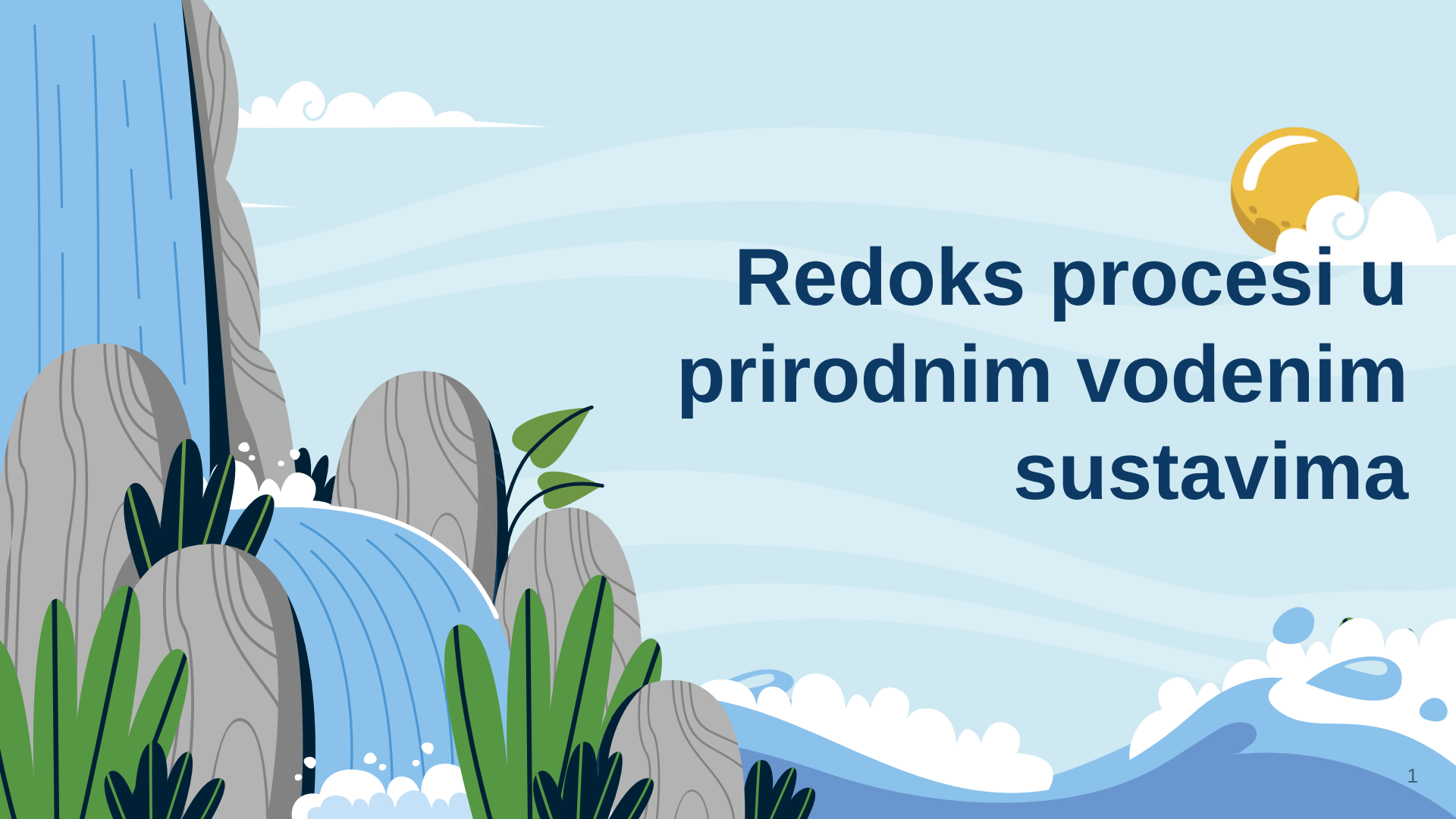




Redoks procesi u prirodnim vodenim sustavima

Redoks procesi u prirodnim vodonosnim sustavima

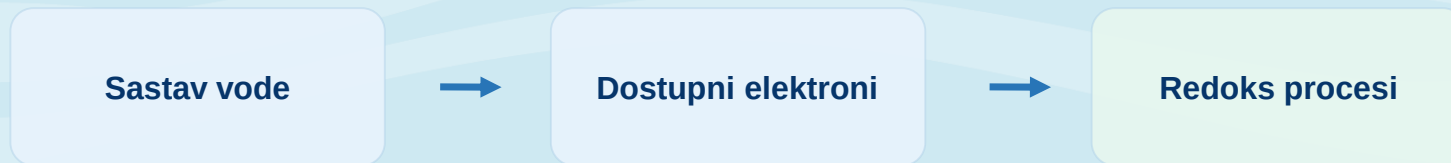
HIDROGEOKEMIJA I ZAŠTITA PODZEMNIH VODA

Kako prijenos elektrona mijenja sastav podzemne vode



Zašto se u jednom vodonosniku taloži željezo, a u drugome pojavljuju otopljeni Fe, Mn ili arsen?

Veza s dosadašnjim predavanjima



Karbonatna ravnoteža tumači otapanje i taloženje, a redoks reakcije objašnjavaju promjene oksidacijskih stanja te mobilnost iona.



PITANJE

Što se može promijeniti u vodi kada nestane otopljenog kisika?

Što ćemo naučiti?

- Prepoznati oksidaciju, redukciju, oksidans i reducens.
- Povezati Eh i pH s redoks reakcijama u prirodnim vodama.
- Primijeniti jednostavan oblik Nernstove jednadžbe.
- Protumačiti redoks-zonalnost i promjene Fe, Mn, N i S u vodi.
- Objasniti primjere denitrifikacije, piritita, arsena i eutrofikacije.



ZAPAMTI

Redoks stanje zaključujemo iz više pokazatelja, a ne iz jednog broja.

Zašto su redoks reakcije važne?

- Određuju u kojem je oksidacijskom stanju pojedini element.
- Kontroliraju otapanje i taloženje minerala.
- Mogu povećati ili smanjiti mobilnost Fe, Mn i elemenata u tragovima.
- Povezane su s razgradnjom organske tvari i mikrobiološkim procesima.



POJAM

Redoks procesi su reakcije s prijenosom elektrona između sudionika.

Oksidacija i redukcija: tko daje elektron?

I. TEMELJI REDOKS PROCESA

OKSIDACIJA

Tvar gubi elektron(e).

Oksidacijski broj joj raste.

REDUKCIJA

Tvar prima elektron(e).

Oksidacijski broj joj pada.



ZAPAMTI

Oksidacija i redukcija uvijek se odvijaju zajedno.

Što su oksidans i reducens?

I. TEMELJI REDOKS PROCESA

Uloga	Što radi?	Što se s njim događa?
Oksidans	Prima elektrone	Reducira se
Reducens	Predaje elektrone	Oksidira se



PITANJE

Zašto se oksidans tijekom redoks reakcije sam reducira?

Redoks par: dva oblika istog sustava

I. TEMELJI REDOKS PROCESA



oksidirani oblik + e^{-} $\rightleftharpoons$ reducirani oblik

Jednadžbu standardnog elektrodnog potencijala zapisujemo za smjer redukcije.



POJAM

Redoks par: oksidirani i reducirani oblik povezan prijenosom elektrona.

Kako nastaju redukcijski uvjeti?

I. TEMELJI REDOKS PROCESA



Kada je O_2 potrošen, mikroorganizmi mogu koristiti druge raspoložive akceptore elektrona.



ZAPAMTI

Redoks uvjeti ovise i o dostupnosti organske tvari i o dovodu oksidansa.

Što je redoks potencijal Eh?

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA

Eh opisuje elektrokemijski potencijal redoks sustava u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

Viši Eh	Niži Eh
Uvjeti koji više pogoduju oksidiranim oblicima	Uvjeti koji više pogoduju reduciranim oblicima



POJAM

Eh se najčešće izražava u voltima (V) ili milivoltima (mV).

Standardni potencijal E°

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA

- E° opisuje odabrani redoks par pri standardno definiranim uvjetima.
- Standardno stanje uključuje aktivnosti otopljenih vrsta jednake 1.
- Temperatura je obično 25 °C kada nije drukčije navedeno.
- Referentni potencijal standardne vodikove elektrode iznosi 0 V.



ZAPAMTI

E° nije isto što i izmjereni Eh prirodne vode.

Standardna vodikova elektroda (SHE)

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA



$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$$

Potencijali ostalih redoks parova iskazuju se u odnosu na ovaj referentni sustav.



POJAM

Referentna elektroda omogućuje usporedbu elektrodnih potencijala.

Nernstova jednađba: što mijenja E_h ?

II. E_h I NERNSTOVA JEDNAĐBA

$$E = E^\circ + (RT / nF) \ln(a_{\text{ox}} / a_{\text{red}})$$

$$E = E^\circ + (0,05916 / n) \log_{10}(a_{\text{ox}} / a_{\text{red}})$$

Za 25 °C i jednostavan par: $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$



POJAM

R: plinska konstanta • F: Faradayeva konstanta • n: broj elektrona.

Kako pH utječe na redoks potencijal?

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA



$$E = E^\circ + (0,05916/n) \log(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) - (0,05916m/n) \text{ pH}$$

Ako reakcija troši H^+ , povećanje pH pri jednakim ostalim aktivnostima smanjuje E.



ZAPAMTI

Predznak uz član s pH je negativan kada su H^+ reaktanti redukcije.

Primjer Nernstova računa: $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA

Za idealizirani homogeni redoks par pri 25 °C:



Pretpostavimo $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 0,010$

$$E = 0,77 + 0,05916 \cdot \log(0,010) \approx 0,652 \text{ V}$$



PITANJE

Što se dogodi s E ako se poveća udio Fe^{3+} ?

Zašto primjer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nije cijela priča?

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA

- Fe^{3+} snažno hidrolizira i često sudjeluje u taloženju Fe(III)-oksihidroksida.
- Pri približno neutralnom pH koncentracija slobodnog Fe^{3+} može biti vrlo mala.
- Redoks stanje u prirodnoj vodi često uključuje više parova, minerala i mikroorganizama.
- Jednostavan Nernstov račun tada nije dovoljan za potpun opis vode.



ZAPAMTI

Eh prirodne vode ne mora biti potencijal jednog jedinstvenog para.

Nitrati, amonij i Eh: utjecaj pH

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA



Pojednostavljen ravnotežni izraz (25 °C):

$$E = E^\circ + (0,05916/8) \log(a\text{NO}_3^-/a\text{NH}_4^+) - (10 \cdot 0,05916/8) \text{pH}$$

Pri jednakim aktivnostima NO_3^- i NH_4^+ , veći pH znači niži ravnotežni E.

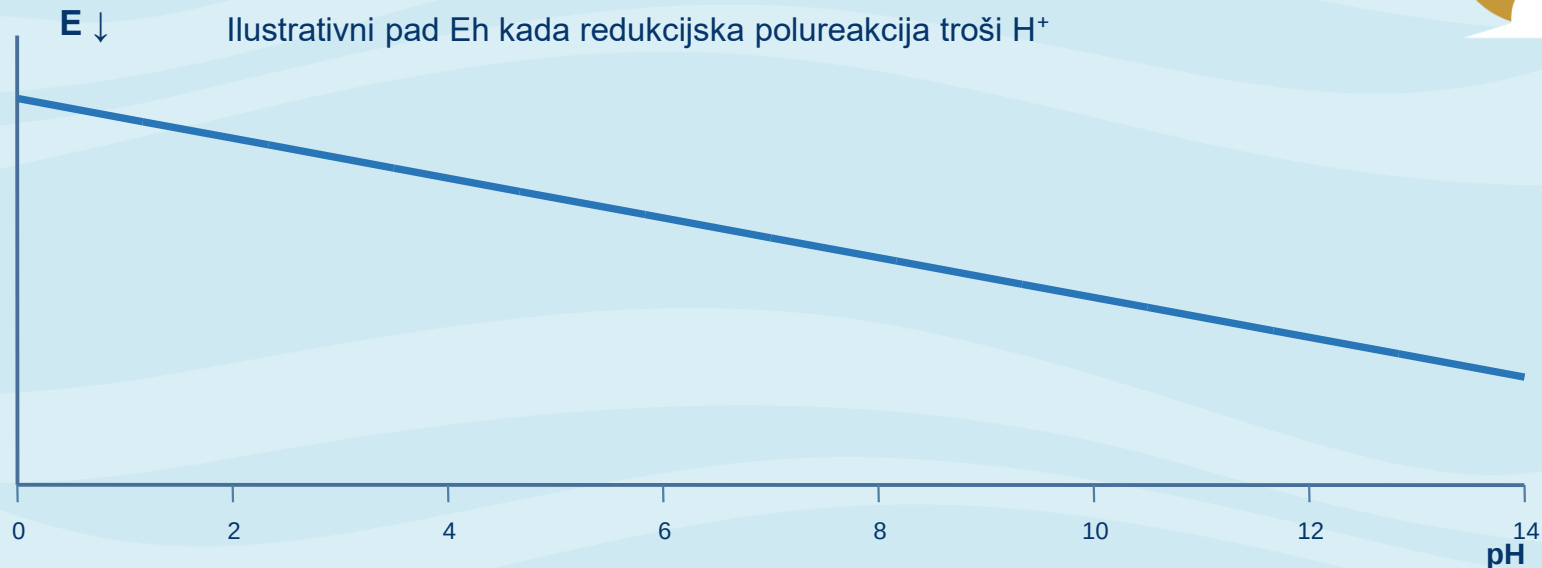


POJAM

Ovo je termodinamički par; denitrifikacija do N_2 drugačiji je proces.

Shema: što čini rast pH pri fiksnim aktivnostima?

II. EH I NERNSTOVA JEDNADŽBA



ZAPAMTI

Nagib pravca ovisi o omjeru broja H^+ i prenesenih elektrona (m/n).

Granice stabilnosti vode na Eh–pH dijagramu

III. REDOKS UVJETI PRIRODNIH VODA



Gornja granica ($\text{pO}_2 \approx 0,21 \text{ bar}$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$): $E \approx 1,22 - 0,059 \text{ pH}$



Donja granica ($\text{pH}_2 = 1 \text{ bar}$): $E \approx -0,059 \text{ pH}$

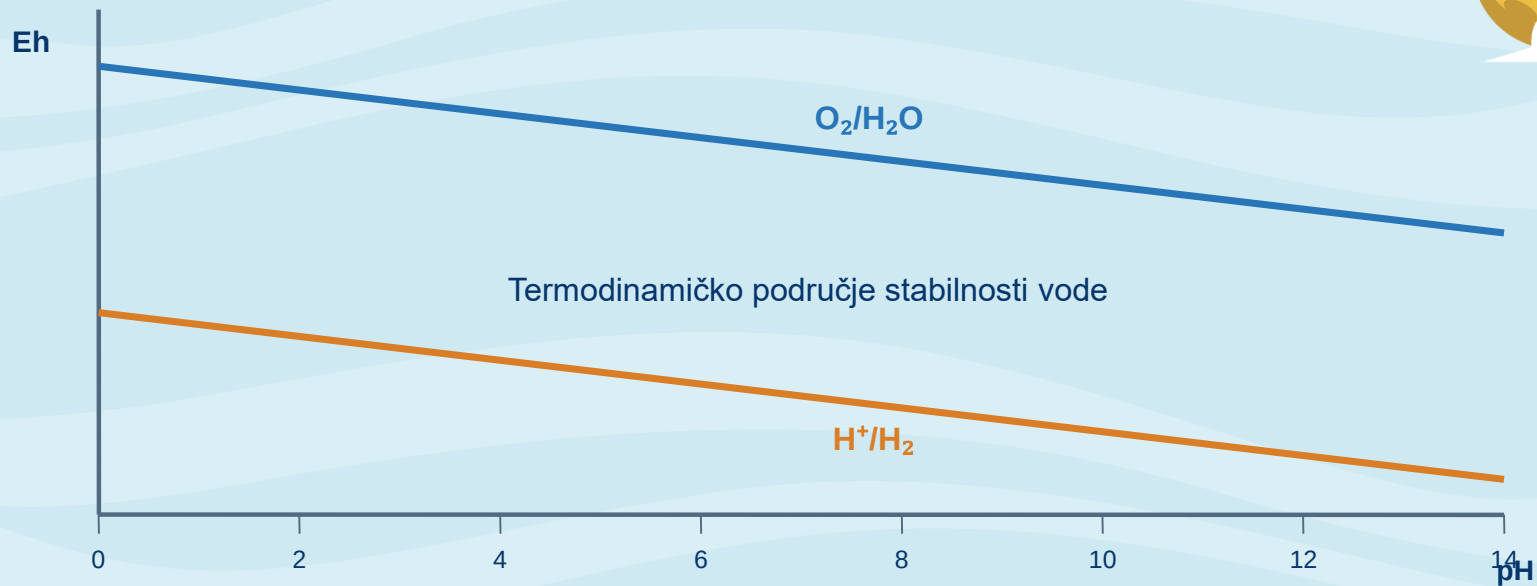


ZAPAMTI

Granice su termodinamičke, ne raspon obveznih izmjerenih Eh vrijednosti.

Eh–pH dijagram: prikaz granica vode

III. REDOKS UVJETI PRIRODNIH VODA



POJAM

Eh–pH prikaz pokazuje ovisnost termodinamičke stabilnosti o pH i potencijalu.

Tko prihvaća elektrone kad nestane O_2 ?

III. REDOKS UVJETI PRIRODNIH VODA

O_2	aerobna respiracija
NO_3^-	denitrifikacija
$Mn(IV)$	redukcija Mn-oksida
$Fe(III)$	redukcija Fe-oksihidroksida
SO_4^{2-}	sulfatna redukcija
CO_2	metanogeneza

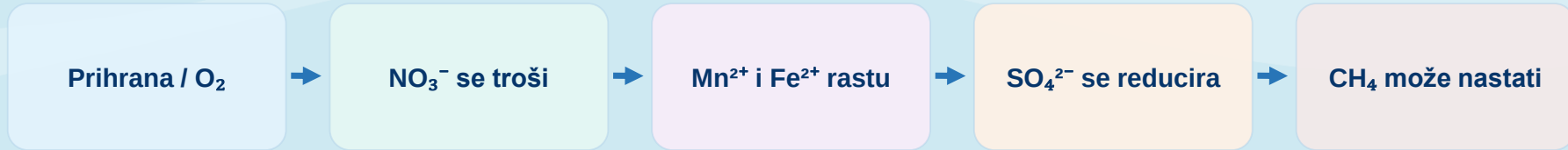


ZAPAMTI

Redoslijed je tipičan, ali se u prirodi zone mogu preklapati.

Kako nastaje redoks-zonalnost u vodonosniku?

III. REDOKS UVJETI PRIRODNIH VODA



Schema protjecanja od oksidacijskih prema redukcijskim uvjetima; položaj pojedine zone ovisi o lokaciji.



PITANJE

Zašto je kisik često prisutan blizu prihrane, ali ne i dublje u vodonosniku?

Kako redoks stanje procjenjujemo iz mjerenja?

III. REDOKS UVJETI PRIRODNIH VODA

Pokazatelj	Što nam može sugerirati?
Otopljeni O_2	oksidacijske uvjete
NO_3^-	mogući nitrat-reducirajući procesi kada pada
Mn^{2+} , Fe^{2+}	moguću redukciju oksida Mn i Fe
SO_4^{2-} , sulfidi, CH_4	napredne redukcijske procese



ZAPAMTI

Sam izmjereni Eh nije dovoljno pouzdan za određivanje svih dominantnih procesa.

Denitrifikacija: što se zbiva s nitratima?

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE

Mikroorganizmi mogu koristiti NO_3^- kao akceptor elektrona kada O_2 postane ograničen.



Konačni produkt potpune denitrifikacije je plinoviti dušik (N_2).



POJAM

Denitrifikacija: mikrobiološka redukcija nitrata do plinovitih oblika dušika.

Denitrifikacija organskom tvari

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE



Organska tvar je donor elektrona, a nitrat akceptor elektrona.

ORGANSKI UGLJIK

Oksidira se; predaje elektrone.

NITRAT

Reducira se; nastaje N_2 .



PITANJE

Zašto denitrifikacija može smanjiti koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi?

Denitrifikacija oksidacijom pirita

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE



Pirit je izvor elektrona: oksidira se sulfidni sumpor.

Možemo opaziti	Moguće objašnjenje
smanjenje NO_3^-	redukcija nitrata
povećanje SO_4^{2-}	oksidacija sulfidnog sumpora

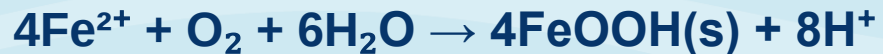


ZAPAMTI

Nitrati se mogu reducirati i bez organskog ugljika kao donora.

Zašto željezo boji vodu i taloge?

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE



U REDUKCIJSKOJ VODI

Fe^{2+} može ostati otopljen.

NAKON PROZRAČIVANJA

Fe^{2+} se oksidira i može taložiti kao FeOOH .



ZAPAMTI

Promjena kontakta s kisikom može bitno promijeniti izgled i kemiju uzorka.

Željezo i pH: nije važan samo Eh

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE

Proces	Utjecaj na Fe
Redukcija Fe(III)-oksidhidroksida	moguće oslobađanje Fe^{2+} u vodu
Oksidacija Fe^{2+} uz odgovarajući pH	nastanak Fe(III)-taložnih faza
Povećanje pH	često smanjuje topljivost Fe(III) faza

Zato mineraloška stabilnost ovisi o Eh, pH, kompleksiranju i drugim sastojcima otopine.



POJAM

Hidroliza: reakcija iona s vodom koja može prethoditi nastanku hidroksida.

Što se događa s manganom?

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE



Redukcija Mn(IV)-oksida može povećati koncentraciju otopljenog Mn^{2+} .

Čvrsti Mn(IV) oksid $\rightarrow$ otopljeni Mn^{2+}



PITANJE

Zašto se Mn^{2+} može pojaviti prije povišenih koncentracija Fe^{2+} ?

Redoks-reakcija između MnO_2 i Fe^{2+}

IV. VAŽNE REDOKS REAKCIJE



Što se oksidira?	Što se reducira?
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn(IV) u MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$



ZAPAMTI

Istodobno se mijenja oksidacijsko stanje dvaju različitih metala.

Oksidacija pirita i kisele rudničke vode

V. POSLJEDICE REDOKS PROCESA



- Kisik omogućuje oksidaciju sulfidnog sumpora.
- Nastaju sulfati i kiseli produkti.
- Nizak pH može povećati mobilnost nekih metala.



POJAM

Kisela rudnička voda može nastati oksidacijom sulfidnih minerala.

Arsen može postati mobilan u različitim uvjetima

V. POSLJEDICE REDOKS PROCESA

REDUKCIJSKI UVJETI

Reduktivno otapanje Fe(III)-oksidihidroksida može otpustiti adsorbirani As.

OKSIDACIJSKI UVJETI

Oksidacija sulfidnih minerala koji sadržavaju As može osloboditi arsen.

I pH, sorpcija, mineralogija i mikroorganizmi utječu na konačnu koncentraciju arsena.



ZAPAMTI

Ne postoji jedna redoks granica koja sama određuje koncentraciju arsena.

Redoks-zonalnost: primjer istočne Slavonije

V. POSLJEDICE REDOKS PROCESA



PRIMJER: uslojeni vodonosnik u kojem dublji slojevi mogu imati izraženije redukcijske uvjete

Mogući pokazatelj	Tumačenje
povišeni Fe^{2+} i Mn^{2+}	redukcija mineralnih faza željeza i mangana
NH_4^+ , sulfidi, niski O_2	složeniji redukcijski procesi



PITANJE

Što sve treba izmjeriti prije zaključka o redoks stanju sloja?

Eutrofikacija: od viška hranjiva do manjka O₂

V. POSLJEDICE REDOKS PROCESA



Nedostatak otopljenog kisika mijenja redoks procese i može ozbiljno ugroziti vodene organizme.



POJAM

Anoksija: stanje bez dostupnog otopljenog molekularnog kisika.

Odlagalište otpada: redoks uvjeti nizvodno

V. POSLJEDICE REDOKS PROCESA

Odlagalište

smjer protjecanja podzemne vode

- Procjedne vode mogu donositi organsku tvar.
- Razgradnja troši raspoložive akceptore elektrona.
- Nizvodno se mogu razviti reduksijski uvjeti.



PITANJE

Koje redoks pokazatelje biste pratili ispod i nizvodno od odlagališta?

Ponovimo prije računskih vježbi

PONAVLJANJE

Pojam	Što trebamo razumjeti?
Oksidacija / redukcija	gubitak / primitak elektrona
Oksidans / reducens	primatelj / davatelj elektrona
Eh	potencijal vezan uz redoks sustave
Nernst	veza E, aktivnosti, temperature i pH
Redoks-zonalnost	tipična promjena akceptora elektrona



PITANJE

Koji biste proces očekivali nakon potrošnje O_2 i nitrata?

Vježba 1 – tko se oksidira, a tko reducira?

VJEŽBE



1. Odredi oksidacijska stanja Fe i Mn prije i poslije reakcije.
2. Tko je oksidans, a tko reducens?



VJEŽBA

Odredi smjer prijenosa elektrona prije nego pogledaš rješenje.

Rješenje vježbe 1

VJEŽBE – RJEŠENJA

Sudionik	Promjena	Uloga
Fe^{2+}	$+II \rightarrow +III$ (gubi e^-)	reducens
Mn u MnO_2	$+IV \rightarrow +II$ (prima $2e^-$)	oksidans

2Fe^{2+} predaju ukupno 2 elektrona koje prima Mn(IV).



ZAPAMTI

Broj predanih elektrona mora odgovarati broju primljenih.

Vježba 2 – Nernstov račun

VJEŽBE

Za $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ pretpostavi $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ i $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$a(\text{Fe}^{3+}) = 1,0 \times 10^{-5} \quad a(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-3}$$

Izračunaj E za ovaj idealizirani redoks par.



VJEŽBA

Napiši omjer aktivnosti i pazi na predznak logaritma.

Rješenje vježbe 2

VJEŽBE – RJEŠENJA

$$a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-2}$$

$$E = 0,77 + 0,05916 \cdot (-2)$$

$$E \approx +0,652 \text{ V}$$



ZAPAMTI

Ovo je ravnotežni potencijal para u zadanim uvjetima, ne Eh cijele vode.

Vježba 3 – utjecaj pH na Eh

VJEŽBE



Pretpostavi da je omjer aktivnosti Ox/Red jednak 1.

Koliko se E promijeni ako pH poraste s 6 na 8?



VJEŽBA

Upotrijebi koeficijent $0,05916 \cdot (m/n)$ uz pH pri 25 °C.

Rješenje vježbe 3

VJEŽBE – RJEŠENJA

$$m/n = 2/2 = 1; \quad \Delta\text{pH} = +2$$

$$\Delta E = -0,05916 \cdot 2 = -0,1183 \text{ V}$$

E se smanjuje za približno 118 mV.



ZAPAMTI

Ako redukcijska reakcija troši H^+ , porast pH pri ostalim jednakim uvjetima snižava E.

Vježba 4 – odredi moguće redoks uvjete

VJEŽBE

Parametar	Uzorak A	Uzorak B
O ₂ (mg/L)	6,8	< 0,1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	18	< 0,2
Fe ²⁺ (mg/L)	< 0,05	2,1
Mn ²⁺ (mg/L)	< 0,02	0,6

Koji uzorak upućuje na jače redukcijske uvjete i zašto?



VJEŽBA

Podaci su izmišljeni za učenje; nisu mjerenja iz izvornog materijala.

Rješenje vježbe 4 – protumači uzorke

VJEŽBE – RJEŠENJA

UZORAK A

Otopljeni O_2 i nitrati prisutni su, a Fe^{2+} i Mn^{2+} vrlo niski.

Uzorak upućuje na oksidacijske uvjete.

UZORAK B

Nedostaju O_2 i nitrati, a Fe^{2+} i Mn^{2+} su povišeni.

Vjerojatni su redukcijski procesi.



ZAPAMTI

Za pouzdan zaključak valja uključiti dodatne podatke, mogućnost miješanja i uzorkovanje.

Što moramo zapamtiti?

ZAVRŠNO PONAVLJANJE

- Oksidacija je gubitak, a redukcija primitak elektrona.
- Eh opisuje redoks potencijal; pH i aktivnosti mogu ga mijenjati.
- Nernstova jednadžba povezuje potencijal s kemijskim stanjem para.
- Kako se troše akceptori elektrona, mogu nastati redoks-zone.
- Redoks reakcije kontroliraju mobilnost Fe, Mn, As i dušikovih/sumpornih vrsta.



PITANJE

Zašto je kemijski sastav vode često bolji dokaz redoks procesa od samog Eh?