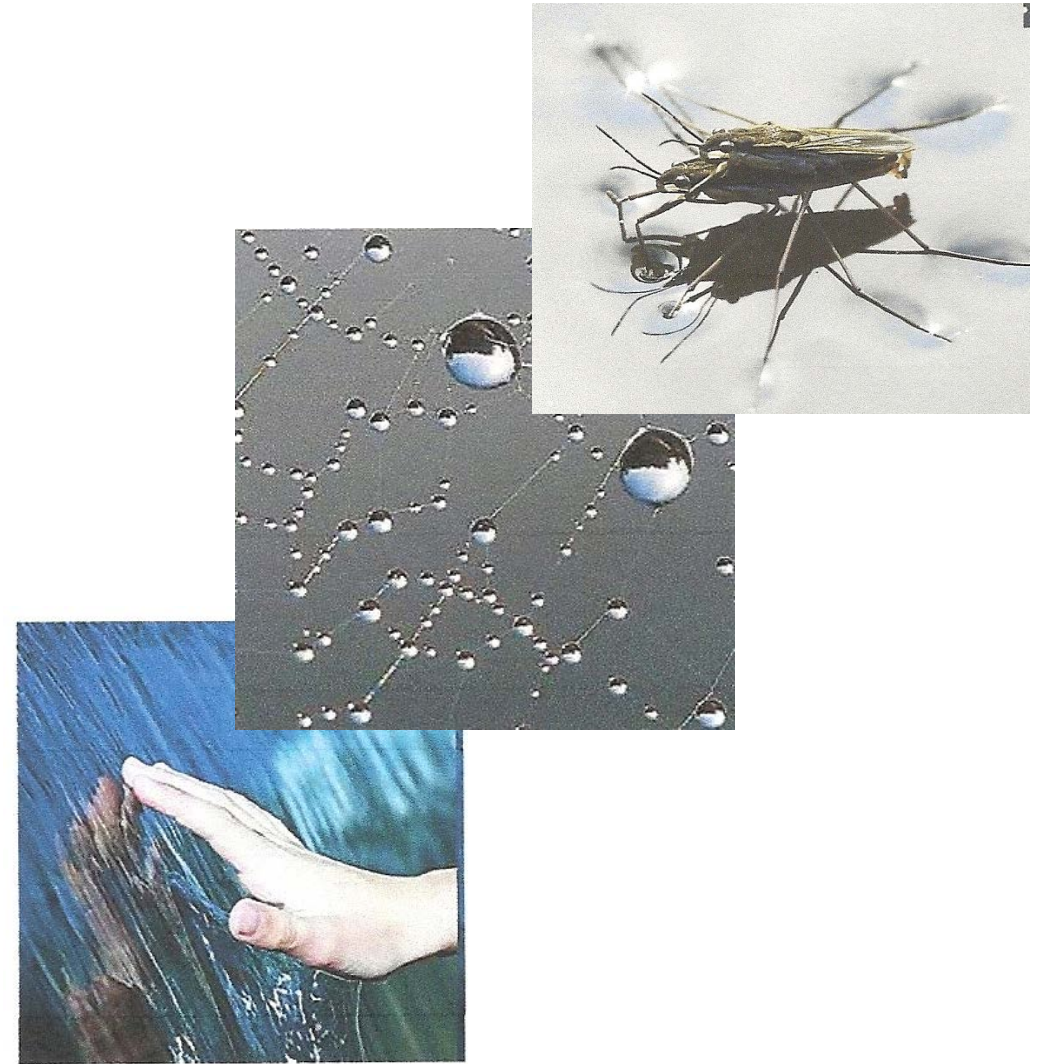
↪ **Tepelně stabilizační funkce – zpomaluje ochlazování i ohřívání**

↪ **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
- 1) 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

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

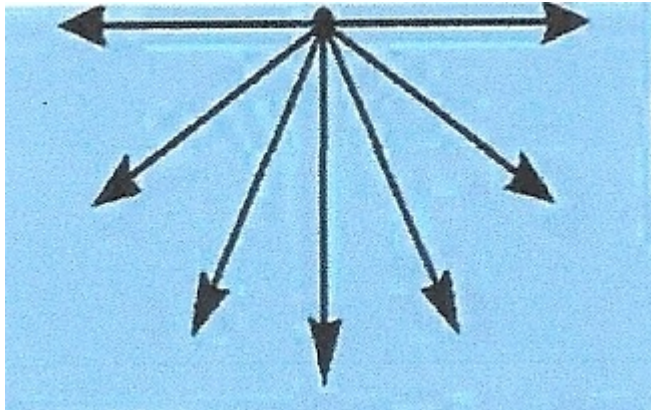
$$\gamma = f(\text{druh kapaliny nebo plynu a } T)$$



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



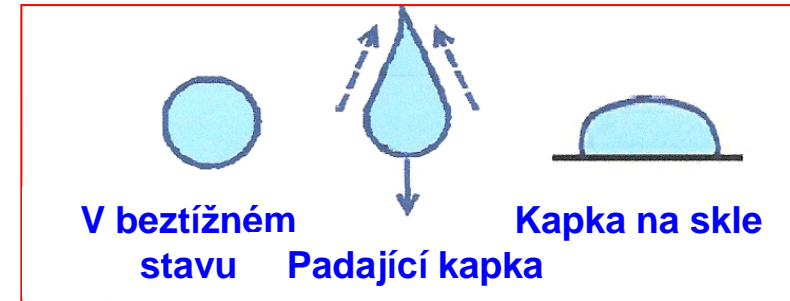
Mýdlo, saponáty – snížení přitažlivých interakcí mezi molekulami vody – snížení povrchového napětí – projevuje se tvorbou pěny

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

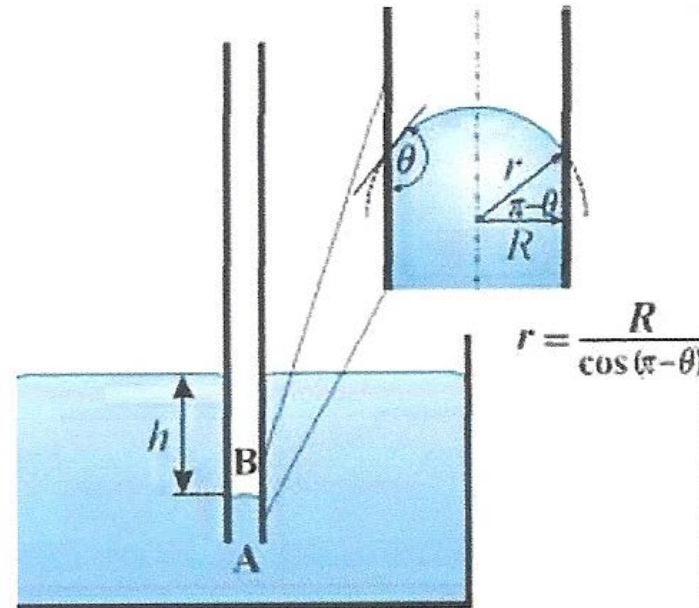
γ = mezifázové rozhraní

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

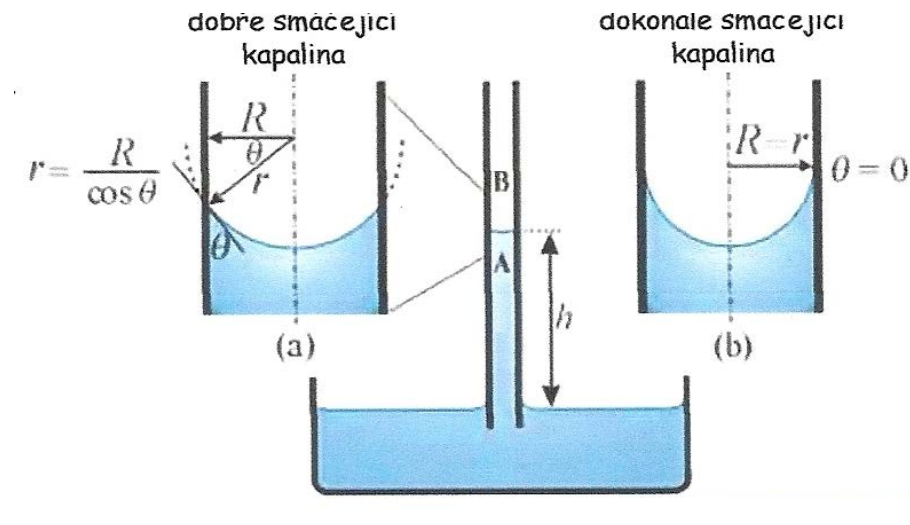
γ = mezifázové rozhraní

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

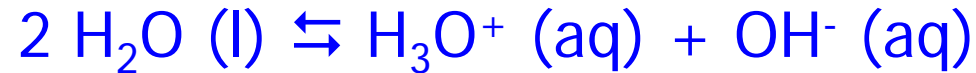
$$\Gamma = -c / R * T * \Delta\sigma/\Delta c \rightarrow \Delta\sigma = - \Gamma * R * T * \Delta c/c$$

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 (hydrolýza, 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)

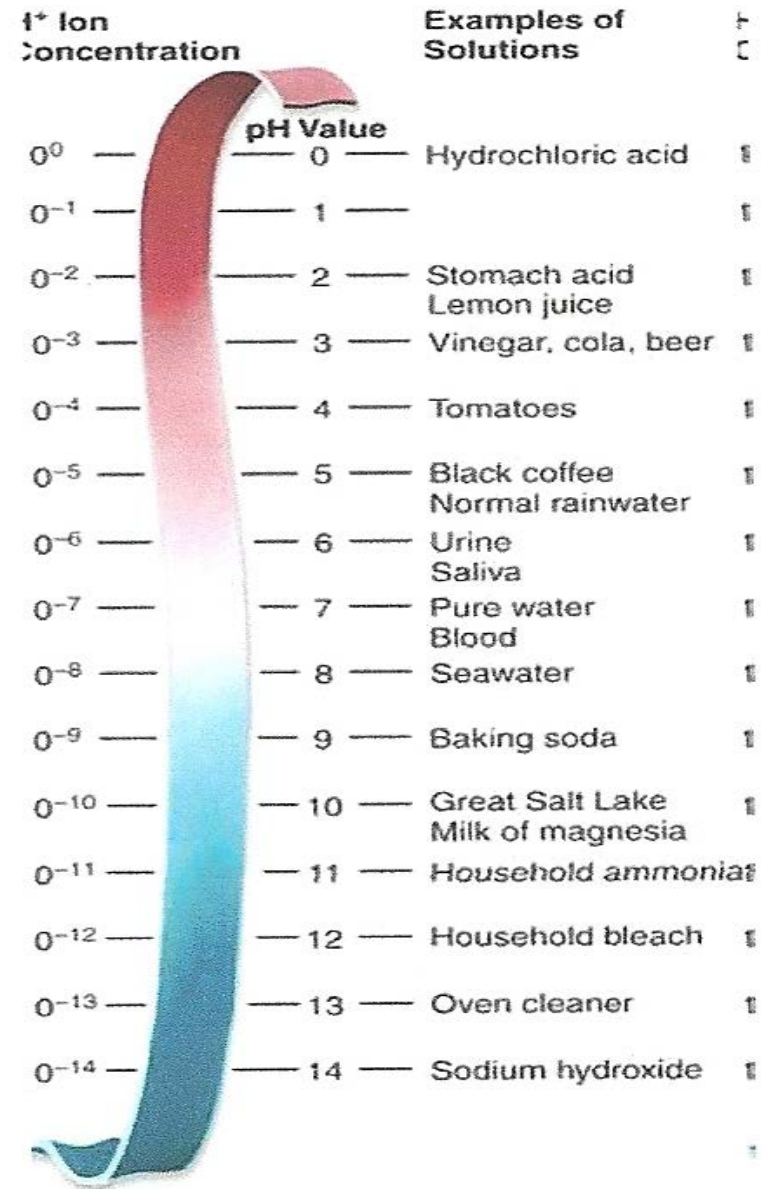
- Vyjadřuje koncentraci H_3O^+ iontů

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

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

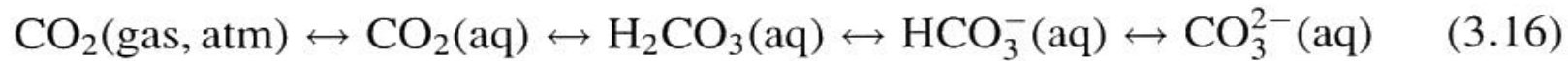
„Podobné rozpouští podobné.“

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

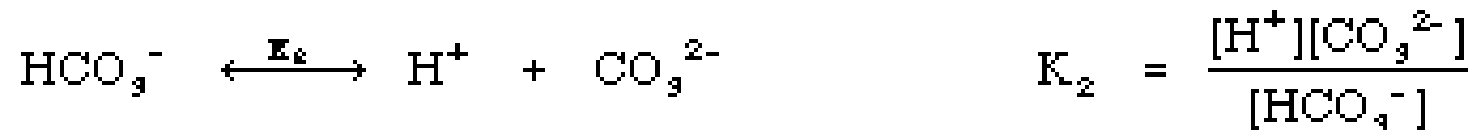
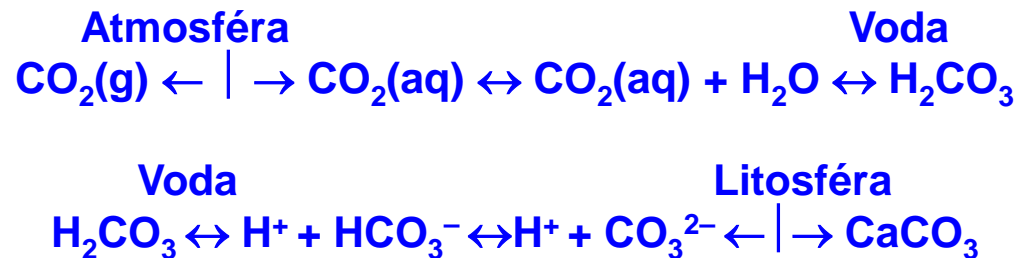
Karbonátový systém

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).

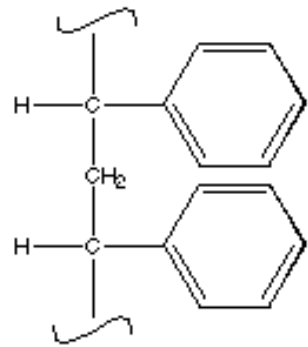


Rozpustnost

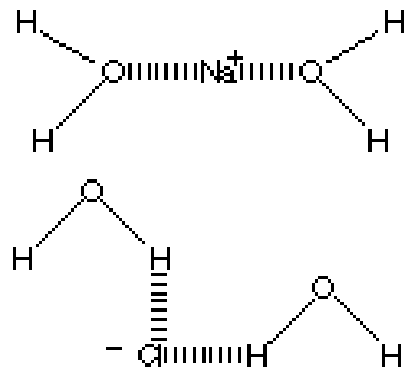
Ropné látky



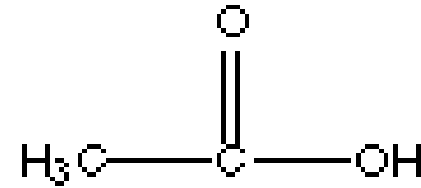
Umělé hmoty (polystyren)



Halit (NaCl)



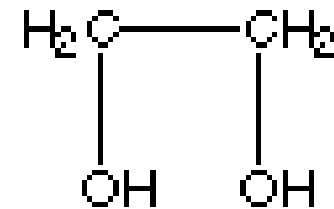
Kyselina octová



Ethanol



Ethylenglykol



Karbonáty



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

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 ($\text{Cr}^{\text{III}}, \text{IV}$)

Oxidační stavy ve sloučeninách

H vřdy 1+
O vřdy 2-
alkalické kovy vřdy 1+
alkalické zeminy vřdy 2+

Dusík

N_2 , NH_3 , NO_2^- , NO_3^-

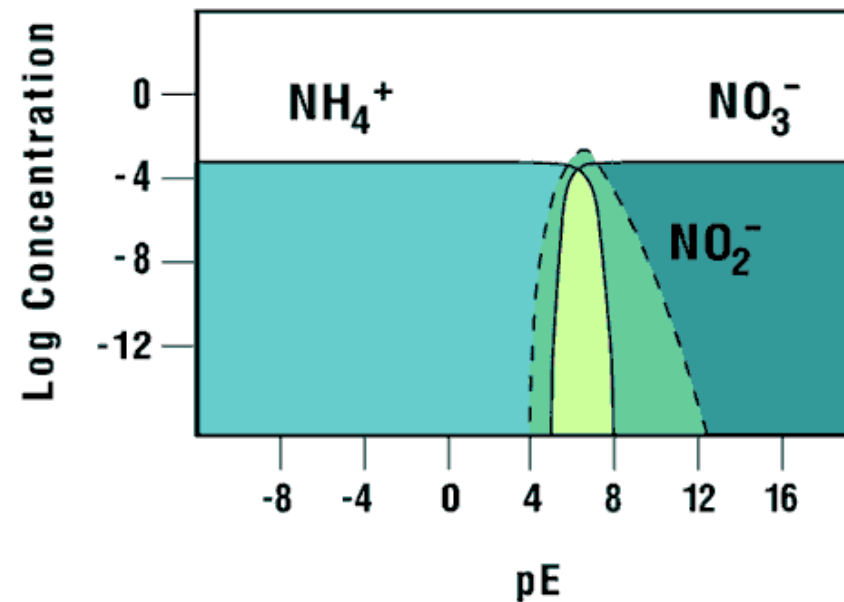
Síra

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

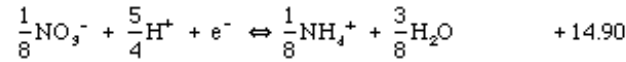
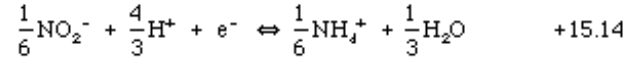
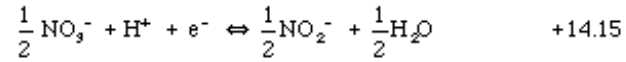
Uhlík

CH_4 , CH_2O , C, CO, CO_2

pE diagram ukazuje nejstabilnější formy v určitém vodném prostředí



Oxidace a redukce



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

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

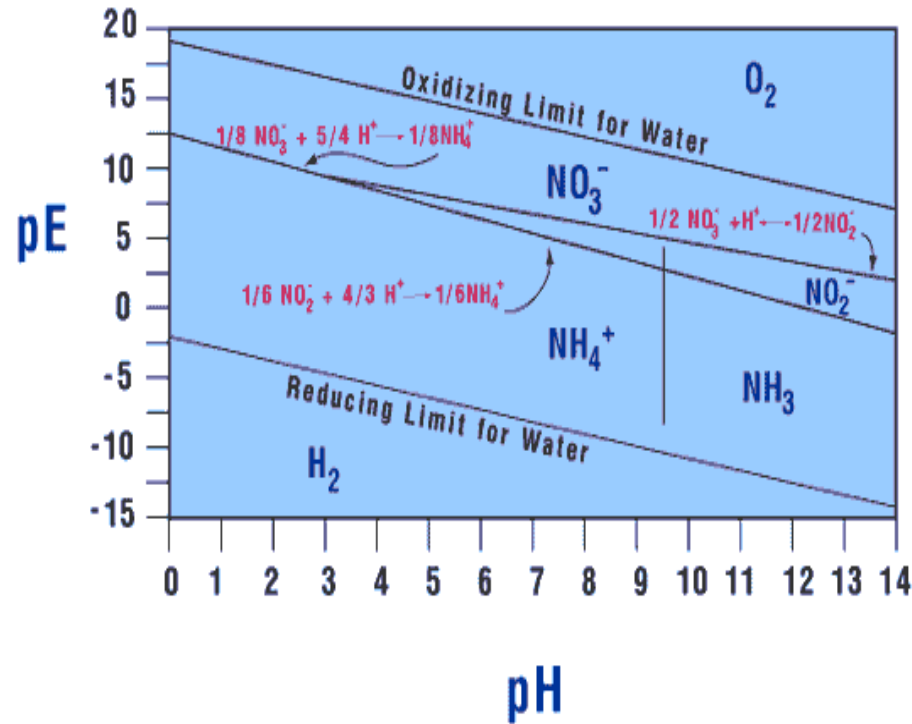
$$\text{NO}_2^- / \text{NH}_4^+ \quad pE = +15.14 + \log \frac{(\text{NO}_2^-)^{\frac{1}{6}} (\text{H}^+)^{\frac{4}{3}} (e^-)}{(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{6}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{1}{3}}} = +15.14 - \frac{4}{3} pH$$

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

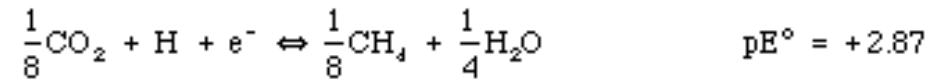
Ve vodném prostředí často závisí forma určité látky pH a pE

s protony:

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



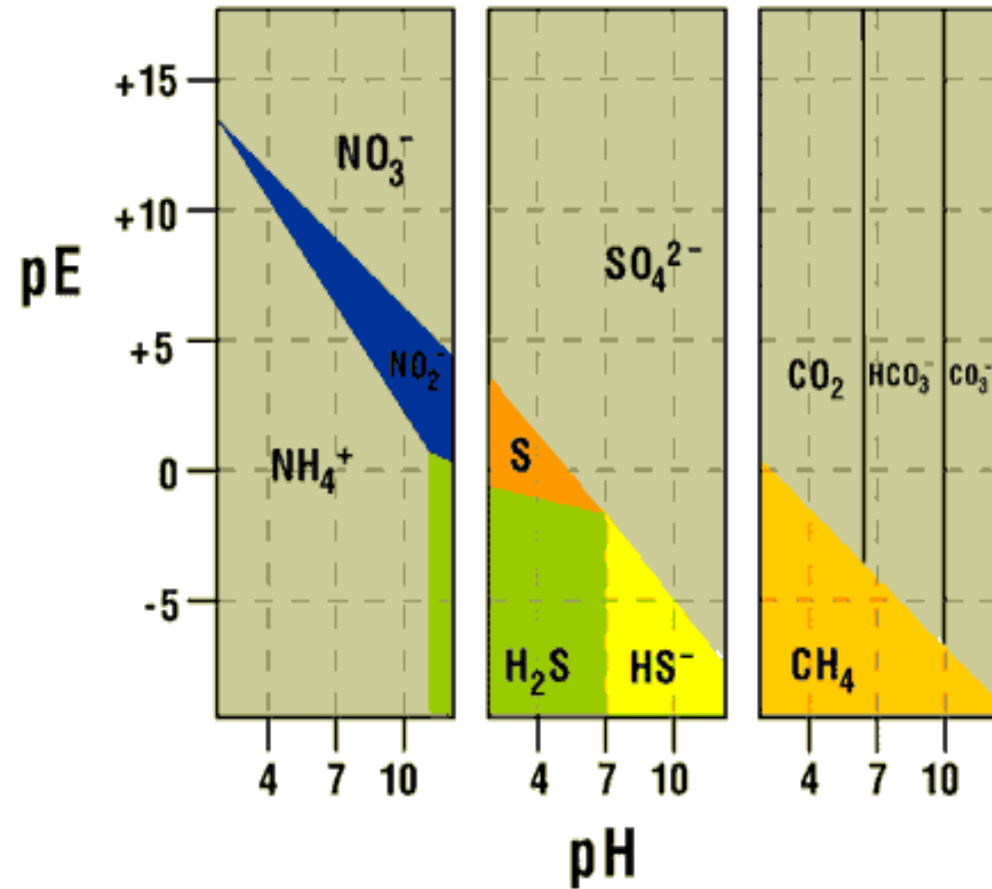
Oxidace a redukce



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

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

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



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

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

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

pro 25°C, 0,1 MPa: $\log K = 41,56$

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

