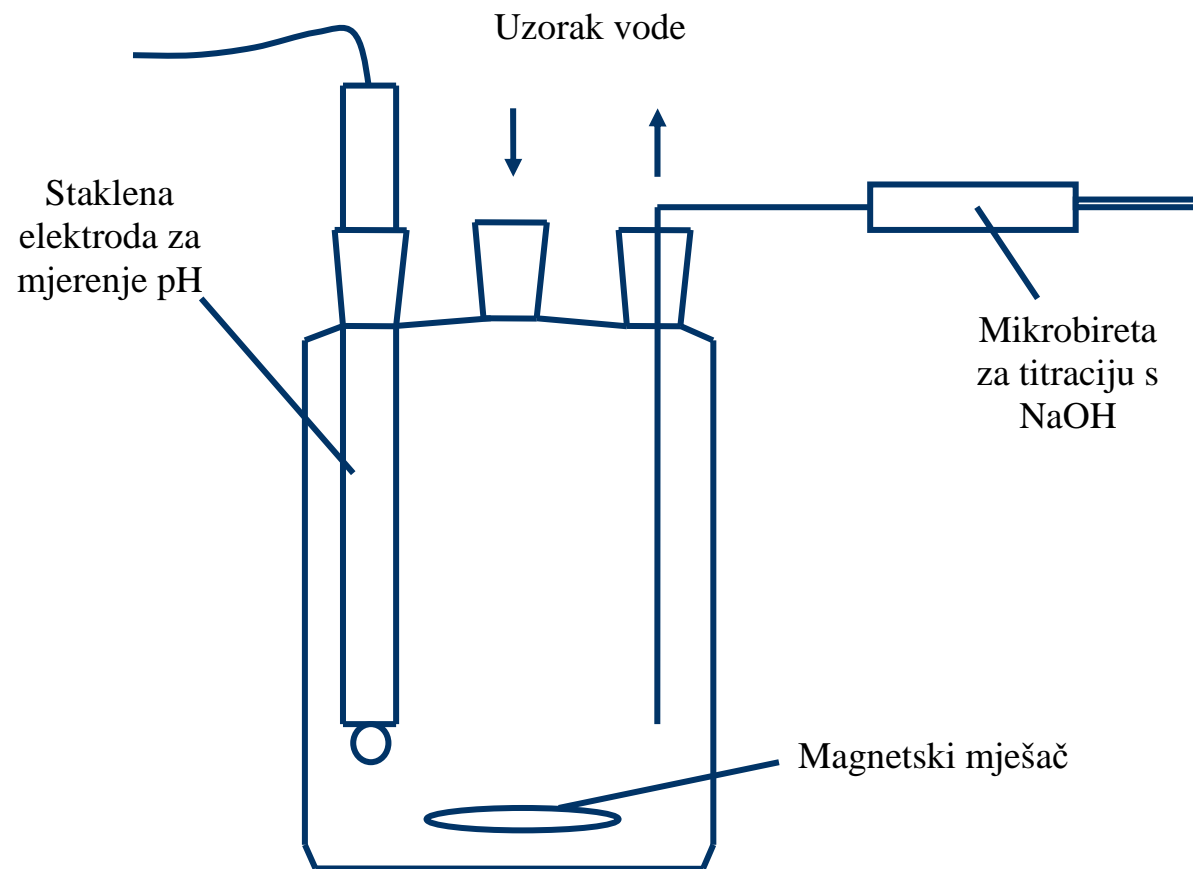


INDEKS STABILNOSTI

Određivanje pH i slobodnog CO₂



Aparatura za mjerenje pH i titraciju slobodnog CO₂

INDEKS STABILNOSTI

$$K'_s = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{CaCO}_3]$$

$$K'_s = [\text{Ca}^{2+}] * \alpha_2 * \text{TIC}$$

$$\text{Langelier-ov indeks (LI)} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

gde je:

pH - Izmjereni pH vode

pH_s – Izračunati, ravnotežni pH vode

LI < 0 – voda otapa CaCO₃

LI > 0 - voda taloži CaCO₃

$$\text{pH}_s = \text{pK}'_2 + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + - \text{pK}'_s - \log (2 * [\text{Alk}]) - \log \gamma_m$$

RAVNOTEŽE KARBONATNOG SUSTAVA

Karbonati su općenito netopljivi spojevi (osim amonijevog karbonata i karbonata alkalijskih elemenata), s produktom topljivosti:



Prisutan ugljikov dioksid pomiče ovu ravnotežu lijevo ili desno sukladno jednadžbama:



Koristeći, umjesto H^+ , H_3O^+ ione, imamo:





KONCENTRACIJSKE KONSTANTE RAVNOTEŽE

$$K_1' = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3']$$

$$K_2' = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_w' = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-]$$

IONSKA JAKOST

$$\mu = 1/2 * \sum c_i z_i$$

gdje je :

- c_i - analitička koncentracija iona $\langle i \rangle$ u vodi izražena u mol dm^{-3} , a
- z_i - naboj tog iona.

TERMODINAMSKE KONSTANTE RAVNOTEŽE

$$K_1 = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3')$$

$$K_2 = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-)$$

$$K_w = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-)$$

$$K_s = (\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-})$$

gdje su: (H_3O^+) , (OH^-) , (HCO_3^-) , $(\text{H}_2\text{CO}_3')$, (Ca^{2+}) i (CO_3^{2-}) aktiviteti iona, a K_1 , K_2 , K_w i K_s predstavljaju termodinamske konstante ravnoteže ovisne samo o temperaturi.

Za temperature između 0 i 80°C vrijede izrazi:

$$pK_1 = -646 \cdot 10^{-9} t^3 + 163.5 \cdot 10^{-6} t^2 - 12.3 \cdot 10^{-3} t + 6.853$$

$$pK_2 = -328 \cdot 10^{-9} t^3 + 135.3 \cdot 10^{-6} t^2 - 15.04 \cdot 10^{-3} t + 10.627$$

$$pK_w = -1.49 \cdot 10^{-6} t^3 + 270 \cdot 10^{-6} t^2 - 43.441 \cdot 10^{-3} t + 14.940$$

$$pK_s = 444 \cdot 10^{-9} t^3 - 61 \cdot 10^{-6} t^2 + 14 \cdot 10^{-3} t + 8.022$$

Temperatura se uvrštava u °C.

IZRAČUNAVANJE AKTIVITETA IONA

Aktivitet iona M izračunava se na temelju koncentracije iona M prema relaciji:

$$a(M) = \gamma * [M]$$

gdje je γ - koeficijent aktiviteta, a računa se prema Debye-Huckelovoj jednadžbi:

$$\log \gamma = - A z^2 \epsilon$$

gdje je:

- A - koeficijent s vrijednošću ≈ 0.5 pri $t \leq 60$ °C,
- z – naboj iona, a
- ϵ - funkcija ionske jakosti μ . Pri $\mu \leq 0.1$ mol dm⁻³, vrijedi:

$$\epsilon = \mu^{0.5} (1 + 1.4\mu^{0.5})^{-1}$$

BILANCA TVARI I NABOJA

Za izračunavanje koncentracija pojedinih iona koriste se još i relacije:

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

gdje je: TIC - ukupna koncentracija anorganskog ugljika, te

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{P} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + \text{N}$$

gdje P i N predstavljaju ione s pozitivnim i negativnim nabojem, a imaju ova značenja:

$$\text{P} = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^{2+}] + [\text{K}^+]$$

$$\text{N} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$\lambda = (\text{N}-\text{P})/2$$

RELACIJA IZMEĐU KONCENTRACIJSKIH I TERMODINAMSKIH KONSTANTI RAVNOTEŽE

Nadalje, može se dokazati da vrijede i ove relacije:

$$pK_1' = pK_1 - \epsilon$$

$$pK_2' = pK_2 - 2 \epsilon$$

$$pK_w' = pK_w - \epsilon$$

$$pK_s' = pK_s - 4\epsilon$$

Sumiramo li sve navedeno dobivamo 5 jednadžbi koje možemo riješiti s obzirom na 5 nepoznanica ($[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H_3O^+]$ i $[OH^-]$):

RAVNOSTEŽE U HOMOGENOM SUSTAVU

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1' \quad (1)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2' \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w' \quad (3)$$

$$\text{TIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

$$2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

RAVNOTEŽE UZ TALOŽENJE/OTAPANJE CaCO_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3'] = \text{K}_1'$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = \text{K}_2'$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = \text{K}_w'$$

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

$$2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \text{K}_s'$$

RAVNOTEŽE UZ PARCIJALI TALAK CO₂ U ATMOSFERI

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3'] = K_1'$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2'$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w'$$

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

$$2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_s'$$

$$p_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} * [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$H_{\text{CO}_2} = -18 * 10^{-6} t^3 + 5976 * 10^{-6} t^2 + 512.2 * 10^{-3} t + 13.104$$

PRIMJER

Langelier-ov indeks (LI) = pH - pH_s

gde je:

pH - Izmjereni pH vode

pH_s – Izračunati, ravnotežni pH vode

LI < 0 – voda otapa CaCO₃

LI > 0 - voda taloži CaCO₃

$$\text{pH}_s = \text{pK}'_2 + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + - \text{pK}'_s - \log (2*[\text{Alk}]) - \log \gamma_m$$

Izračun Langelierovog indeksa na temelju ovih podataka:

$$\gamma(\text{Ca}) = 240 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$\gamma(\text{Alk}) = 190 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 6.83$$

$$t = 21 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\gamma(\text{TDS}) = 500 \text{ mg/L}$$

gdje je:

TDS - Ostatak nakon sušenja (Total Dissolved Solids)

1. Izračunavanje ionske jakosti

$$I = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mg} \cdot \gamma(\text{TDS}) \text{ mg/L}$$

$$I = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mg} \cdot 500 \text{ mg/L}$$

$$I = 0.0125 \text{ mol/L}$$

2. Izračunavanje γ_m

$$\log \gamma = - A \cdot Z^2 \cdot (\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 0.3I)$$

$$A = 1.82 \cdot 10^6 \cdot (D \cdot T)^{-(3/2)}$$

T - Temperatura u K

D - Dielektrična konstanta vode 78.3

$$\log \gamma_m = 1.82 \cdot 10^6 \cdot (78.3 \cdot 294)^{-(3/2)} \cdot 1^2 \cdot (0.0125^{1/2}/(1+0.0125^{1/2}) - 0.3 \cdot 0.0125)$$

$$\log \gamma_m = -0.0515$$

$$\log \gamma_m = 0.89$$

3. Pretvaranje masene koncentracije Ca mg/L u koncentracije mol/L

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4. Pretvaranje masene koncentracije Alk mg/L u koncentracije mol/L

$$c(\text{Alk}) = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

5. Izračunavanje vrijednosti pK_2

$$\text{pK}_2 = 2902.39/T + 0.02379 \cdot T - 6.498$$

$$\text{pK}_2 = 10.36$$

$$\text{K}_2 = 10^{-10.36}$$

$$\log \gamma_D = 1.82 \cdot 10^6 \cdot (78.3 \cdot 294)^{-(3/2)} \cdot 2^2 \cdot (0.0125^{1/2} / (1 + 0.0125^{1/2}) - 0.3 \cdot 0.0125)$$

$$\log \gamma_D = -0.2$$

$$\gamma_D = 0.63$$

$$K_2' = K_2 / \gamma_D$$

$$K_2' = 10^{-10.36} / 0.63$$

$$K_2' = 10^{-10.16}$$

6. Izračunavanje vrijednosti pK_s

$$pK_s = 0.01183 * t + 8.03$$

$$pK_s = 0.01183 * 21 + 8.03$$

$$pK_s = 8.28$$

$$K_s = 10^{-8.28}$$

$$K_s' = K_s / (\gamma_D)^2$$

$$K_s' = 10^{-8.28} / (0.63)^2$$

$$K_s' = 10^{-7.88}$$

$$pK_s' = 7.88$$

7. Izračunavanje vrijednosti pCa

$$pCa^{2+} = 2.62$$

8. Izračunavanje vrijednosti pH_s

$$pH_s = pK_2' + p[Ca^{2+}] + - pK_s' - \log (2*[Alk]) - \log \gamma_m$$

$$pH_s = 7.37$$

9. Izračunavanje vrijednosti LI

$$LI = pH - pH_s$$

$$LI = 6.83 - 7.37$$

$$LI = -0.54$$