



Karbonatna ravnoteža i njezina primjena

01 Karbonatni sustav u prirodi

02 CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta

03 Otapanje karbonata i otvoreni/zatvoreni sustavi

04 Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

05 Primjena: tvrdoća, taloženje i agresivnost vode



Karbonatna ravnoteža i njezina primjena

Od atmosferskog CO_2 do kemijskog sastava prirodnih voda.

Zašto kišnica koja prolazi kroz vapnenac otapa stijenu, a ista voda kasnije može taložiti kalcijev karbonat?



Zašto su karbonati važni?

Karbonatni minerali imaju ključnu ulogu u oblikovanju kemijskog sastava prirodnih voda.

Kalcit (CaCO_3) – glavni mineral vapnenaca
Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – glavni mineral dolomita

Njihovim otapanjem u vodi rastu koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- .

Otapanje i taloženje karbonata ovise o pH, CO_2 , temperaturi i kemijskom sastavu vode.

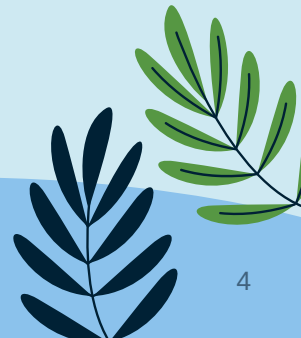
Ravnoteže karbonatnih minerala (25 °C)

Mineral	Formula	$-\log K_{sp}$
Kalcit	CaCO_3	8,48
Aragonit	CaCO_3	8,34
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	17,09
Siderit	FeCO_3	10,89

K_{sp} vrijedi za definiranu reakciju otapanja; računa se iz aktivnosti iona.



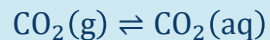
ZAPAMTI Karbonatne stijene nisu kemijski inertne – stalno reagiraju s vodom.



Kako nastaje karbonatna ravnoteža?

Tri međusobno povezana procesa:

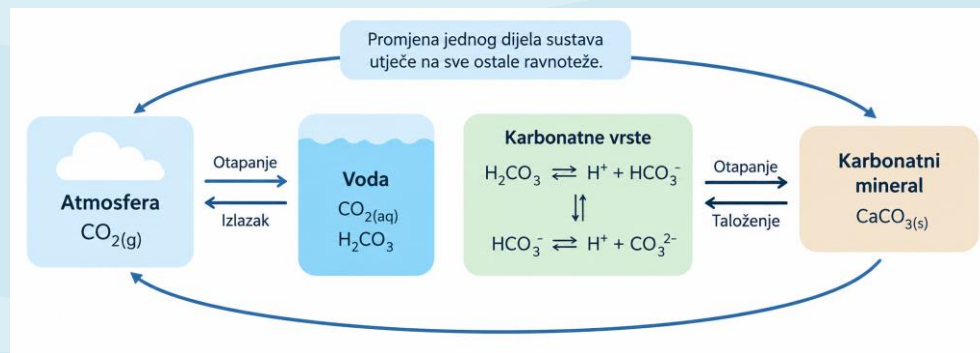
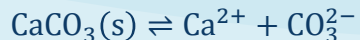
- ✓ Otapanje CO_2 u vodi.



- ✓ Nastajanje i disocijacija ugljične kiseline.



- ✓ Otapanje ili taloženje karbonatnih minerala.



01 Karbonatni sustav u prirodi

02 CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta

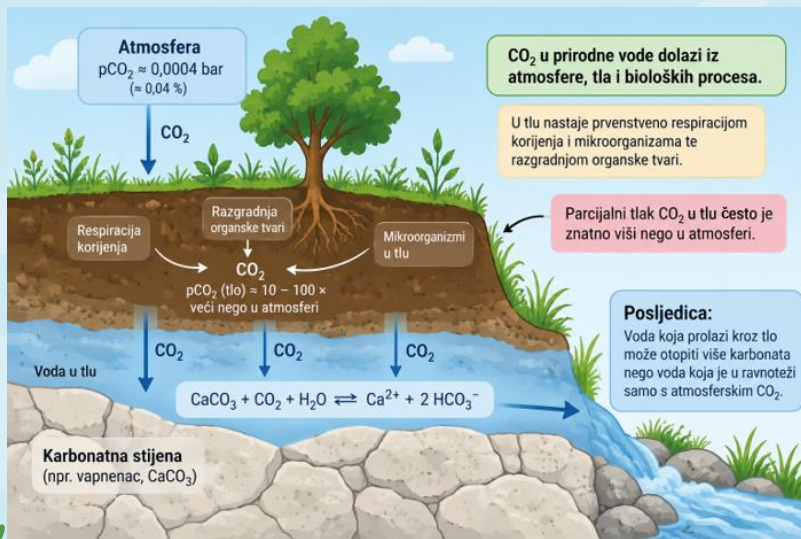
03 Otapanje karbonata i otvoreni/zatvoreni sustavi

04 Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

05 Primjena: tvrdoća, taloženje i agresivnost vode



CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta



CO₂ u prirodne vode dolazi iz atmosfere, tla i bioloških procesa.

U tlu nastaje prvenstveno respiracijom korijenja i mikroorganizama te razgradnjom organske tvari.

Parcijalni tlak CO₂ u tlu često je znatno viši nego u atmosferi.

Posljedica: Voda koja prolazi kroz tlo može otopiti više karbonata nego voda koja je u ravnoteži samo s atmosferskim CO₂.

K_H je Henryjeva konstanta
 p_{CO_2} je parcijalni tlak ugljikova dioksida (CO_2)

Otapanje CO_2 : Henryjev zakon

Koncentracija otopljenog CO_2 ovisi o njegovu parcijalnom tlaku iznad vode.

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_H \times p_{\text{CO}_2}$$

Pri 25 °C približno vrijedi:

$$K_H \approx 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

Povećanje parcijalnog tlaka CO_2 povećava njegovu koncentraciju u vodi.

Pitanje: Hoće li voda u kontaktu s tlom ili atmosferom sadržavati više otopljenog CO_2 ?



POJAM Parcijalni tlak CO_2 je njegov doprinos ukupnom tlaku plinske smjese.

Koliko CO₂ može otopiti voda?

Henryjev zakon: ravnotežna koncentracija raste s parcijalnim tlakom CO₂.

ATMOSFERA

$p\text{CO}_2 \approx 0,00042 \text{ atm}$
 $[\text{CO}_2^*] \approx 0,014 \text{ mmol/L}$

TLO (PRIMJER)

$p\text{CO}_2 = 0,010 \text{ atm}$
 $[\text{CO}_2^*] \approx 0,33 \text{ mmol/L}$

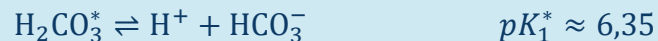
RAČUN $[\text{CO}_2^*] = 0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times p\text{CO}_2 (25 \text{ }^\circ\text{C}).$

Ugljična kiselina i njezina disocijacija

Za praktične proračune koristimo:



Dvije ravnoteže:



pH određuje koja će karbonatna vrsta prevladavati.



ZAPAMTI Što je niži pK_a , to je kiselina jača (pri istim uvjetima).

$\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 i H_2CO_3^* : važna razlika

Zašto se u jednadžbama često pojavljuje zvjezdica?

FIZIČKI OTOPLJEN CO_2

$\text{CO}_2(\text{aq})$ je većinom neionizirana otopljena komponenta.

PRAVA UGLJIČNA KISELINA

H_2CO_3 nastaje hidratacijom samo manjeg dijela $\text{CO}_2(\text{aq})$.



ZAPAMTI

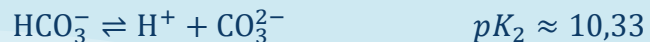
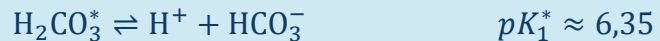
$\text{pK}_1^* \approx 6,35$ odnosi se na prividnu disocijaciju H_2CO_3^* (25 °C).

Ugljična kiselina i njezina disocijacija

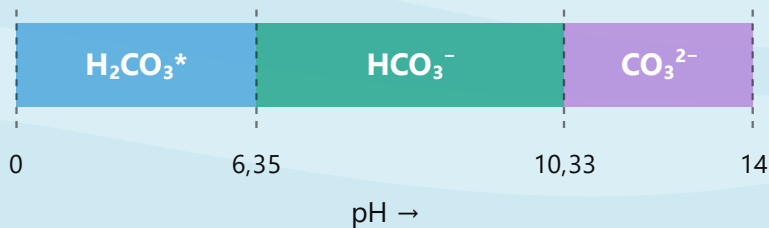
Za praktične proračune koristimo:



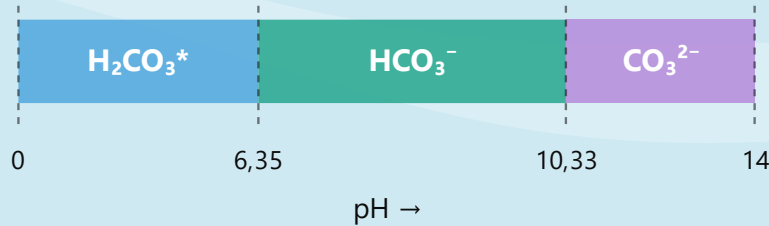
Dvije ravnoteže:



pH određuje koja će karbonatna vrsta prevladavati.



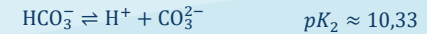
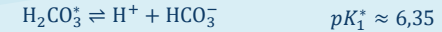
Ukupni anorganski ugljik (DIC)



Za praktične proračune koristimo:



Dvije ravnoteže:



pH određuje koja će karbonatna vrsta prevladavati.

Ukupni otopljeni anorganski ugljik predstavlja zbroj otopljenih anorganskih vrsta ugljika.

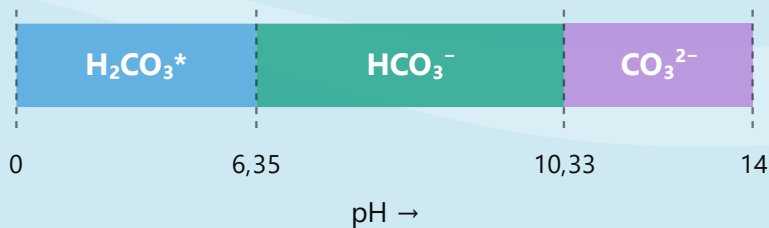
$$\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Poznavanjem DIC-a i pH može se izračunati raspodjela pojedinih vrsta.



Ukupna količina otopljenog anorganskog ugljika ne govori u kojem se kemijskom obliku on nalazi

Ukupni anorganski ugljik (DIC)



Ukupni otopljeni anorganski ugljik predstavlja zbroj otopljenih anorganskih vrsta ugljika.

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

Poznavanjem DIC-a i pH može se izračunati raspodjela pojedinih vrsta.



Ukupna količina otopljenog anorganskog ugljika ne govori u kojem se kemijskom obliku on nalazi



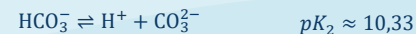
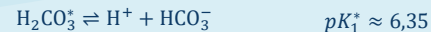
POJAM DIC = ukupni otopljeni anorganski ugljik; alkalitet = sposobnost vode da neutralizira kiselinu.

Ugljična kiselina i njezina disocijacija

Za praktične proračune koristimo:



Dvije ravnoteže:



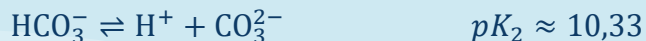
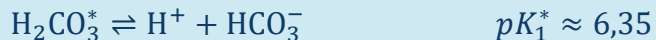
pH određuje koja će karbonatna vrsta prevladavati.

Ugljična kiselina i njezina disocijacija

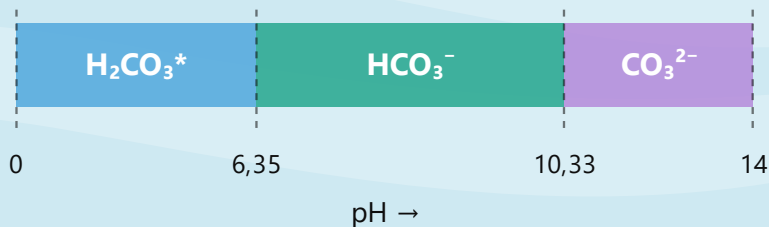
Za praktične proračune koristimo:



Dvije ravnoteže:



pH određuje koja će karbonatna vrsta prevladavati.



ZAPAMTI

Omjer karbonatnih vrsta pokazuje kako je otopljeni anorganski ugljik raspodijeljen pri određenom pH.

Poznavanje tih omjera omogućuje nam razumijevanje alkaliteta vode, procjenu zasićenosti karbonatnim mineralima te predviđanje njihova mogućeg otapanja ili taloženja.

Kako iz pH izračunati omjer karbonatnih vrsta?

Iz prve konstante disocijacije:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{pH - pK_1^*}$$

Iz druge konstante:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{pH - pK_2}$$

Od omjera do koncentracija karbonatnih vrsta

Primjer: podzemna voda, pH = 8,0; DIC = 2,0 mmol/L

1 $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_1^*} = 44,7$

$\text{p}K_1^* = 6,35 \cdot 25^\circ\text{C}$

2 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_2} = 0,00468$

$\text{p}K_2 = 10,33 \cdot 25^\circ\text{C}$

3 $\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

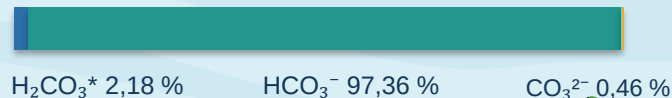
poznat ukupni anorganski ugljik

4 $2 = [\text{HCO}_3^-]/44,7 + [\text{HCO}_3^-] + 0,00468[\text{HCO}_3^-]$

koncentracije izražene u mmol/L

Vrsta	mmol/L	Udio (%)
H_2CO_3^*	0,0436	2,18
HCO_3^-	1,9473	97,36
CO_3^{2-}	0,0091	0,46

Raspodjela DIC-a pri pH = 8

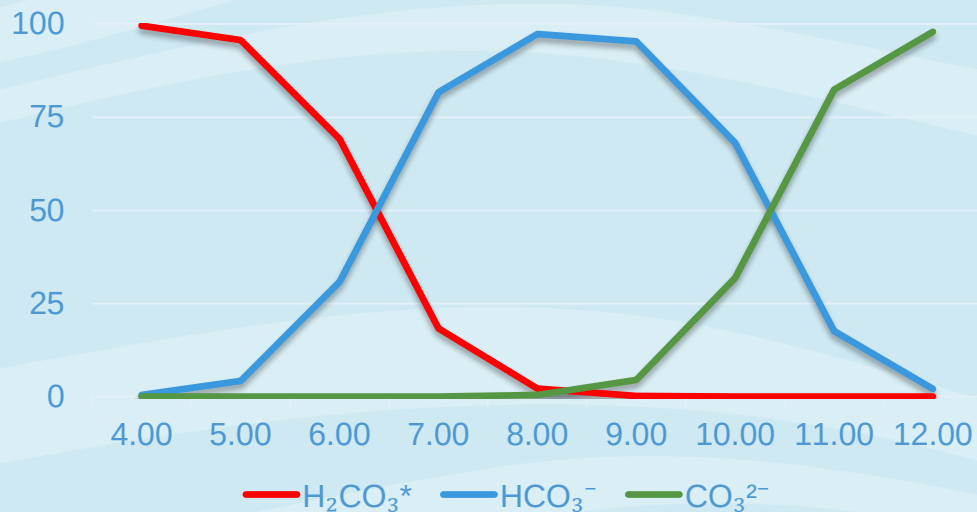


POJAM

DIC = zbroj H_2CO_3^* , HCO_3^- i CO_3^{2-} ; iz omjera i DIC-a računamo njihove koncentracije.

Kako se udjeli mijenjaju s pH?

Prikaz udjela pojedinih karbonatnih vrsta pri 25 °C, pojednostavljeni idealni sustav.



PITANJE

Koja vrsta prevladava pri pH 5, pH 8 i pH 12?

Što je alkalitet i kako ga računamo?

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



Alkalitet je kapacitet vode za neutralizaciju dodane kiseline.

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

Pri pH ≈ 8 doprinosi OH^- i H^+ su mali:

$$\text{ALK} \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

U našem primjeru:

$$\text{ALK} \approx 1,9473 + 2 \times 0,0091$$

$$\text{ALK} \approx 1,9655 \text{ meq/L}$$

Vrsta	Doprinos alkalitetu
HCO_3^-	najveći pri pH ≈ 8
CO_3^{2-}	2 ekvivalenta po ionu
OH^- i H^+	malen doprinos pri pH ≈ 8

Laboratorij: titracija standardnom kiselinom.



ZAPAMTI

Alkalitet nije isto što i DIC; opisuje kapacitet neutralizacije kiseline.

K_{sp} i IAP: hoće li se kalcit otapati ili taložiti?



$K_{sp} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ produkt topljivosti

Za kalcit pri 25 °C: $K_{sp} \approx 3,3 \times 10^{-9}$ ($pK_{sp} \approx 8,48$)



K_{sp} i IAP: hoće li se kalcit otapati ili taložiti?



$K_{sp} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ produkt topljivosti

Za kalcit pri 25 °C: $K_{sp} \approx 3,3 \times 10^{-9}$ ($pK_{sp} \approx 8,48$)

Produkt topljivosti K_{sp} - određuje se eksperimentalno ili iz termodinamičkih podataka.

Ravnoteže karbonatnih minerala (25 °C)

Mineral	Formula	$-\log K_{sp}$
Kalcit	CaCO_3	8,48
Aragonit	CaCO_3	8,34
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	17,09
Siderit	FeCO_3	10,89

K_{sp} i IAP: hoće li se kalcit otapati ili taložiti?



$K_{sp} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ **produkt topljivosti**

$\text{IAP} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ **produkt aktiviteta iona**

IAP računamo iz stvarnog kemijskog sastava vode koju analiziramo

Jednostavni račun iz izmjerenih koncentracija:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,20 \text{ mmol/L} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0091 \text{ mmol/L} = 9,1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{IAP} \approx (2,0 \times 10^{-4})(9,1 \times 10^{-6}) = 1,82 \times 10^{-9}$$

$$K_{sp} \approx 3,3 \times 10^{-9}$$

Usporedba	Tumačenje
$\text{IAP} < K_{sp}$	nezasićena; otapanje moguće
$\text{IAP} = K_{sp}$	ravnoteža s kalcitom
$\text{IAP} > K_{sp}$	prezasićena; taloženje moguće



PITANJE

Zašto se u točnom izrazu koriste aktivnosti, a ne samo koncentracije?

K_{sp} i IAP: hoće li se kalcit otapati ili taložiti?



K_{sp} = $a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ **produkt topljivosti**

IAP = $a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$ **produkt aktiviteta iona**

	K _{sp}	IAP
Što predstavlja?	Ravnotežnu vrijednost	Trenutačnu vrijednost u vodi
Kako ga dobivamo?	Iz termodinamičkih podataka	Iz aktivnosti iona u uzorku
Ovisi o sastavu vode?	Ne izravno	Da
Može li se mijenjati?	S temperaturom i tlakom	S kemijskim sastavom vode

Uspoređivanjem tih vrijednosti određujemo stanje zasićenosti:

IAP < K_{sp} Nezasićena voda – otapanje je moguće

IAP = K_{sp} Ravnoteža

IAP > K_{sp} Prezasićena voda – taloženje je moguće

Indeks zasićenja (SI) i tumačenje

$$SI = \log_{10}(IAP / K_{sp})$$

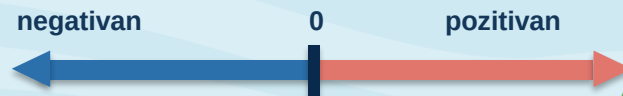
$$SI = \log_{10}(1,82 \times 10^{-9} / 3,3 \times 10^{-9})$$

$$SI \approx -0,26$$

Zaključak: prema pojednostavljenom računu,
voda je nezasićena kalcitom i može ga otapati.



SI	Stanje vode	Mogući proces
SI < 0	nezasićena	otapanje
SI = 0	zasićena	ravnoteža
SI > 0	prezasićena	taloženje



ZAPAMTI

SI opisuje termodinamičku zasićenost, a ne brzinu reakcije (kinetiku).

Aktivnost $\neq$ koncentracija: zašto je to važno?

Iz iona u otopini računamo kemijski učinkovite aktivnosti.

$$a_i = \gamma_i \times (c_i / c^\circ)$$

γ_i = koeficijent aktivnosti;
ovisi o ionskoj jakosti, naboju i temperaturi.

POJEDNOSTAVLJEN PRIMJER

Ako su $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 0,80$:
 $\text{IAP} = 0,64 \times \text{IAP iz koncentracija}$.

$$\text{SI} \approx \log_{10}(0,64 \times 1,82 \cdot 10^{-9} / 3,3 \cdot 10^{-9}) \approx -0,45$$

VAŽNO

$\gamma = 0,80$ je zadana vrijednost, a ne univerzalna vrijednost.

K_{sp} i IAP računaju se jednako – ali nisu isto

Zašto jedan izraz predstavlja konstantu, a drugi stvarno stanje uzorka?



K_{sp} : RAVNOTEŽA

Produkt aktivnosti slobodnih iona pri ravnoteži s određenim mineralom i uvjetima T, p.

IAP: TRENUTAČNO STANJE

Produkt aktivnosti slobodnih iona iz stvarnog kemijskog sastava analizirane vode.

PRIMJER $SI = \log_{10}(IAP/K_{sp})$: predznak određuje stupanj zasićenosti.

01 Karbonatni sustav u prirodi

02 CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta

03 Otapanje karbonata i otvoreni/zatvoreni sustavi

04 Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

05 Primjena: tvrdoća, taloženje i agresivnost vode



Zašto CO₂ omogućuje otapanje vapnenca?

CO₂ povećava sposobnost vode da otapa kalcit.

Otapanjem kalcita u vodi rastu koncentracije kalcija i hidrogenkarbonata.

Osnovna reakcija otapanja kalcita u prisutnosti CO₂:



Više raspoloživog CO₂ može omogućiti otapanje veće količine kalcita!

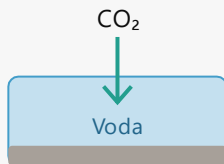


PITANJE Zašto voda u stalnom kontaktu s CO₂ iz tla može otopiti više kalcita?

Otvoreni i zatvoreni sustav

Otvoreni sustav

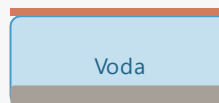
Kontinuirana izmjena CO_2 s plinskom fazom; pCO_2 se održava približno konstantnim.



Zatvoreni sustav

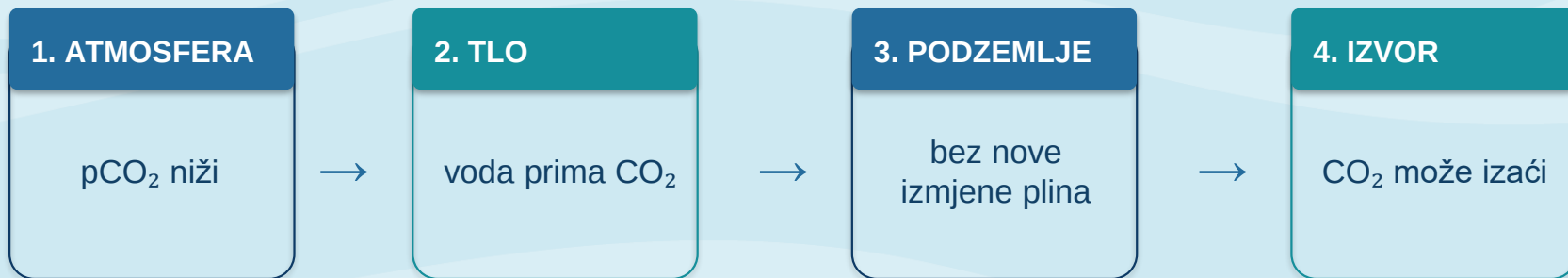
Nema daljnje izmjene CO_2 s plinskom fazom; raspoloživa količina ugljika je ograničena.

Nema izmjene CO_2



Otvoreni i zatvoreni sustav u kršu

Slijed promjena od infiltracije do izvora, uz jednostavne idealizacije.



PITANJE

Na kojem dijelu puta izmjena CO₂ s plinskom fazom može biti ograničena?

Otapanje kalcita u otvorenom sustavu

U otvorenom sustavu CO_2 se kontinuirano nadoknađuje iz plinske faze.



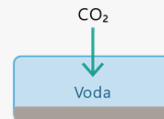
Ako su Ca^{2+} i HCO_3^- dominantni ioni nastali otapanjem kalcita:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$$

Veći pCO_2 omogućuje veću ravnotežnu koncentraciju otopljenog kalcija!

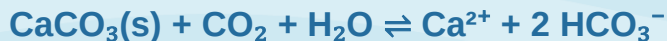
Otvoreni sustav

Kontinuirana izmjena CO_2 s plinskom fazom; pCO_2 se održava približno konstantnim.



Zašto $p\text{CO}_2$ utječe na otapanje kalcita?

Idealizirani otvoreni sustav pri 25 °C i pretežito HCO_3^- .



$$[\text{Ca}^{2+}] \propto (p\text{CO}_2)^{1/3}$$

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p\text{CO}_2} = K$$

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$$

AKO $p\text{CO}_2$ PORASTE 25 PUTA...

ravnotežna $[\text{Ca}^{2+}]$ poraste oko $25^{1/3} \approx 2,9$ puta — u idealnom modelu.

OPREZ

Približan odnos; za realnu vodu trebaju aktivnosti i ostali ravnotežni uvjeti.

Otapanje kalcita u zatvorenom sustavu

U zatvorenom sustavu nema kontinuirane nadoknade CO_2 .

Tijekom otapanja kalcita mijenjaju se koncentracije otopljenih karbonatnih vrsta i pH.

Otapanje je ograničeno početnom količinom anorganskog ugljika, uvjetima ravnoteže i raspoloživim kalcitom.

Zatvoreni sustav

Nema daljnje izmjene CO_2 s plinskom fazom; raspoloživa količina ugljika je ograničena.

Nema izmjene CO_2

Voda



ZAPAMTI Ista voda može otopiti različite količine kalcita ovisno o mogućnosti izmjene CO_2 .

Zatvoren prema CO₂ ne znači da je DIC konstantan!

Mineralni karbonat može dodati ugljik otopini i bez dovoda plina.

POČETAK

DIC₀ = 1,00 mmol/L

Nema daljnje izmjene CO₂(g).

OTAPA SE KALCIT

$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = +0,40 \text{ mmol/L}$

$\Delta\text{DIC} = +0,40 \text{ mmol/L}$

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

$$\text{DIC}_{\text{novo}} = 1,00 + 0,40 = 1,40 \text{ mmol/L}$$

ZAPAMTI

Ugljik iz kalcita ulazi u DIC; sustav je zatvoren prema plinu, ne prema mineralu.

01 Karbonatni sustav u prirodi

02 CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta

03 Otapanje karbonata i otvoreni/zatvoreni sustavi

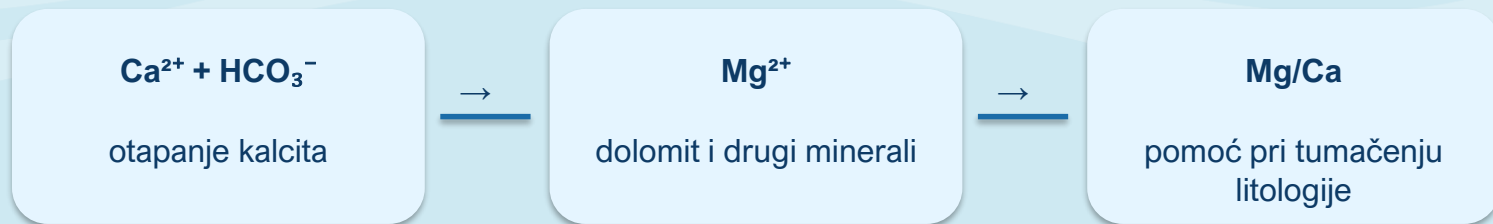
04 Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

05 Primjena: tvrdoća, taloženje i agresivnost vode



Što nam Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- govore o vodi?

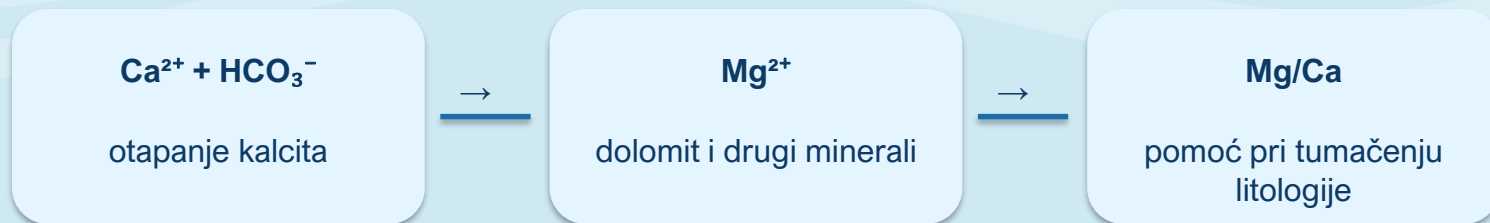
Kemijski sastav vode odražava interakciju vode i stijena.



POJAM Litologija je mineralni i stijenski sastav vodonosnika.

Što nam Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- govore o vodi?

Kemijski sastav vode odražava interakciju vode i stijena.



Mineral	Kemijska formula	Ioni pri otapanju
Kalcit	CaCO_3	Ca^{2+} , CO_3^{2-}
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-}



PITANJE Zašto omjer Mg/Ca nije uvijek jednak teorijskom omjeru?

Mg/Ca: što nam govori o stijeni kroz koju voda teče?

Primjeri molarnih omjera: **Plitvička jezera**.

CRNA RIJEKA

$\text{Mg} : \text{Ca} \approx 1 : 3,7$
 $\text{Mg}/\text{Ca} \approx 0,27$

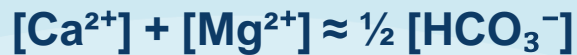
BIJELA RIJEKA

$\text{Mg} : \text{Ca} \approx 1 : 2,0$
 $\text{Mg}/\text{Ca} \approx 0,50$

PITANJE

Koji uzorak može ukazivati na veći doprinos dolomita? Zašto nije dokaz?

Kako prepoznati otapanje karbonata?



Idealizirani stehiometrijski odnos vrijedi kada su kalcit i dolomit glavni izvori navedenih iona. Koncentracije su u mol/L.



ZAPAMTI Stehiometrijski odnos vrijedi samo uz navedene pretpostavke.

Stehiometrijski test: potječu li ioni od karbonata?

Idealizirani model otapanja kalcita i dolomita u prisutnosti CO_2 .



PRIMJER UZORKA

$\text{Ca}^{2+} = 1,50 \text{ mmol/L}$

$\text{Mg}^{2+} = 0,50 \text{ mmol/L}$

$\text{HCO}_3^- = 3,80 \text{ mmol/L}$

TEST

$(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3$
 $= 2,00 / 3,80 = 0,526$
Blizu teorijskog 0,50.

OPREZ

Podudaranje ne dokazuje jedinstveni izvor; provjeri i ostale ione.

Vapnenac ili dolomit?

UZORAK A: izvor iz vapnenca

$\text{Ca}^{2+} = 1,20 \text{ mmol/L}$

$\text{Mg}^{2+} = 0,20 \text{ mmol/L}$

$\text{Mg/Ca} = 0,17$

UZORAK B: izvor iz dolomita?

$\text{Ca}^{2+} = 0,90 \text{ mmol/L}$

$\text{Mg}^{2+} = 0,75 \text{ mmol/L}$

$\text{Mg/Ca} = 0,83$

PITANJE

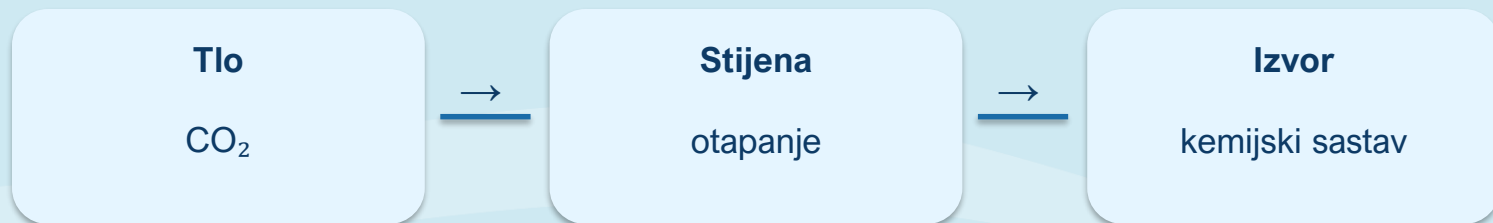
Koja voda pokazuje veći mogući doprinos dolomita? Je li to dokaz?

Put vode kroz vodonosnik

Kemijski sastav vode mijenja se tijekom infiltracije i protjecanja.

CO₂ iz tla pogoduje otapanju karbonata.

Vrijeme kontakta i miješanje voda mijenjaju sastav.

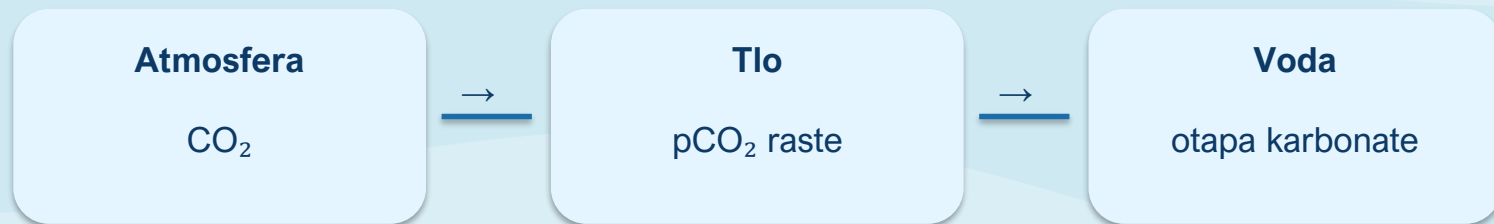


POJAM Vodonosnik je geološka sredina koja može pohranjivati i provoditi podzemnu vodu.

Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

Na putu od atmosfere do izvora mogu se mijenjati pH, DIC, alkalitet i koncentracije iona.

Promotri gdje voda prima CO_2 , a gdje otapa stijenu.

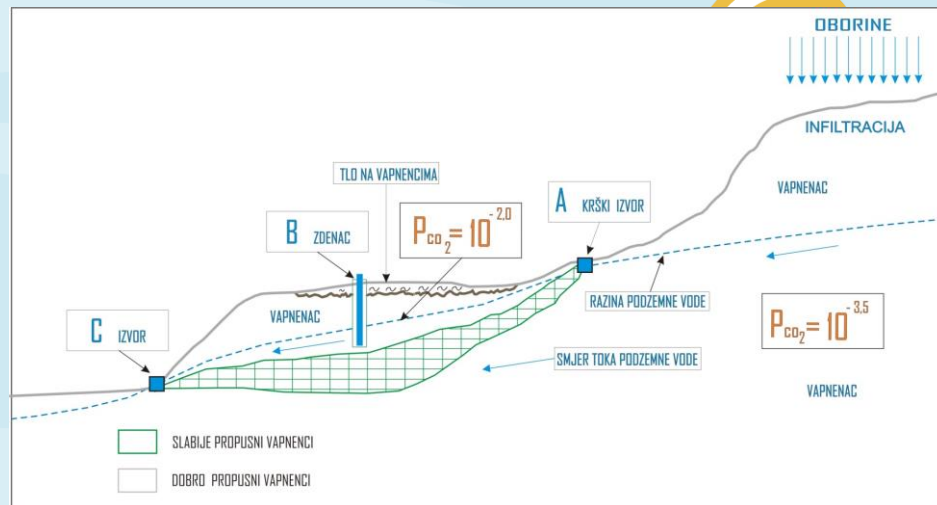


PITANJE U kojem dijelu puta voda može primiti najviše CO_2 ?

Primjer: miješanje dviju voda

	izvor A	zdenac B	izvor C
Vapnenački vodonosnik	bez pokrova tla - golet	prekriven tlom i Q_{de}	A:B=1:1

Ion	Voda A	Voda B	Smjesa 1:1
Ca^{2+}	0,32	1,00	0,660
Mg^{2+}	0,08	0,25	0,165
HCO_3^-	1,31	4,00	2,655
DIC	1,33	4,55	2,940
pH			



Koncentracije u mmol/L; pH se ne računa aritmetičkom sredinom.



ZAPAMTI pH je logaritamski; pH smjese ovisi i o alkalitetu, DIC-u i novim ravnotežama.

Rješenje: zašto pH smjese nije srednja vrijednost?

Primjer jednakih volumena voda A i B iz prikaza prethodnog slajda.

PRVO BILANCIRAMO

$$\text{DIC} = (1,33 + 4,55)/2 = 2,94 \text{ mmol/L}$$

$$\text{HCO}_3^- \approx (1,31 + 4,00)/2 = 2,655 \text{ mmol/L}$$

ZATIM PROCJENJUJEMO pH

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx 2,94 - 2,655 = 0,285 \text{ mmol/L}$$

$$\text{pH} \approx 6,35 + \log_{10}(2,655 / 0,285)$$

$$\text{pH} \approx 7,32$$

VAŽNO

Ovo je približan račun bez izmjene CO_2 , taloženja i drugih ravnoteža.

01 Karbonatni sustav u prirodi

02 CO₂ u vodi i raspodjela karbonatnih vrsta

03 Otapanje karbonata i otvoreni/zatvoreni sustavi

04 Karbonatna ravnoteža u prirodnim vodama

05 Primjena: tvrdoća, taloženje i agresivnost vode



Što je tvrdoća vode?

°dH (njem. Grad deutscher Härte) označava njemački stupanj tvrdoće vode.

To je jedinica kojom izražavamo ukupnu tvrdoću vode, koja uglavnom potječe od otopljenih iona kalcija (Ca^{2+}) i magnezija (Mg^{2+}).



1. Što znači 1 °dH?

1 °dH = 10 mg CaO/L

Odnosno:

1 °dH = 17,85 mg CaCO_3 /L (izraženo kao ekvivalent)

1 °dH = 0,178 mmol/L $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

1 °dH = 0,357 meq/L tvrdoće

Važno: CaCO_3 je ovdje način izražavanja tvrdoće, a ne nužno stvarna koncentracija otopljenog kalcijevog karbonata.



POJAM Karbonatna tvrdoća vezana je uz alkalitet, a nekarbonatna je preostali dio ukupne tvrdoće.

Što je tvrdoća vode?

2. Kako se računa?

Ako imamo izmjerene koncentracije kalcija i magnezija u mg/L:

$$^{\circ}\text{dH} = 0,140[\text{Ca}] + 0,231[\text{Mg}]$$

gdje su [Ca] i [Mg] koncentracije u mg/L.

Analizom podzemne vode dobili smo:

$\text{Ca}^{2+} = 80 \text{ mg/L}$

$\text{Mg}^{2+} = 24 \text{ mg/L}$

Računamo:

$$\begin{aligned}^{\circ}\text{dH} &= 0,140 \times 80 + 0,231 \times 24 \\ &= 11,20 + 5,54\end{aligned}$$

$$^{\circ}\text{dH} = \text{cca } 16,7$$



POJAM Karbonatna tvrdoća vezana je uz alkalitet, a nekarbonatna je preostali dio ukupne tvrdoće.

Što je tvrdoća vode?

Pojam	Što označava
Ukupna tvrdoća	Doprinos Ca^{2+} i Mg^{2+}
Karbonatna tvrdoća	Dio tvrdoće povezan s alkalitetom
°dH	$1\text{ °dH} \approx 17,85\text{ mg/L kao CaCO}_3$



POJAM Karbonatna tvrdoća vezana je uz alkalitet, a nekarbonatna je preostali dio ukupne tvrdoće.

Ukupna, karbonatna i nekarbonatna tvrdoća

Račun u ekvivalentnim jedinicama – ne miješati s molarnom koncentracijom!

$$H = 2 \times ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) \text{ u meq/L}$$

PRIMJER

$Ca^{2+} = 1,50 \text{ mmol/L}$

$Mg^{2+} = 0,50 \text{ mmol/L}$

$ALK = 3,00 \text{ meq/L}$

RJEŠENJE

$H_t = 4,00 \text{ meq/L}$

$H_{\text{karb}} = \min(H_t, ALK) = 3,00 \text{ meq/L}$

$H_{\text{nekarb}} = 1,00 \text{ meq/L}$

OPREZ

Vrijedi za uobičajene vode u kojima alkalitet uglavnom potječe od karbonata.

Agresivna voda: otapanje nije isto što i kiselost

Voda može biti blago lužnata, ali još uvijek nezasićena kalcitom.



POJAM

Karbonatna agresivnost: sposobnost vode da otapa karbonatni materijal u danim uvjetima.

KAKO PROVJERAVAMO?

$\text{pH} + \text{Ca}^{2+} + \text{alkalitet/DIC} + \text{T} + \text{aktivnosti} \rightarrow \text{SI}$
kalcita.

$\text{SI} < 0 \rightarrow$ otapanje je moguće.

OPREZ

Agresivnost prema betonu zahtijeva dodatne parametre i odgovarajuće norme.

Kako iz laboratorijskih podataka dobivamo SI?

Koji su podaci potrebni za točniji račun od jednostavnog IAP-a?

NA TERENU

Temperatura, pH, elektroprovodljivost, uvjeti uzorkovanja.

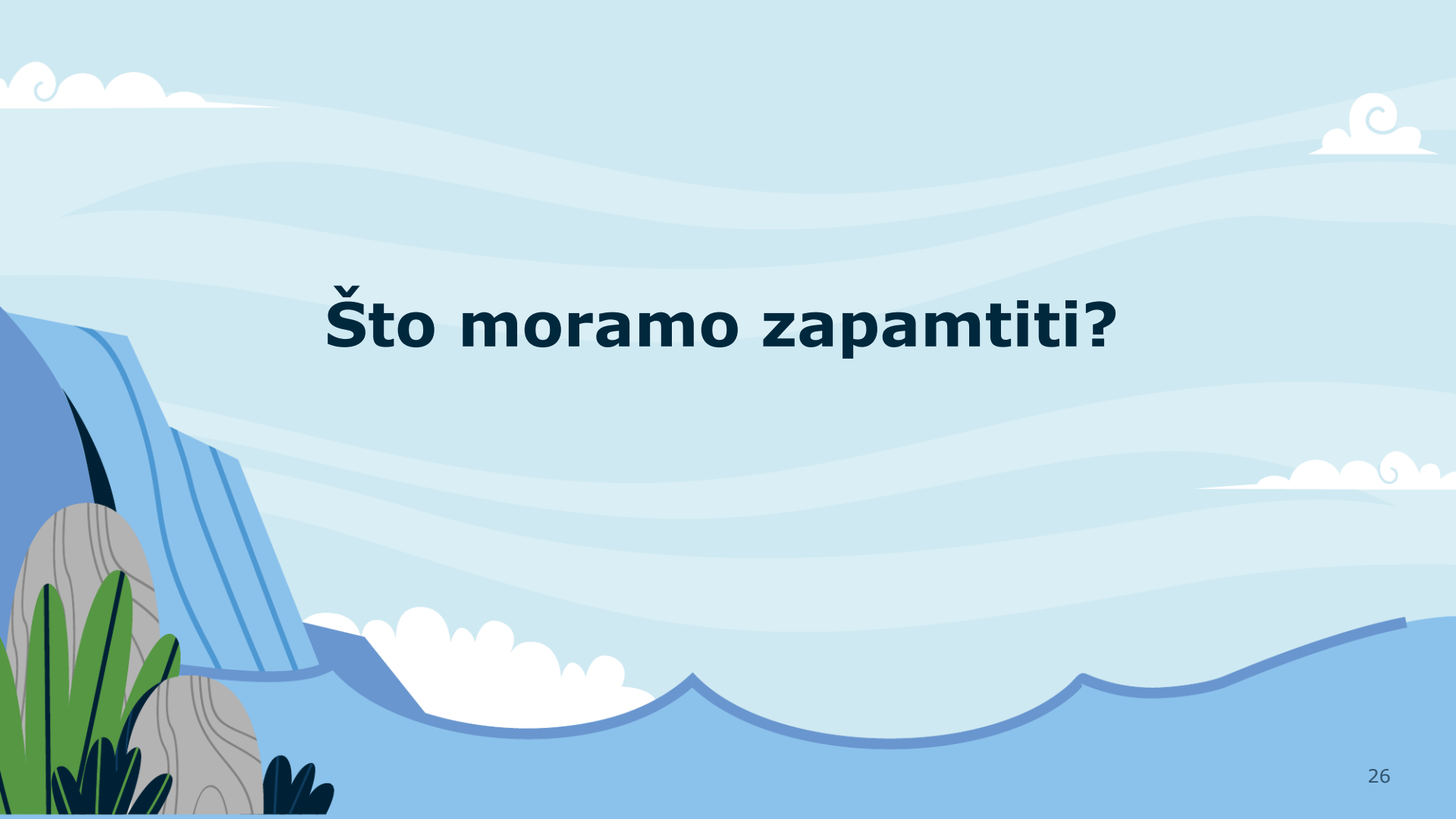
U LABORATORIJU

Ca^{2+} , Mg^{2+} , alkalitet/DIC, glavni anioni i kationi.

Specijacija + aktivnosti → IAP → SI

ALAT

PHREEQC može računati specijaciju i SI iz kemijskog sastava vode.

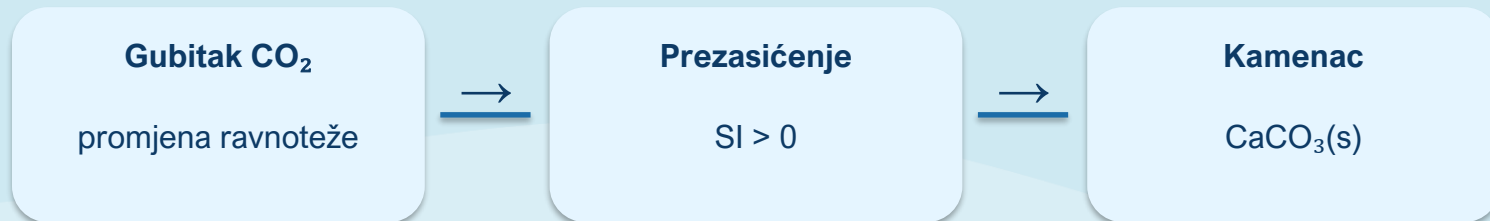
The background is a stylized illustration. On the left, a waterfall flows over a grey rock formation with green plants. The bottom of the image shows blue waves. The sky is light blue with white, stylized clouds. The text is centered in the upper half of the image.

Što moramo zapamtiti?

Zašto nastaje kamenac?



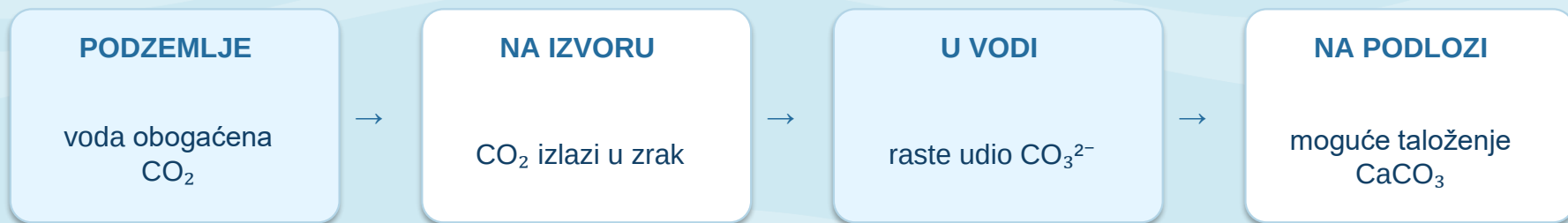
Taloženje kalcita mogu potaknuti gubitak CO_2 , porast pH, promjena temperature i biološki procesi.



POJAM Otplinjavanje = prijelaz otopljenog CO_2 iz vode u plinovitu fazu; može pogodovati taloženju.

Zašto se na izvorima i slapovima taloži sedra?

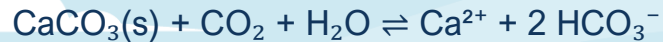
Primjena karbonatne ravnoteže u prirodi.



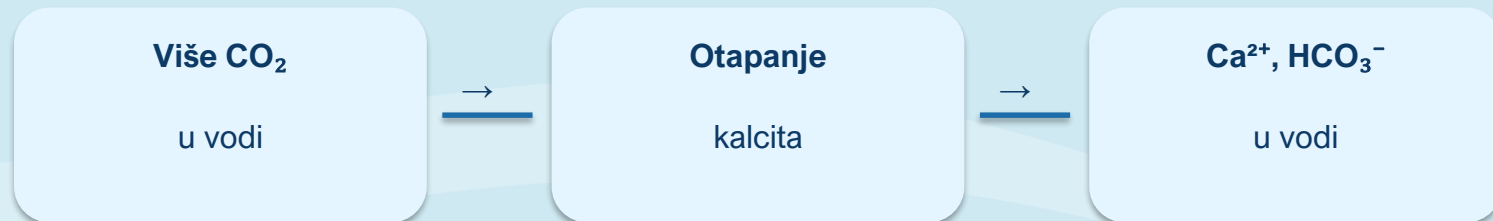
ZAPAMTI

Prezasićenost može pogodovati taloženju; kinetika i biologija također su važni.

Zašto neke vode otapaju karbonate?



Voda nezasićena kalcitom može otapati stijenu. To je važno za nastanak krša i trajnost karbonatnih materijala.



ZAPAMTI Kiselost i nezasićenost kalcitom nisu isto.

DIC, alkalitet i tvrdoća nisu ista veličina

Tri pitanja na koja odgovaraju tri različita podatka.

DIC

Koliko ukupno ima otopljenog anorganskog ugljika?

mmol C/L

ALKALITET

Koliko jake kiseline voda može neutralizirati?

meq/L

TVRDOĆA

Koliko je otopljenih iona Ca^{2+} i Mg^{2+} ?

mmol/L ili °dH

ZAPAMTI

Ista vrijednost pH ne znači isti DIC, alkalitet niti tvrdoću.

Ponovimo: poveži uzrok i posljedicu



1. Povećava se $p\text{CO}_2$ u tlu. Što se događa s otapanjem kalcita?
2. Voda na izvoru gubi CO_2 . Koji proces može započeti?
3. SI kalcita iznosi $-0,8$. Je li voda nezasićena ili prezasićena?



PITANJE Dvije vode imaju pH 7,5, ali različit alkalitet. Hoće li jednako reagirati na dodatak kiseline?

Rješenja: poveži uzrok i posljedicu

Odgovori na tri pitanja i usporedbu voda jednakog pH.



1 + 2

Viši $p\text{CO}_2$ u tlu $\rightarrow$ više $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow$ veća mogućnost otapanja kalcita.

Izlazak CO_2 na izvoru $\rightarrow$ može nastati prezasićenje.

3 + DODATNO

$\text{SI} = -0,8 \rightarrow$ nezasićena voda.

Dvije vode pH 7,5 i različitog alkaliteta nemaju jednak kapacitet za neutralizaciju kiseline.

ZAPAMTI

SI opisuje ravnotežu, alkalitet kapacitet neutralizacije kiseline.

Što moramo zapamtiti?

CO_2 povezuje atmosferu, tlo i karbonatne stijene.

pH određuje raspodjelu karbonatnih vrsta.

Otvoreni i zatvoreni sustav različito reagiraju.

Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- pomažu tumačiti porijeklo vode.

SI pokazuje termodinamičku mogućnost otapanja ili taloženja.



The background is a stylized illustration. On the left, a waterfall flows over a grey rock formation with green plants. The bottom of the image shows blue waves. The sky is light blue with several white, stylized clouds. The word 'VJEŽBE' is centered in the upper half of the image.

VJEŽBE

Vježba 1: karbonatne vrste

Pri 25 °C uzmi $pK_1^* = 6,35$.

Izračunaj omjer $[HCO_3^-]/[H_2CO_3^*]$ za pH 5, 7 i 9.

Pomoć: omjer = $10^{(pH - pK_1^*)}$



ZADATAK Kako se omjer $HCO_3^-/H_2CO_3^*$ mijenja kad pH poraste za jednu jedinicu?

Rješenje 1: raspodjela vrsta

$$\text{pH } 5: 10^{(5 - 6,35)} = 0,045$$

$$\text{pH } 7: 10^{(7 - 6,35)} = 4,47$$

$$\text{pH } 9: 10^{(9 - 6,35)} = 447$$

Za porast pH za jednu jedinicu omjer raste 10 puta.



ZAPAMTI Porast pH za jednu jedinicu povećava taj omjer deset puta.



Vježba 2: otapanje kalcita



Ako je otapanjem kalcita nastalo 1,2 mmol/L Ca^{2+} , koliko je mmol/L HCO_3^- nastalo?

Pretpostavi da nema drugih izvora iona.



ZADATAK Koristi stehiometrijske koeficijente reakcije.

Rješenje 2: otapanje kalcita

Za 1 mol nastalog Ca^{2+} nastaju 2 mola HCO_3^- .

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 \times 1,2 = 2,4 \text{ mmol/L.}$$

Ovo je stehiometrijski proračun, ne potpuna specijacija prirodne vode.



ZAPAMTI Razlikuj stehiometriju reakcije i stvarno stanje ravnoteže.

Vježba 3: miješanje voda

Jednaki volumeni voda A i B:

Ca^{2+} : 0,32 i 1,00 mmol/L

Mg^{2+} : 0,08 i 0,25 mmol/L

DIC: 1,33 i 4,55 mmol/L

Izračunaj koncentracije u smjesi.



ZADATAK Koje se veličine pri miješanju voda mogu bilancirati linearno?

Rješenje 3: miješanje voda

Ion	Račun	Smjesa (mmol/L)
Ca^{2+}	$(0,32 + 1,00)/2$	0,660
Mg^{2+}	$(0,08 + 0,25)/2$	0,165
HCO_3^-	$(1,31 + 4,00)/2$	2,655



ZAPAMTI Koncentracije se mogu bilancirati; pH nije aditivna veličina.

Vježba 4: tvrdoća vode

Voda sadrži 1,50 mmol/L Ca^{2+} i 0,50 mmol/L Mg^{2+} .

Izračunaj ukupnu tvrdoću u mmol/L iona i °dH.

Koristi: $1\text{ °dH} \approx 0,1783\text{ mmol/L}$ zbroja $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.



ZADATAK Razlikuj molarnu i ekvivalentnu koncentraciju.

Rješenje 4: tvrdoća vode

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 2,00 \text{ mmol/L}$$

Ukupna tvrdoća $\approx 11,2 \text{ °dH}$

$(2,00 \text{ mmol/L} \div 0,178 \text{ mmol/L po °dH})$



ZAPAMTI Uvijek navedi jedinicu i način izražavanja tvrdoće.

Vježba 5: indeks zasićenja

Za vodu je $IAP/K_{sp} = 0,10$.

Izračunaj SI kalcita.

Odredi je li voda nezasićena ili prezasićena.



ZADATAK Izračunaj $SI = \log_{10}(IAP/K_{sp})$ i protumači predznak.

Rješenje 5: indeks zasićenja

$$IAP/K_{sp} = 0,10$$

zadani omjer



$$SI = -1,0$$

$$\log_{10}(0,10)$$



Nezasićena

otapanje je moguće



ZAPAMTI SI govori o termodinamičkom stanju, ne o brzini reakcije.

Vježba 6: alkalitet iz titracije

Račun s volumenom uzorka, jakom kiselinom i ekvivalentima.

ZADATAK

Voda: $V = 100,0 \text{ mL}$

HCl: $c = 0,0100 \text{ mol/L}$

Utrošeno: $V(\text{HCl}) = 18,0 \text{ mL}$

IZRAČUNAJ Alkalitet u meq/L i u mg/L izraženo kao CaCO_3 .

Rješenje 6: alkalitet iz titracije

Svaki mol HCl donosi jedan mol H^+ – jedan ekvivalent.

$$n(\text{H}^+) = 0,0100 \times 0,0180 = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{ALK} = 0,180 \text{ meq} / 0,100 \text{ L} = 1,80 \text{ meq/L}$$

$$1,80 \times 50,04 = 90,1 \text{ mg/L kao CaCO}_3$$

ZAPAMTI

mg/L kao CaCO_3 jedinica je izražavanja ekvivalenata, nije nužno stvarni CaCO_3 .

Vježba 7: vrste tvrdoće

Iste molarne koncentracije Ca i Mg, poznat alkalitet.

POZNATO

$$\text{Ca}^{2+} = 1,50 \text{ mmol/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0,50 \text{ mmol/L}$$

$$\text{ALK} = 3,00 \text{ meq/L}$$

IZRAČUNAJ Ukupnu, karbonatnu i nekarbonatnu tvrdoću u meq/L i °dH.

Rješenje 7: vrste tvrdoće

Prvo ekvivalenti, zatim stupnjevi tvrdoće.

POZNATO

$$\text{Ca}^{2+} = 1,50 \text{ mmol/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0,50 \text{ mmol/L}$$

$$\text{ALK} = 3,00 \text{ meq/L}$$

TVRDOĆA U meq/L

$$\text{Ukupna: } 2(1,50 + 0,50) = 4,00$$

$$\text{Karbonatna: } \min(4,00; 3,00) = 3,00$$

$$\text{Nekarbonatna: } 4,00 - 3,00 = 1,00$$

Ukupna 11,2 °dH | karbonatna 8,4 °dH | nekarbonatna 2,8 °dH

ZAPAMTI

1 °dH $\approx$ 0,1783 mmol/L $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \approx$ 0,3566 meq/L.

Vježba 8: pH nakon miješanja dviju voda

Riješi uz dogovorene pojednostavnjene uvjete.

POZNATO (NAKON MIJEŠANJA)

$\text{DIC} = 2,940 \text{ mmol/L}$

$\text{HCO}_3^- \approx 2,655 \text{ mmol/L}$

$\text{pK}_1^* = 6,35$

IZRAČUNAJ Procijeni pH ako CO_3^{2-} zanemarimo i nema izmjene CO_2 s atmosferom.

Rješenje 8: procjena pH smjese

Koristimo Henderson–Hasselbalchovu jednadžbu za karbonatni par.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx 2,940 - 2,655 = 0,285 \text{ mmol/L}$$

$$\text{pH} \approx 6,35 + \log_{10}(2,655 / 0,285)$$

$$\text{pH} \approx 7,32 \text{ (približno!)}$$

OPREZ

Pri stvarnom miješanju treba računati nove ravnoteže, a ne srednju vrijednost pH.

Vježba 9: koncentracije i aktivnosti

Kako promjena koeficijenata aktivnosti utječe na SI?

ZADANO

IAP iz koncentracija = $1,82 \times 10^{-9}$

K_{sp} kalcita = $3,30 \times 10^{-9}$

$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 0,80$

IZRAČUNAJ IAP iz aktivnosti i SI. Usporedi s izvornih $-0,26$.

Rješenje 9: indeks zasićenja uz aktivnosti

Produkt dvaju koeficijenata aktivnosti smanjuje IAP.

$$IAP = 1,82 \cdot 10^{-9} \times 0,80 \times 0,80 = 1,16 \cdot 10^{-9}$$

$$SI = \log_{10}(1,16 / 3,30) \approx -0,45$$

ZAKLJUČAK

Voda je i dalje nezasićena kalcitom. Točan SI zahtijeva specijaciju i stvarne γ_i .

ZAPAMTI

Račun iz koncentracija može odstupati od računa s aktivnostima.

Provjeri pretpostavke prije donošenja zaključka

Što sve ograničava prikazane jednostavne modele?

ŠTO JE POJEDNOSTAVLJENO?

- Aktivnosti $\approx$ koncentracije
- pH i konstante za 25 °C
- Bez kompleksa i drugih proton-aktivnih vrsta

ŠTO JE POTREBNO ZA UZORAK?

- Temperatura, pH, alkalitet ili DIC
- Glavni ioni i ionska jakost
- Specijacija i provjera ionske balance

IZVORI

HGKEM (2018); Plummer & Busenberg (1982); USGS PHREEQC 3; USGS alkalitet.