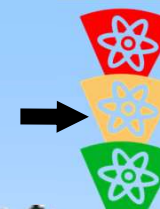




Voda z pohledu chemie



Minulá přednáška: voda z pohledu fyziky

Reálná voda není jen „H₂O“

Ale obsahuje další složky, jejichž chování je technicky významné

Ve vodě je rozpuštěno velké množství látek, které i při nízkých koncentracích výrazně ovlivňují chování vody v reálných situacích

Např.

NaCl

CO₂

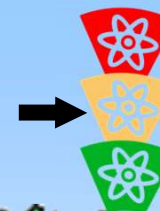
Sacharóza

H₃PO₄

**Voda = polární
rozpouštědlo**



Elektrolyt



Elektrolyty = látky, které při rozpouštění nebo tavení disociují (štěpí se) na elektricky nabitě částice (ionty) • jejich roztoky a taveniny jsou elektricky vodivé

Disociace látek s velmi polární kovalentní vazbou = Interakce polárních molekul elektrolytu a polárních molekul rozpouštědla zvětší polarizaci kovalentní vazby uvnitř polární molekuly rozpouštěné látky. Zvětšení polarizace vede k úplnému rozštěpení molekuly elektrolytu.

Ionty v roztoku nejsou volné. Ionty jsou obalené molekulami rozpouštědla (solvatační obal) • V případě vody – hydratace – hydratační obal

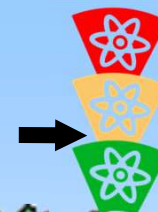
Silné elektrolyty disociují úplně (v roztoku nezbydou žádné nedisociované částice)

Slabé elektrolyty disociují částečně (více za nízkých koncentrací)

Konkrétně: silné a slabé kyseliny, Silné a slabé zásady



Elektrolytická disociace



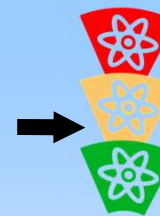
Na základě vodivostních měření rozdělil 19. století Arrhenius elektrolyty do dvou skupin:

1. **Slabé elektrolyty, které disociují jen částečně** (jejich stupeň disociace klesá s rostoucí koncentrací ve vodě - kyselina octová, hydroxid amonný ...)
2. **Silné elektrolyty, které jsou téměř úplně disociovány i při vyšších koncentracích** (silné kyseliny, silné zásady a jejich soli).

Disociace = reakce, kdy dochází k rozpadu iontové vazby vlivem polárního rozpouštědla



Arrheniova teorie elektrolytické disociace

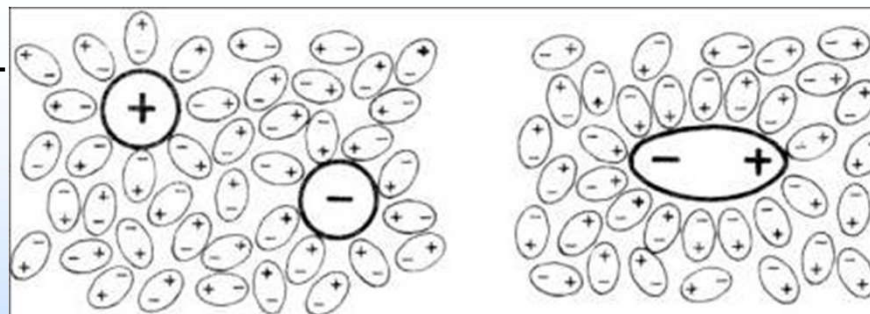


- Slabé elektrolyty jsou v roztoku v rovnováze s nedisociovanými molekulami
- Podíl disociovaných molekul se vyjadřuje pomocí pomoci stupně disociace α

Disociují jen z části, nastává rovnováha mezi disociovanou a nedisociovanou formou



Mírou disociace je stupeň disociace α



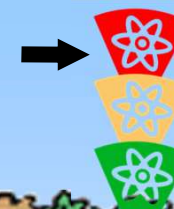
$\alpha = (\text{počet disociovaných molekul}) / (\text{počet všech rozpuštěných molekul})$

$\alpha = (0,1)$

Příklad: 10 molekul, 1 z nich se disociovala ... $\alpha = 0,1$



Stupeň disociace vody



$$\alpha = 0,0000001 = \text{stupeň disociace}$$

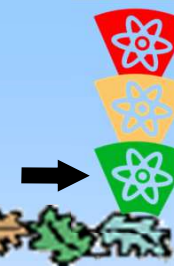
Disociuje jen 1 z 10 000 000 molekul !

Z toho vyplývá:

- 1) Čistá voda je elektricky málo vodivá**
- 2) Koncentrace OH⁻ je v čisté vodě 10⁻⁷ mol/dm³**
- 3) Koncentrace H⁺ je v čisté vodě 10⁻⁷ mol/dm³**



Koncentrace



Je třeba znát rozdíl mezi analytickou koncentrací kyseliny resp. zásady a rovnovážnou koncentrací jejich disociovaných i nedisociovaných forem (hrnaté závorky)

c_{HA} , c_B - celková analytická koncentrace kyseliny resp. zásady

$$(c_{HA} = [HA] + [A^-])$$

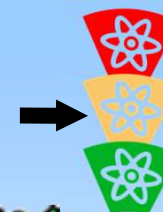
$$c_B = [B] + [HB^+] \text{ resp } c_B = [BOH] + [B^+]$$

$[HA]$, $[B]$, $[BOH]$, $[A^-]$, $[B^+]$, $[HB^+]$ -

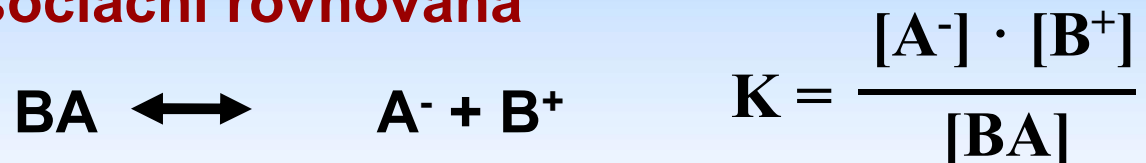
rovnovážné koncentrace disociačních forem kyseliny resp. zásady



Disociační rovnováha



Disociační rovnováha



K, resp. pK - rovnovážná disociační konstanta

[] – molární okamžitá koncentrace [mol·dm⁻³]

$$pK = -\log(K) = -\log [A^-] - \log [B^+] = pA + pB$$

Disociace vody



$$K = ([H^+] \cdot [OH^-]) / [H_2O]$$

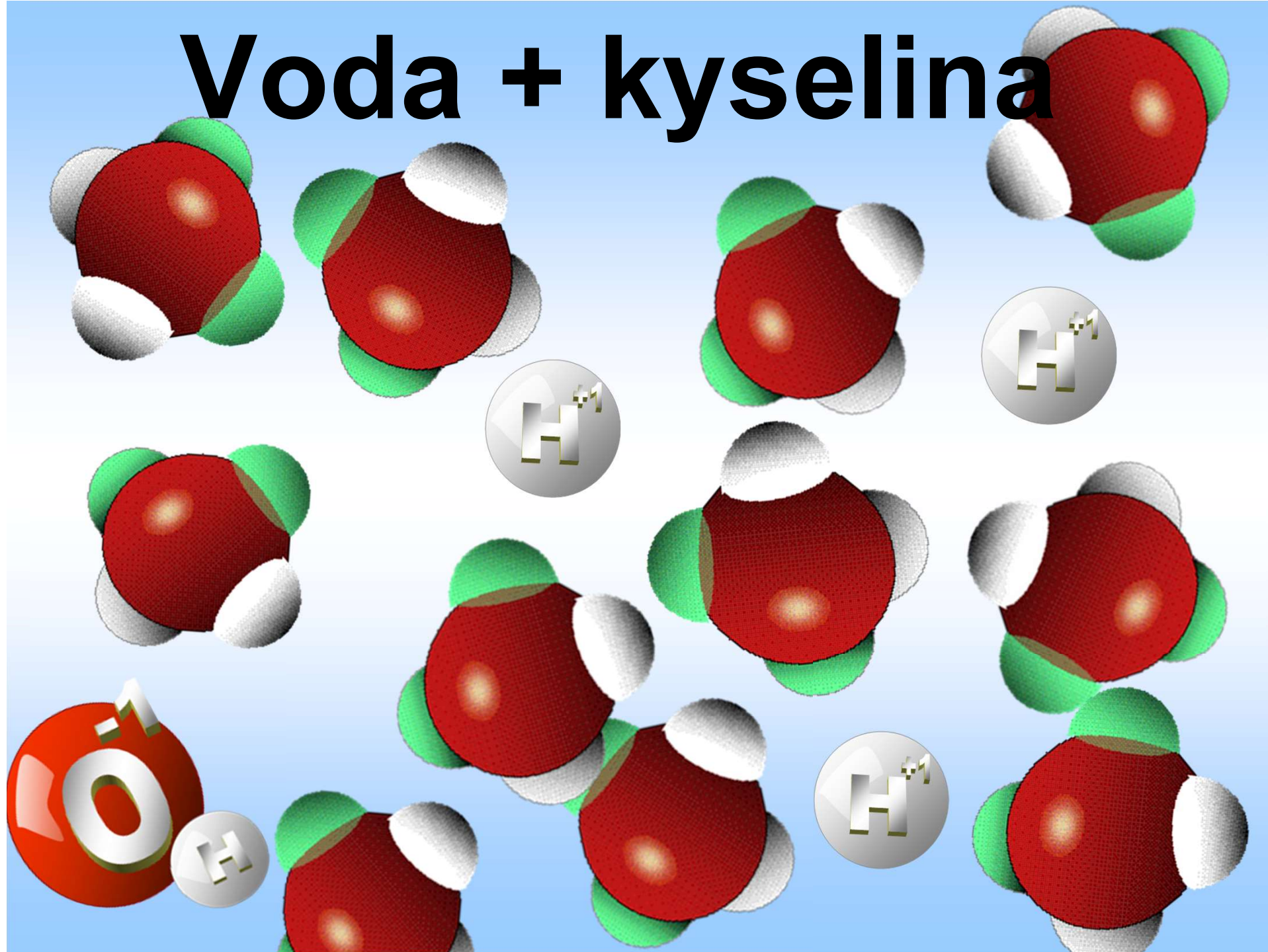
Koncentrace H₂O se nemění - zahrneme do konstanty:

$$pK_v = 14 = pH + pOH$$

$$K_v (24^\circ C) = \text{iontový součin vody} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

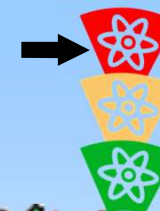


Voda + kyselina

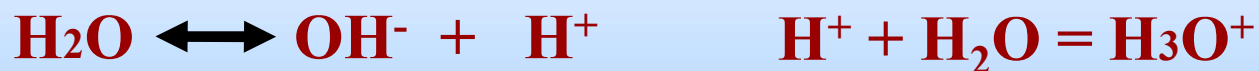




pH



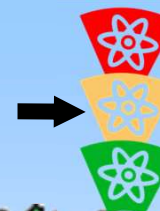
pH (anglicky *potential of hydrogen* tj. „potenciál vodíku“), též **vodíkový exponent** je číslo, kterým v chemii vyjadřujeme, zda vodný roztok reaguje kysele či naopak alkalicky (zásaditě). **Jedná se o** logaritmickou stupnici s rozsahem hodnot od 0 do 14; přitom neutrální voda má $\text{pH} = 7$. U kyselin je pH menší než sedm – čím menší číslo, tím kyselejší; naopak zásady mají $\text{pH} > 7$, čím větší číslo, tím alkaličtější



$$\alpha = 0,0000001$$



pH



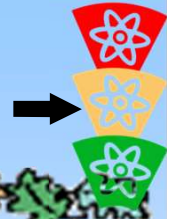
$$pH = -\log(c_{H_3O^+})$$

Ve vodném roztoku je vždy kromě molekul H_2O také určité množství oxoniových kationtů H_3O^+ (přesněji $[H(H_2O)_4]^+$) a hydroxylových aniontů OH^- . Součin koncentrací obou těchto iontů je ve vodných roztocích vždy konstantní, je označován jako iontový součin vody a nabývá hodnoty 10^{-14} . V čisté vodě je látková koncentrace obou iontů stejná: 10^{-7} . To odpovídá pH 7. Kyselost vzniká přebytkem H_3O^+ .

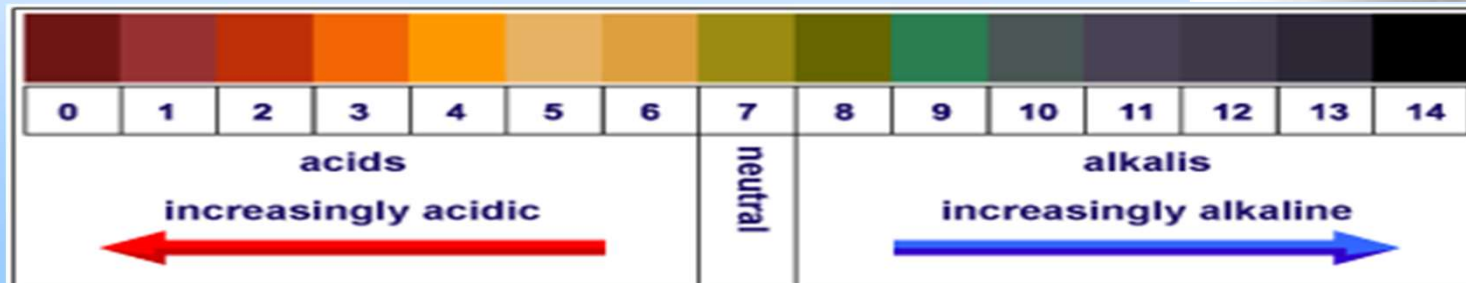
Látka	pH
Kyselina v bateriích	<1,0
Žaludeční šťávy	2,0
Citronová šťáva	2,4
Ocet	2,9
Šťáva z pomeranče nebo jablka	3,5
Pivo	4,5
Káva	5,0
Čaj	5,5
Kyselý déšť	< 5,6
Mléko	6,5
Čistá voda	7,0
Krev	7,34–7,45
Mořská voda	8,0
Roztok mýdla	9,0–10,0
Čpavek	11,5
Hašené vápno	12,5
Louh sodný – konc. roztok	14



pH

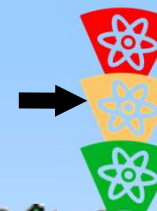


	pH	Hydrogen Ion (H ⁺)	Hydroxyl Ion (OH ⁻)
Acid	0	1	0.0000000000000001
	1	0.1	0.000000000000001
	2	0.01	0.0000000000001
	3	0.001	0.00000000001
	4	0.0001	0.0000000001
	5	0.00001	0.000000001
	6	0.000001	0.00000001
Neutral	7	0.0000001	0.0000001
	8	0.00000001	0.000001
	9	0.000000001	0.00001
	10	0.0000000001	0.0001
	11	0.00000000001	0.001
	12	0.000000000001	0.01
	13	0.0000000000001	0.1
Alkaline	14	0.000000000000001	1

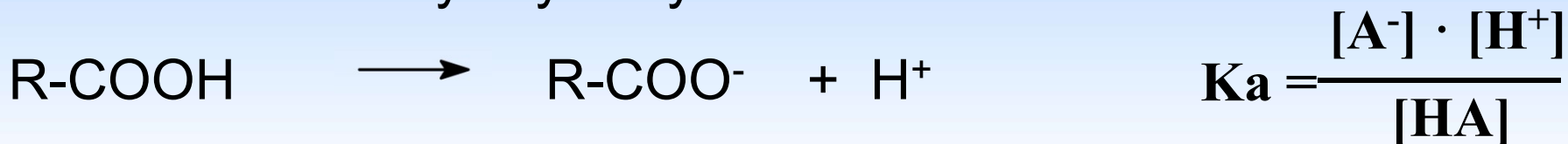




Síla kyselin



Disociace karboxylových kyselin ve vodném roztoku:



Sílu kyselin čili aciditu vyjadřuje disociační konstanta

Pro praktické účely se místo disociačních konstant používá jejich záporných dekadických logaritmů: $\text{p}K_a = -\log K_a$

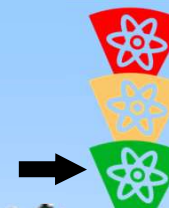
Čím je menší $\text{p}K_a$, tím je kyselina silnější.

kyselina	pKa
H ₂ SO ₄	-3
mravenčí	3,75
octová	4,75
H ₂ CO ₃	6,38

Ka	pKa
10	-1
1	0
0,1	1
0,01	2
0,001	3
0,0001	4
0,00001	5
0,000001	6
0,0000001	7
0,00000001	8
0,000000001	9



Síla kyselin



Silné kyseliny

= „odštěpující H⁺ bez ohledu na pH roztoku“

= vysoká hodnota K (nad 0,01)

Např. HCl, H₂SO₄, HNO₃

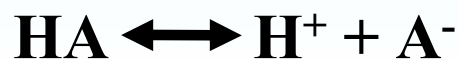


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}}$$

$$\text{pH} = -\log \cdot c$$

C ... koncentrace kyseliny

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$



Slabé kyseliny

= „odštěpující H⁺ pokud roztok není silně kyselý“

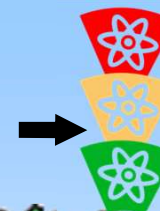
= nízká hodnota K (pod 0,0001)

Např. H₂CO₃, CH₃COOH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c_{\text{HA}})$$
$$\text{pH}_A = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_A - \log \cdot c_A)$$



Síla kyselin



Silné kyseliny –v roztocích disociují téměř ze 100%

$$K_a > 10^{-2} \quad pK_a < 2$$

Středně silné kyseliny- v roztocích jsou srovnatelné koncentrace nedisociovaných kyselin a vzniklých iontů

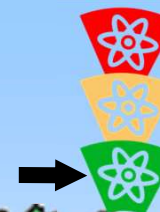
$$K_a \in \langle 10^{-4}; 10^{-2} \rangle$$

Slabé kyseliny - v roztocích téměř nedisociují

$$K_a < 10^{-4} \quad pK_a > 4$$



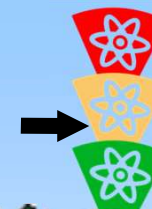
Síla kyselin



Kyselina	Vzorec	pK _A
chloristá	HClO ₄	-7
chlorovodíková	HCl	-4
sírová	H ₂ SO ₄	-3
manganistá	HMnO ₄	-2,25
dusičná	HNO ₃	-1,64
chlourečná	HClO ₃	-1
dithioničitá	H ₂ S ₂ O ₄	0,35
siřičitá	H ₂ SO ₃	1,81
fluorovodíková	HF	3,14
mravenčí	HCOOH	3,75
octová	CH ₃ COOH	4,75
uhličitá	H ₂ CO ₃	6,352
sirovodíková	H ₂ S	7,04
chlorná	HClO	7,53
peroxid vodíku	H ₂ O ₂	11,62



Síla zásad (alkálií)



Silné zásady (alkálií)

= „odštěpující OH⁻ bez ohledu na pH roztoku“

= vysoká hodnota K $\text{BOH} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{B}^+$

Např. NaOH, KOH



$$[\text{OH}^-] = c_B$$

$$\text{pH} = 14 - \log(c)$$

C ... koncentrace zásady

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$K = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

Slabé zásady

= „odštěpující OH⁻ pokud roztok není silně alkalický“

= nízká hodnota K

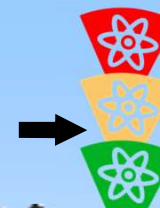
Např. NH₄OH

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_B)$$

$$\text{pH}_B = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_B)$$



Síla zásad



Silné zásady –v roztocích disociují téměř ze 100%

$$K_b > 10^{-2} \quad pK_b < 2$$

Středně silné zásady- v roztocích jsou srovnatelné koncentrace nedisociovaných kyselin a vzniklých iontů

$$K_b \in \langle 10^{-4}; 10^{-2} \rangle$$

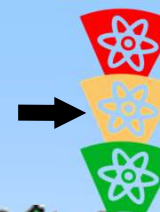
Slabé zásady - v roztocích téměř nedisociují

$$K_b < 10^{-4} \quad pK_b > 4$$

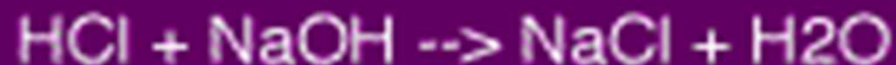
chemikálie	vzorec	pK_{bn}
Hydroxid litný	LiOH	-0.36
Hydroxid sodný	NaOH	0.2
Hydroxid draselný	KOH	0.5
Hydroxid vápenatý	Ca(OH) ₂	2.43
ethylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	3.25
methylamin	CH ₃ NH ₂	3.36
ammonia	NH ₃	4.75



Neutralizace



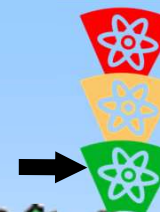
Kyseliny a alkálie spolu reagují za vzniku solí, např. kuchyňská sůl (chlorid sodný) vzniká podle reakce:



Reakcí silné kyseliny a silné zásady vzniká neutrální sůl (neutrální elektrolyt) – roztoky neovlivňují pH



pH roztoků solí



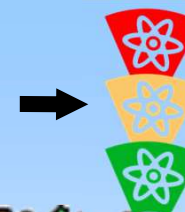
- Co vznikne reakcí slabé kyseliny
(např. kyselina octová) a silné zásady
(např. hydroxid sodný) ? Vzniká octan sodný.



V poměru 1:1 nedokáže slabá kyselina plně zneutralizovat silnou zásadu – roztok je alkalický



Amonné soli



NH_4Cl - v rezervovém tisku

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - při barvení, při tisku (úprava pH)

Sůl slabé alkálie a silné kyseliny = kyselé roztoky

Kyselina	Vzorec	pK_A
chlorovodíková	HCl	-4
Kyselina sírová	H_2SO_4	-3

Alkálie	Vzorec	pK_A
Amoniak	NH_3 (resp NH_4OH)	4,7



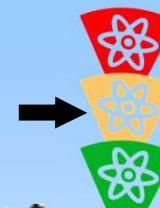
pH – přehled vzorců



kyselina	alkálie	pH roztoku	Vzorec výpočtu
silná	silná	neutrální	-
silná	slabá	kyselý	$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot (pK_A + \log C)$
slabá	silná	alkalický	$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot (pK_A + \log C)$
slabá	slabá	?	$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot (pK_A - pK_B)$



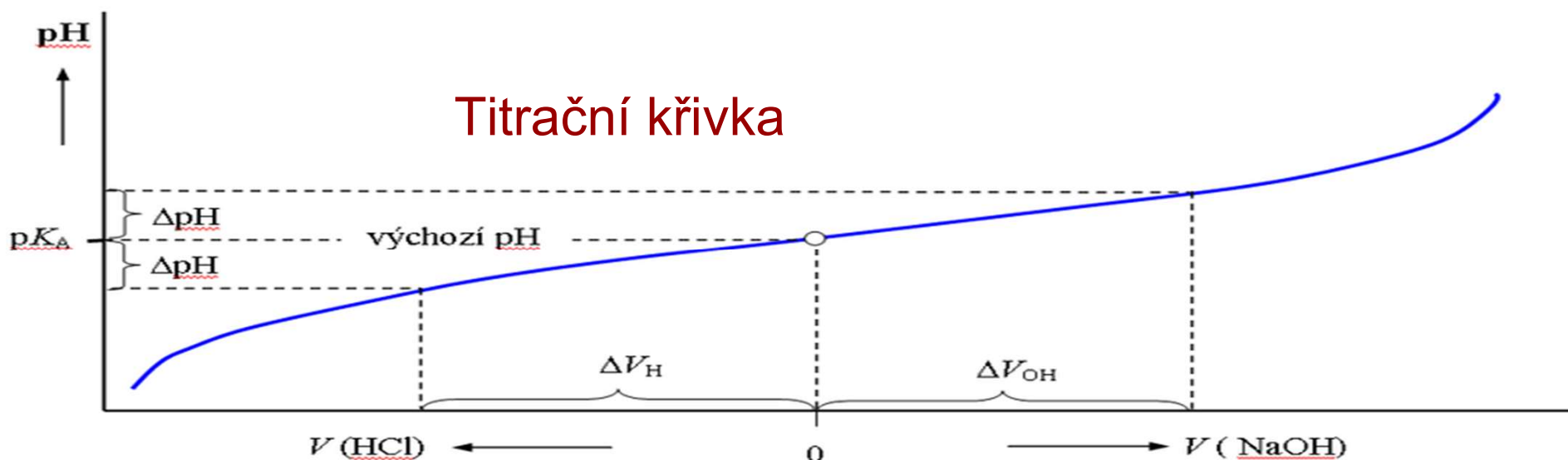
Pufry = tlumivé roztoky



Pro odstranění výkyvů pH, existují systémy látek, nazývané **tlumivé roztoky** či **pufry** (*der Puffer* – nárazník, tlumič).

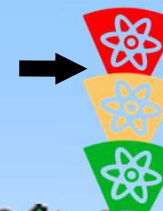
Pufr je schopný udržovat v jistém rozmezí stabilní pH i po přidání kyseliny či zásady.

Složení: kyselina (resp. zásada) a její sůl, která se vytvoří po přidání zásady (resp. kyseliny) do systému.





Složení vody v přírodě



Plyny : kyslík – urychluje korozi, dýchání ryb
oxid uhličitý snižuje hodnotu pH, způsobuje korozi
betonu
sirovodík – nepříjemný zápach, koroze
radon

Anorganické sloučeniny (ionty):

Ca^{2+} , Mg^{2+}

Na^+ , K^+

Fe^{2+} , Mn^{2+}

H_3O^+

HCO_3^- , OH^- , CO_3^{2-}

Cl^- , SO_4^{2-}

Organické sloučeniny : ovlivňují zbarvení, zápach a chuť vody,
snižují jakost vody



Hodnocení jakosti vody



Voda používaná pro pitné i provozní účely musí splňovat určitá kritéria. Jakost vody můžeme hodnotit následujícími typy rozborů:

a) fyzikální rozbor (barva, chuť, pach, zákal, teplota)

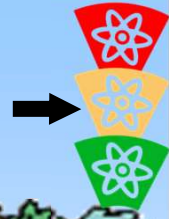
b) chemický rozbor (pH, železo, mangan, hliník, vápník, hořčík, chrom, olovo, dusičnany, dusitany, chloridy aj.)

c) mikrobiologický rozbor

Přímé stanovení patogenních mikroorganismů je obtížné. Stanovují se proto tzv. koliformní bakterie, jejichž přítomnost indikuje znečištění a voda obsahující tyto bakterie může být zdravotně závadná.



Voda v textilním průmyslu



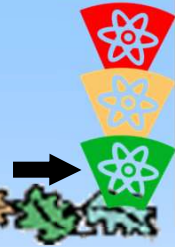
Požadavky na jakost vody v textilním průmyslu :

- nesmí být zbarvena
- nesmí obsahovat kal, který by se usazoval na textilní materiál
- měkká voda
- minimální obsah nečistot (Fe, Mn, organické látky)

Chloridy = rezavění !!!



Voda v textilním průmyslu



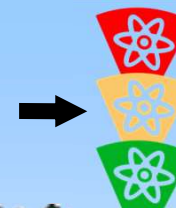
Norma jakosti vody pro zušlechťovací provozy :

- průhlednost min. 50 cm
- pH 6,5 - 8
- tvrdost celková $T_c = 0,5-0,8$ mmol/l
- Fe 0,1 mg.l⁻¹
- Mn 0,05 mg.l⁻¹
- Cu 0,03 mg.l⁻¹ (pro enzymatické odšlichtovací lázně)

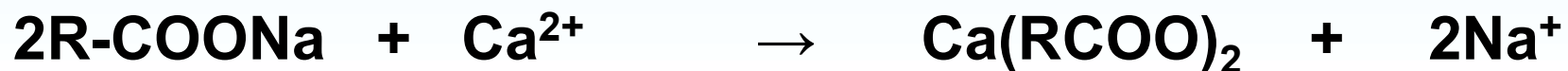


Tvrdost vody

(obsah iontů vápníku a hořčíku ve vodě)



Tvrdost vody je způsobena rozpuštěnými solemi vápenatými a hořečnatými. Tvrdá voda sráží mýdlo a jejím vařením dochází k vylučování tuhého zbytku. Proto je tvrdá voda nevhodná pro praní, napájení parních kotlů a některé další průmyslové účely.



sodné mýdlo

vápenaté mýdlo

(sraženina)

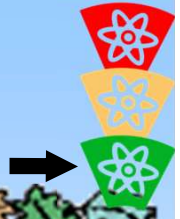
Z kationtů Ca^{2+} a Mg^{2+} a aniontů CO_3^{2-} vznikají za zvýšených teplot tuhé nánosy, tzv. kotelní kámen.

CaCO_3 - v přírodě nejrozšířenější sloučenina vápníku

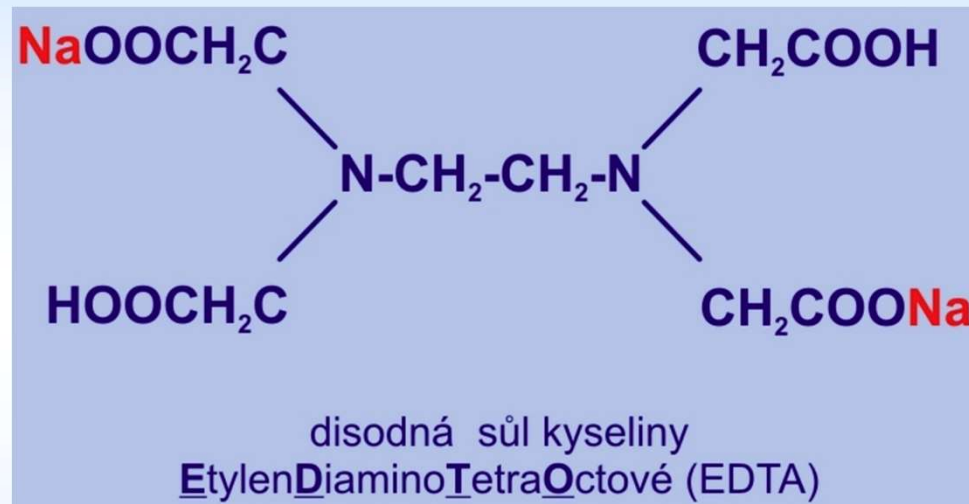




Stanovení tvrdosti vody



Titrace Komplexonem III (EDTA)



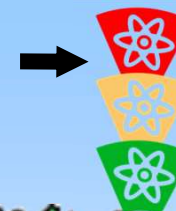
V tlumivém roztoku Eriochromová čerň T při pH=10 s vápenatými a hořečnatými ionty tvoří vínově červený komplex.

Přidáváním Komplexonu III dochází k vytěsnění iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} z komplexu a k tvorbě nového pevnějšího komplexu.

V bodě ekvivalence se ostře změní vínově červené zbarvení roztoku v čistě modré.



Tvrdost vody



Tvrdost vody se vyjadřuje:

* v milimolech Ca^{2+} na litr vody ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$)

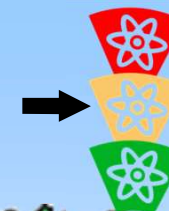
* ve stupních německých ($^{\circ}\text{N}$), jeden $^{\circ}\text{N}$ je takové množství vápenatých nebo hořečnatých solí, které je ekvivalentní 10 mg CaO v jednom litru vody.

Dešťová = destilovaná

Pitná voda	mmol/l	$^{\circ}\text{dH}$
velmi tvrdá	> 3,76	> 21,01
tvrdá	2,51–3,75	14,01–21
středně tvrdá	1,26–2,5	7,01–14
měkká	0,7–1,25	3,9–7
velmi měkká	< 0,5	< 2,8



IONEXY



Ionexy jsou látky, které mají schopnost vyměňovat ionty. Pro změkčování vody používáme katexy v sodíkovém cyklu. Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty z tvrdé vody jsou nahrazeny Na^+ ionty. Tato výměna se uskutečňuje při průchodu tvrdé vody kolonou naplněnou syntetickou polymerní pryskyřicí.

Průběh výměny můžeme znázornit těmito rovnicemi :

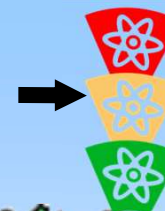


Výměnná kapacita ionexu je omezená.

Regenerace se provádí koncentrovaným roztokem NaCl.



Sekvestrační prostředky

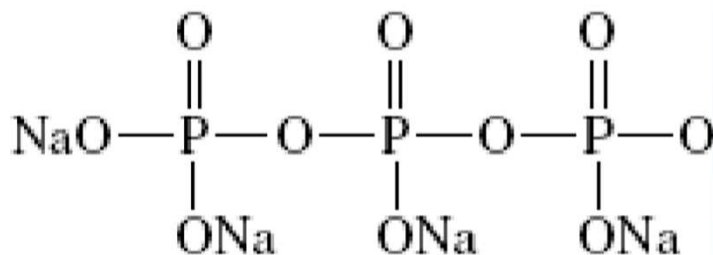


Úprava vody sekvestračními prostředky

Při použití sekvestračních prostředků se Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty z vody neodstraňují, váží se do rozpustné komplexní sloučeniny a nedochází ke vzniku sraženiny. Používají se jako přísada do pracích prostředků. Zvyšují prací účinnost a unášení špíny roztoků tenzidů. Mají sekvestrační účinek vůči Ca^{2+} , Mg^{2+} a iontům těžkých kovů.

Po chemické stránce jde nejčastěji o tyto látky :

- kondenzované fosfáty (např. polyfosfát sodný)

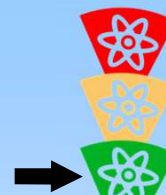


Trifosforečnan sodný $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

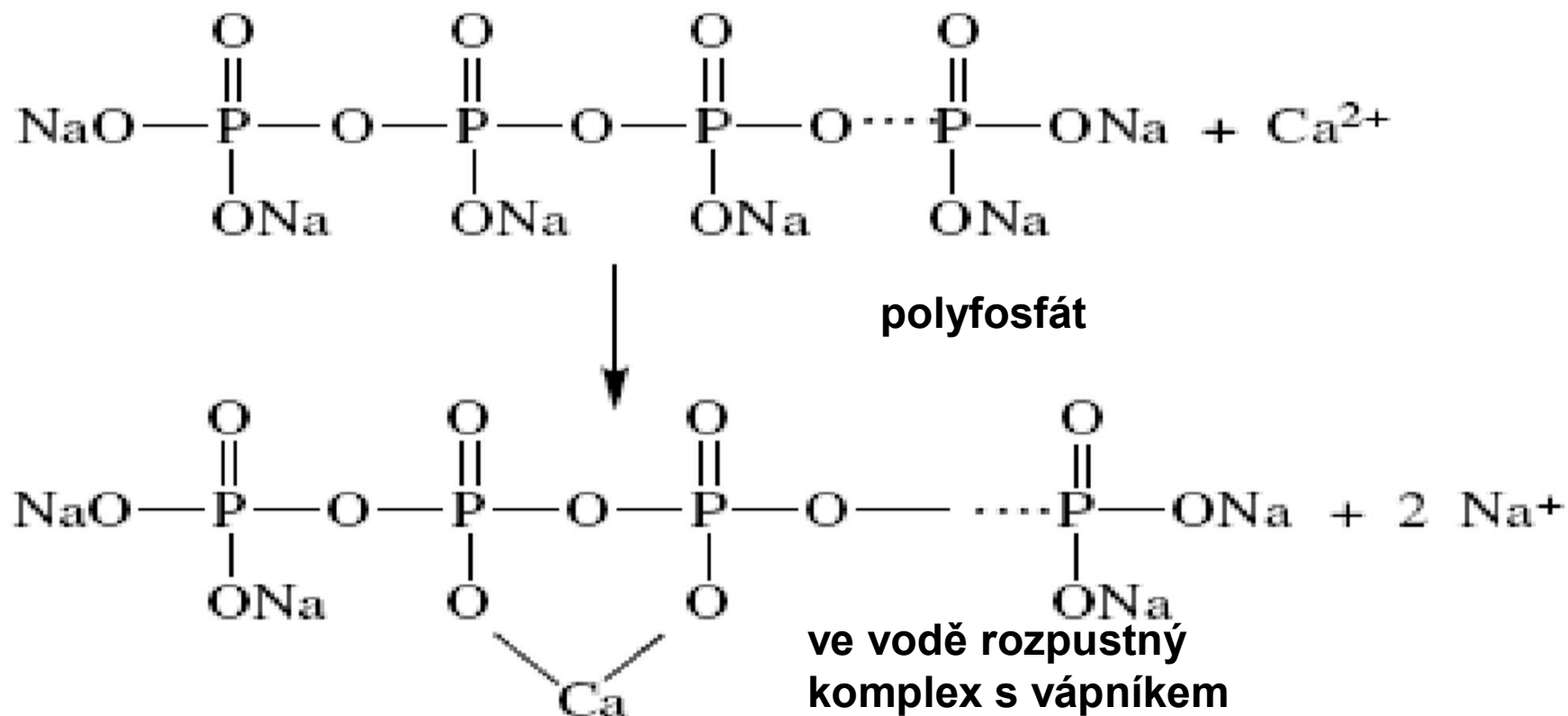
Polyfosfáty jsou nahrazovány jinými prostředky, především z ekologických důvodů. Způsobují eutrofizaci vod.



Sekvestrace

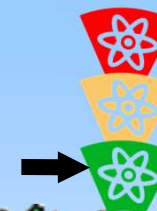


Schopnost některých látek tvořit s kationty kovů vodorozpustné koordinční sloučeniny (komplexy), které zamezují nepříznivému působení kationtů.

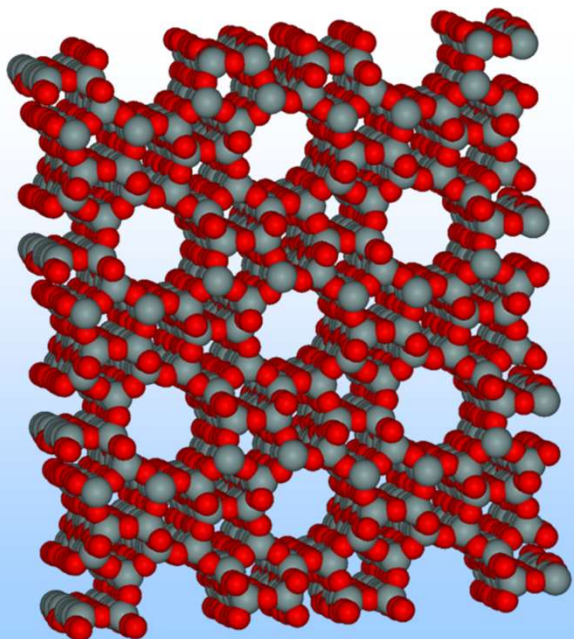




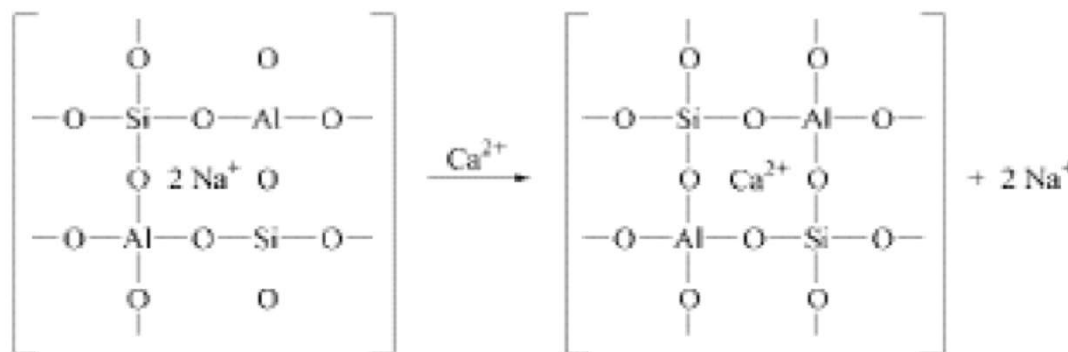
Zeolity



hlinitokřemičité minerály mající mikroporézní strukturu - prostorové uspořádání atomů vytváří kanálky a dutiny konstantních rozměrů. V těchto kanálcích se mohou zachytávat látky tuhého, kapalného a plynného skupenství.

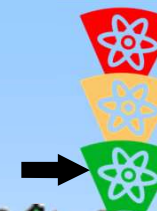


Ca²⁺ binding by ion exchange (zeolite A):





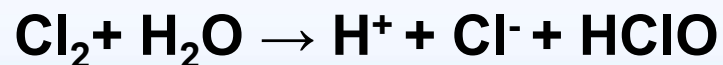
Voda v textilním průmyslu



Desinfekce chlorací

Při úpravě vody se většinou používá chlor ve formě kapalného chloru a ve formě chlornanu sodného.

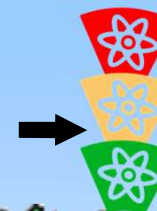
Chlor ve vodě hydrolyzuje na kyselinu chlornou a chlorovodíkovou podle rovnice



Množství chloru potřebné k desinfekci: 0,2 - 1,0 mg.l⁻¹.
Obsah volného aktivního chloru v pitné vodě u spotřebitele nesmí klesnou pod 0,05 mg.l⁻¹.



Voda v textilním průmyslu



Jak nečistoty ve vodě ovlivňují textilní mokré procesy

Odšlichtování

Při enzymatickém odšlichtování škrobu je aktivita enzymu silně ovlivňována kovovými ionty.

Ca²⁺ a Na⁺ kationty zvyšují aktivitu

Cu²⁺ a Zn²⁺ kationty enzym inaktivují a snižují jeho účinnost

Bělení peroxidem vodíku H₂O₂

Je značně ovlivňováno i stopovým množstvím kovových iontů ve vodě. Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Co, Cr katalyzují rozklad H₂O₂ (vznikají reaktivní radikály). Produkty rozkladu dochází i k poškození bavlněných vláken.

Barvicí procesy

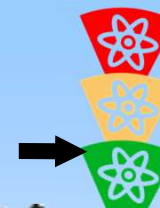
Špatná kvalita vody ovlivňuje barvicí procesy. Jedná se o nestejný odstín, skvrny, špatné stálosti vybarvení.

Nestejný odstín může být způsoben např. :

- vyšším obsahem železa a mědi - změna odstínu vybarvení
- chlorem ve vodě



Odpadní vody



Při projektování čistíren – nutno znát:

- množství odpadní vody
- kvalitu odpadní vody

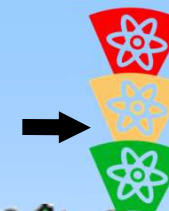
Sledují se hlavně tyto hodnoty:

- CHSK_{Cr} (chemická spotřeba kyslíku stanovená $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- BSK_5 (biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní)
- NL (nerozpuštěné látky)
- N – NH_4^+ (amoniakální dusík)
- P – celk. (fosfor celkový)





Organické látky v odpadních vodách



Vzhledem k různorodosti organických látek ve vodě – stanovuje se nejčastěji jejich sumární koncentrace.

Stanovení - z množství kyslíku potřebného k oxidaci organických látek.

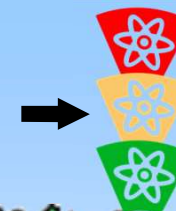
Teoretická spotřeba kyslíku – TSK [g/g] – množství kyslíku potřebné k úplné oxidaci organické látky.

TSK – závisí jedině na složení látky

Např. oxidace glukózy $C_6H_{12}O_6$



Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)



Výsledek stanovení CHSK oběma uvedenými činidly je odlišný, a proto je nutné uvádět, jaká metoda byla použita.

CHSK_{Mn} , CHSK_{Cr}

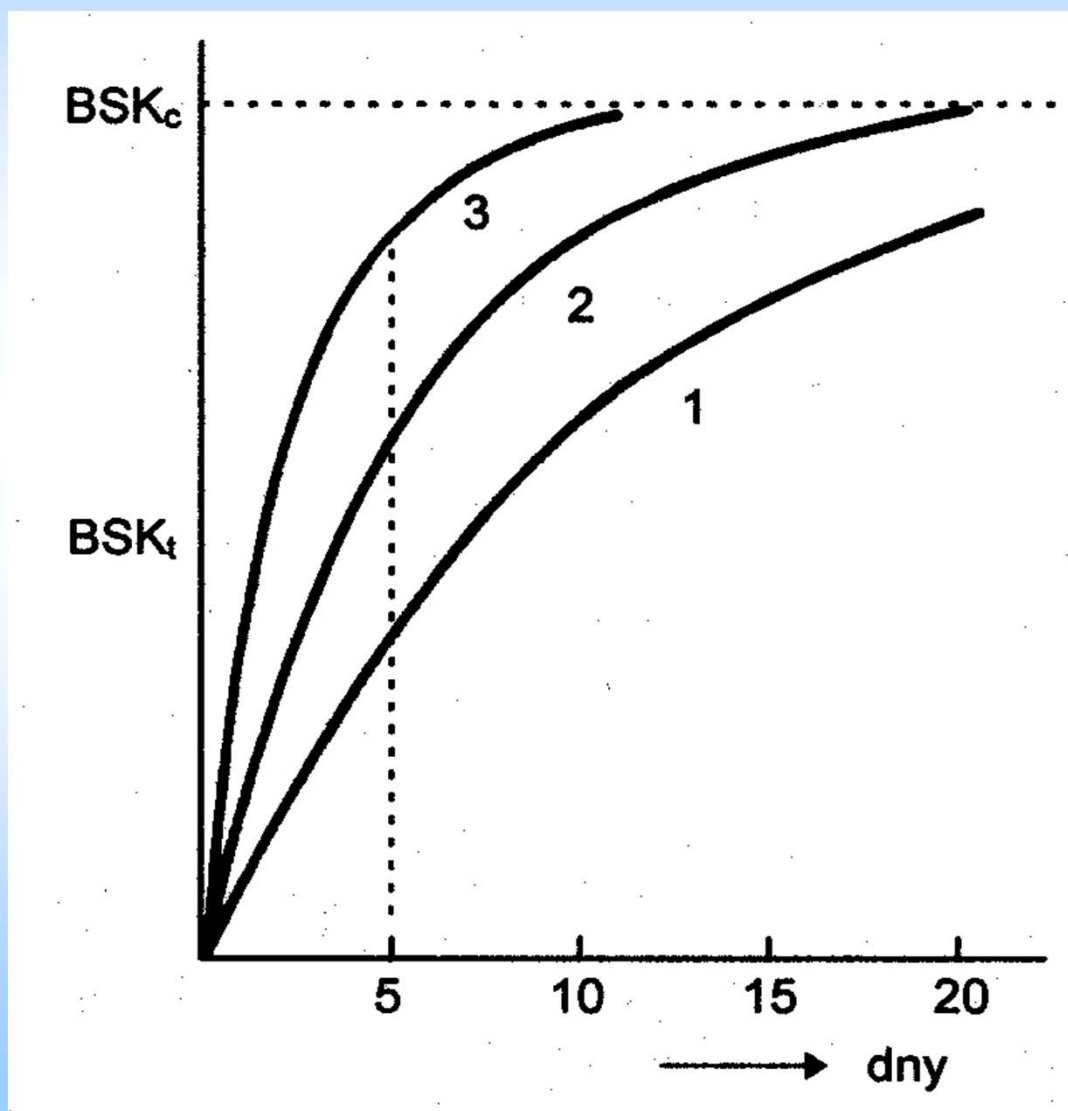
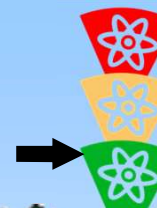
Hodnoty CHSK_{Cr} jsou vyšší než CHSK_{Mn} , protože $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je v podmínkách stanovení silnějším oxidovadlem než KMnO_4 .

CHSK_{Mn} – pro analýzu povrchových vod

CHSK_{Cr} – pro odpadní vody



Průběh biochemické spotřeby kyslíku



Úplného rozkladu organické hmoty se dosáhne za více než 10 dní. To je pro praktický účel hodnocení příliš dlouhá doba.

Stanovení se provádí za 5 dní – takto zjištěný výsledek se označuje jako BSK_5 .



Organické látky v odpadních vodách



Porovnání výsledků stanovení organického znečištění ve vodách :

$$\text{TSK} \geq \text{CHSK}_{\text{Cr}} > \text{CHSK}_{\text{Mn}} > \text{BSK}_5$$

Hodnota BSK_5 je nižší než CHSK, protože :

- **při stanovení BSK_5 není rozložena veškerá biologicky rozložitelná organická hodnota**
- **některé organické sloučeniny jsou vůči biochemickému rozkladu rezistentní, ale jsou oxidovány v podmínkách stanovení CHSK.**



Děkuji za pozornost!