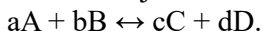


4. pH, ALKALINITET, KARBONATSYSTEMET OCH HÅRDHET

En av de absolut viktigaste vattenkvalitetsparametrarna är vattnets pH, som har en stor påverkan på bland annat vattenlevande organismer, infrastruktur i kontakt med vatten och vattentekniska processers funktion. Alkalinitet, karbonatsystemet och hårdhet är parametrar och begrepp som alla starkt är kopplade till pH. Det här kapitlet handlar om hur de här begreppen hänger ihop och om vad som styr vattnets pH.

4.1 Några grunder i kemi: aktivitet, koncentration och kemisk jämvikt

En kemisk jämviktsreaktion kan se ut så här:



A, B, C och D är joner lösta i vatten och a, b, c och d är stökiometriska koefficienter. A och B är reaktanter och C och D är produkter för reaktionen som går åt höger. Jämvikt har uppnåtts när reaktionshastigheten för reaktionen som går åt höger är samma som reaktionshastigheten för den som går åt vänster. Detta betyder också att koncentrationerna av A, B, C och D är konstanta. Vid jämvikt så gäller följande:

$$K = \frac{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}$$

Ekvationen ovan kallas massverkans lag eller jämviktsekvationen, och K är jämviktskonstanten. Bara joner och gaser inkluderas i jämviktsekvationen. Vätskor och fasta material som deltar i reaktionen inkluderas inte i ekvationen utan får värdet 1. För gaser anges partialtrycket av gasen. För joner anges aktiviteten. Notera att klammerparenteserna betyder aktivitet, t.ex. {A} betyder aktiviteten för jonen A. Aktivitet är ett mått på jonernas potential att reagera med andra joner och med vattenmolekyler. Aktiviteten är relaterad till koncentrationen av jonen i vattnet. Koncentration anges med hakparenteser, dvs [A] betyder koncentration för jon A. Aktivitetskoefficienten (γ) relaterar aktivitet och koncentration.

$$\{A\} = \gamma \cdot [A]$$

I vatten med låg jonstyrka (salthalt) så är γ lika med ett, vilket medför att aktiviteten är lika med koncentrationen. I vatten med hög jonstyrka kan dock γ vara betydligt lägre än ett. För att förstå varför så är fallet, kan man tänka på de elektrostatiska interaktioner som sker i vattnet. Föreställ er t.ex. jonerna Ca^{2+} och CO_3^{2-} lösta i vatten. Tillsammans kan de bilda ett salt, $\text{CaCO}_3(\text{s})$. När Ca^{2+} -jonen är löst i vatten så är den omgiven av vattenmolekyler som orienterar sig med sin negativt laddade pol mot den positivt laddade jonen. Dessa vattenmolekyler bildar en "elektrostatiskt sköld" som gör det svårare för Ca^{2+} -jonen att hitta en CO_3^{2-} att reagera med. Om det dessutom finns höga koncentrationer av andra joner lösta i vattnet, t.ex. Cl^- , så kommer även dessa att attraheras av den positivt laddade Ca^{2+} -jonen och förstärka dess elektrostatiska sköld. CO_3^{2-} -jonen har samma typ av elektrostatiska sköld med vattenmolekyler och positivt laddade joner. Detta gör att ju högre jonstyrkan är, desto svårare blir det för Ca^{2+} och CO_3^{2-} -jonerna att mötas och reagera. Jonstyrkan i ett vatten beräknas med följande ekvation:

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

I är jonstyrkan (eng. *ionic strength*), c_i och z_i är koncentrationen och laddningen för jon i.

Det finns olika ekvationer för att beräkna aktivitetskoefficienter för vatten med olika salthalt. Davies ekvation är en relativt enkel, empirisk ekvation som kan användas för att beräkna aktivitetskoefficienten för $I < 0,5$ M.

$$\log_{10}(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{I^{0,5}}{1+I^{0,5}} - 0,2 \cdot I \right)$$

A är en konstant som är ungefär lika med 0,5 vid en temperatur på 25°C.

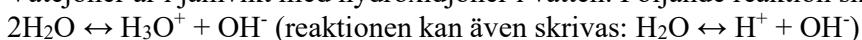
Antag att vi har en kemisk reaktion i jämvikt i en vattenlösning ($aA + bB \leftrightarrow cC + dD$). Reaktionen fortskrider med samma hastighet åt båda håll och koncentrationen reaktanter och produkter förändras inte. Vad händer om vi tillsätter en reaktant till vattnet. Om vi har reaktionen ovan och vi tillsätter lite av jonen A så kommer systemet inte längre att vara i jämvikt. Kvoten $\frac{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}$ kommer att vara större än K. Eftersom systemet strävar efter jämvikt så kommer reaktionen fortgå åt höger tills jämvikt har åter uppnåtts. Detta kallas Le Chateliers princip. Om man gör en förändring i ett kemiskt system i jämvikt, så kommer reaktionen fortskrida för att motverka den förändringen och på nytt uppnå jämvikt.

4.2 Vad är pH?

pH är aktiviteten oxoniumjoner (H_3O^+) i vatten. En oxoniumjon är en vätejon (H^+) bunden till en vattenmolekyl (H_2O). Istället för att skriva ut hela oxoniumjonen, H_3O^+ , är det vanligt att bara skriva ut vätejonen, H^+ , när man beskriver kemiska reaktioner.

$$pH = -\log_{10}\{H_3O^+\} = -\log_{10}\{H^+\}$$

Vätejoner är i jämvikt med hydroxidjoner i vatten. Följande reaktion sker ständigt i vatten:



Reaktionen ovan kallas för vattnets protolys. Jämviktsekvationen för den här reaktionen ser ut så här:
 $K_w = \{H^+\} \cdot \{OH^-\}$

K_w är vattnets protolyskonstant, även kallad jonprodukt. Vid en temperatur på $25^\circ C$ så är K_w lika med ungefär $10^{-14} M^2$. Detta betyder att om man vet $\{H^+\}$ så kan man också räkna ut $\{OH^-\}$, och vice versa. Man kan även skriva jämviktskonstanten som pK_w .

$$pK_w = -\log_{10}(K_w) = 14$$

När pH är lika med 7 så är $\{H^+\}$ och $\{OH^-\}$ lika stora. Då säger man att vattnet är neutralt. När $pH < 7$ så dominerar H^+ och vattnet är surt. När $pH > 7$ så dominerar OH^- och vattnet är basiskt.

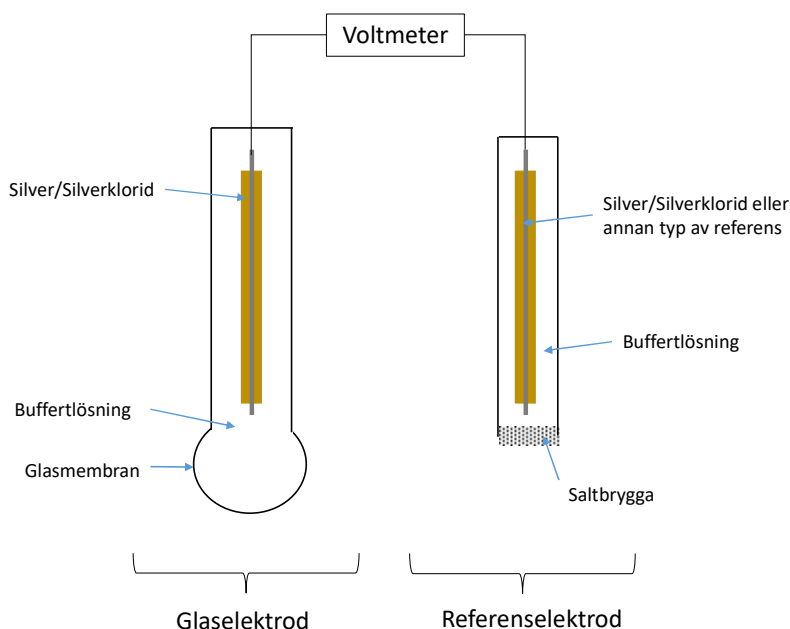
Jämviktskonstanten varierar med temperatur. Följande ekvation kan användas för att räkna ut pK_w för temperaturer mellan $5^\circ C$ och $40^\circ C$.

$$pK_w = 1,725 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,166 \cdot 10^{-2} \cdot T + 14,93$$

4.3 Hur mäter vi pH?

Man kan mäta pH på olika sätt. Ett sätt är att använda en indikator. Många kemikalier ändrar färg vid olika pH. Ett exempel är fenolftalein vilket är färglöst vid lågt pH, börjar bli synligt med rosa färgtoning ungefär vid pH 8,2 och har en lila färg vid $pH > 9,8$. Metylorange är ett annat exempel. Det har en röd färg vid $pH < 3,1$ och gul färg vid $pH > 4,4$. Lackmuspapper är ett sätt att mäta pH som har funnits länge. Lackmus är ett ämne som utvinns från lavar. Det färgas rött vid surt pH och blått vid basiskt pH.

Ett mer exakt sätt att mäta pH är att använda en pH-elektrod (Figur 4-1). En pH-elektrod har ett tunt glasmembran, ofta format som en bubbla. Utsidan av bubblan är i kontakt med vattnet vars pH ska analyseras medan insidan är i kontakt med en buffertlösning med konstant pH. Skillnaden i $\{H^+\}$ på de två sidorna av glasmembranet ger upphov till en elektrisk spänning. Inne i glaselektroden finns en silver/silverkloridtråd. Genom att mäta potentialskillnaden mellan silver/silverkloridtråden inne i glaselektroden och en extern referenselektrod så kan förändringar i den elektriska spänningen över glasmembranet mätas med hjälp av en voltmeter. Den elektriska spänning som uppmätts korreleras sedan med pH i vattnet. I moderna pH-elektroder är glaselektroden och referenselektroden vanligtvis sammanbyggda.



Figur 4-1. Konceptuell bild av hur en pH-elektrod är uppbyggd. Vanligtvis är glaselektroden och referenselektroden sammanbyggda som en enhet.

4.4 Karbonatsystemet

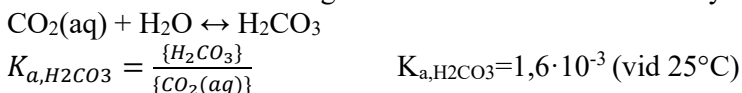
Ett vattens pH beror på vilka ämnen som finns lösta i vattnet. I de flesta naturliga vatten spelar karbonatsystemet en stor roll. Karbonatsystemet är en serie av kemiska jämviktsförhållanden mellan de olika former av oorganiskt kol som finns lösta i vatten (oorganiskt = icke organiskt). Med oorganiskt kol menas kolföreningar där kolatomen har oxidationstalet +4. Detta är det högsta oxidationstal kol kan ha. Alltså kan sådana kolföreningar inte oxideras ytterligare och därmed inte användas som energikälla av levande organismer. De oorganiska kolföreningar som är viktiga att känna till inkluderar:

- $\text{CO}_2(\text{g})$: Koldioxid i gasform. Jordens atmosfär innehåller cirka 0,04% $\text{CO}_2(\text{g})$.
- $\text{CO}_2(\text{aq})$: Koldioxid löst i vatten.
- H_2CO_3 : Kolsyra.
- H_2CO_3^* : Den kemiska beteckningen för kolsyra med en asterisk (*) innefattar både kolsyra och löst koldioxid i vattnet, alltså $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$.
- HCO_3^- : Bikarbonat
- CO_3^{2-} : Karbonat
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$: Kalciumkarbonat, även kallad kalksten.

En rad kemiska jämviktsförhållanden mellan de olika kolföreningarna påverkar vattnets kemi och dess pH. Vi börjar med koldioxid i gasform. Detta har ett jämviktsförhållande med koldioxid löst i vatten:

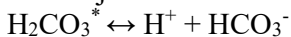


Koldioxid löst i vatten reagerar med vatten och bildar kolsyra.



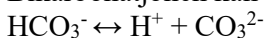
I praktiken är det mycket svårt att särskilja mellan $\text{CO}_2(\text{aq})$ och H_2CO_3 i vatten. Därför har man

konstruerat ett hypotetiskt ämne, H_2CO_3^* , som innefattar den totala koncentrationen av $\text{CO}_2(\text{aq})$ och H_2CO_3 . Från jämviktskonstanten för kolsyra/koldioxid ovan ($K_{a,\text{H}_2\text{CO}_3}=1,6 \cdot 10^{-3}$) kan vi se att koncentrationen kolsyra är mycket mindre än koncentrationen löst koldioxid. Därför kan vi säga att $\text{H}_2\text{CO}_3^* \approx \text{CO}_2(\text{aq})$. När vi utför beräkningar på karbonatsystemet vi använder vi oss av H_2CO_3^* snarare än H_2CO_3 och $\text{CO}_2(\text{aq})$. Kolsyra kan donera en proton till vatten och bilda bikarbonat. Vi skriver jämviktsekvationen med det hypotetiska ämnet, H_2CO_3^* .



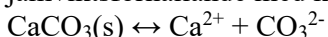
$$K_{a1} = \frac{\{\text{H}^+\} \cdot \{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{H}_2\text{CO}_3^*\}} \quad K_{a1}=10^{-6,35} \text{ M (vid } 25^\circ\text{C)}$$

Bikarbonatjonen kan donera en proton till vatten och bilda karbonat.



$$K_{a2} = \frac{\{\text{H}^+\} \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\}}{\{\text{HCO}_3^-\}} \quad K_{a2}=10^{-10,33} \text{ M (vid } 25^\circ\text{C)}$$

Kalksten (CaCO_3) finns ofta i berggrunden och påverkar vattenkemin i sjöar och vattendrag. Kalk tillsätts också till vissa sjöar för att motverka försurning. Karbonatjonen har följande jämviktsförhållande med kalciumkarbonat (kalk).

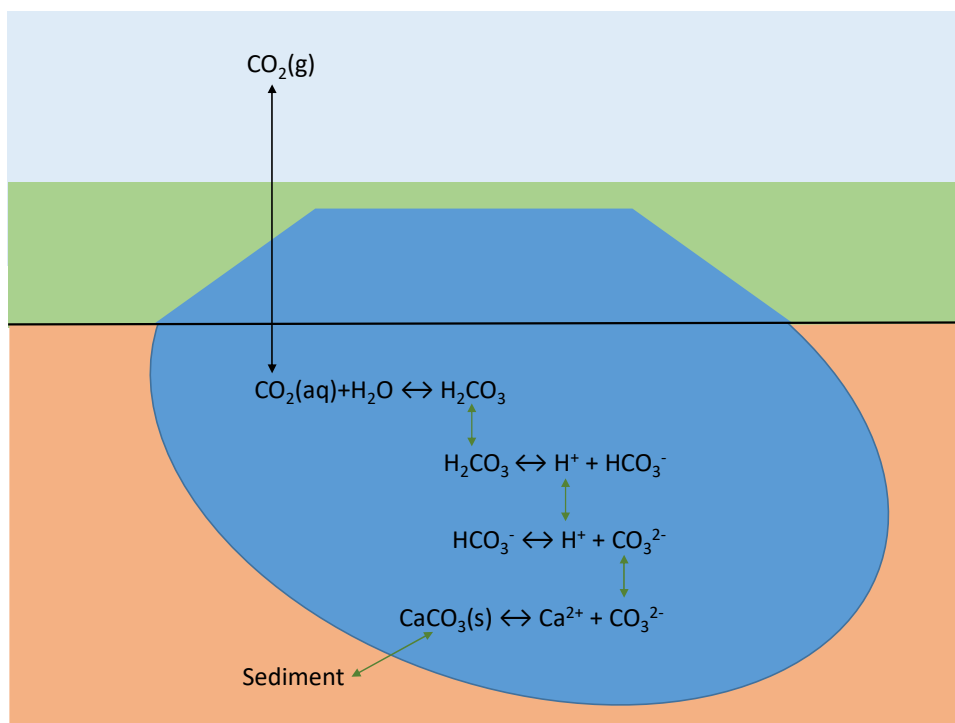


$$K_{sp,\text{CaCO}_3} = \{\text{Ca}^{2+}\} \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad K_{sp,\text{CaCO}_3}=10^{-8,34} \text{ M}^2 \text{ (vid } 25^\circ\text{C)}$$

Jämviktskonstanterna är temperaturberoende. Ekvationerna nedan visar hur man kan räkna ut värden på pK för temperaturer mellan 5°C och 40°C . Notera att $K=10^{-\text{pK}}$. T är temperaturen i $^\circ\text{C}$. Den data som ligger till grund för ekvationerna är tagna från referens 3.

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) & \text{pK}_{\text{H}_2\text{CO}_2} = -6,53 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,55 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,12 \\ \text{H}_2\text{CO}_3^* \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- & \text{pK}_{a1} = 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,29 \cdot 10^{-2} \cdot T + 6,58 \\ \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} & \text{pK}_{a2} = 1,19 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,50 \cdot 10^{-2} \cdot T + 10,63 \\ \text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} & \text{pK}_{sp,\text{CaCO}_3} = -3,58 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,37 \cdot 10^{-2} \cdot T + 8,02 \end{array}$$

Figur 4-2 visar hur de olika kemiska reaktionerna i karbonatsystemet hänger ihop. I ett vattendrag eller sjö så kommer $\text{CO}_2(\text{aq})$ inte bara från $\text{CO}_2(\text{g})$ i luften utan det kan också produceras när mikroorganismer bryter ner organiskt material i vattnet och i sedimenten. Fotosyntesen kan också leda till att $\text{CO}_2(\text{aq})$ konsumeras i vattnet. Vad händer om koncentrationen $\text{CO}_2(\text{aq})$ i vattnet ökar? Det kommer att leda till att mer H_2CO_3 bildas, vilket i sin tur leder till att mer H^+ och HCO_3^- bildas. En ökad koncentration H^+ betyder ett lägre pH, alltså blir vattnet surare vid högre koncentration $\text{CO}_2(\text{aq})$. En ökad koncentration H^+ betyder också att reaktionen: $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, kommer att drivas åt vänster. Karbonat (CO_3^{2-}) kommer alltså att konsumeras. Detta balanseras genom att mer $\text{CaCO}_3(\text{s})$ löser upp sig. Vi kan se att den försurning som orsakas av en höjd $\text{CO}_2(\text{aq})$ motverkas om det finns $\text{CaCO}_3(\text{s})$ i vattnet.



Figur 4-2. Karbonatsystemet.

Låt oss nu tänka på vad jämviktsekvationerna beskrivna ovan egentligen betyder. Vi har tre former oorganiskt kol löst i vatten: H_2CO_3^* , HCO_3^- och CO_3^{2-} . Jämviktsekvationerna beskriver de inbördes förhållandena mellan dessa tre former. Det inbördes förhållandet mellan koncentrationerna $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ och $[\text{HCO}_3^-]$ är:

$$K_{a1} = \frac{\gamma_1 \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_1 \cdot [\text{H}^+]}{\gamma_0 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{\gamma_0 \cdot K_{a1}}{\gamma_1^2 \cdot [\text{H}^+]}$$

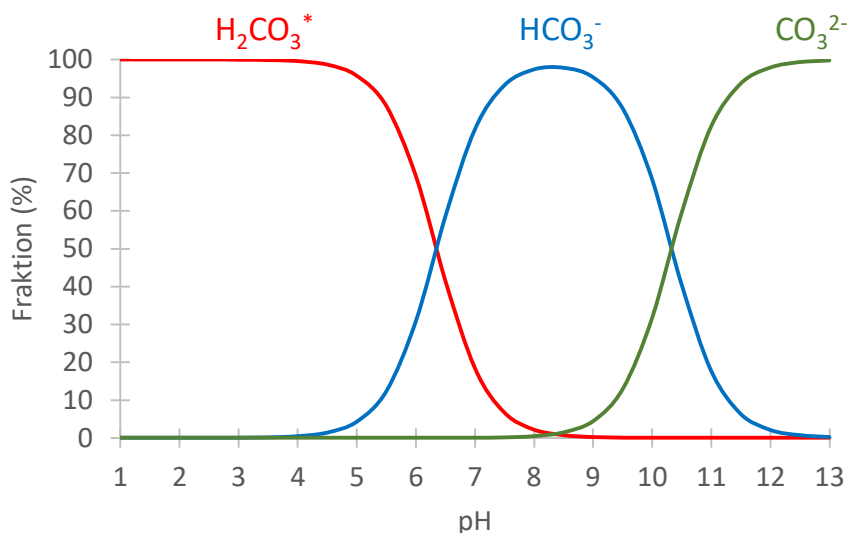
Det inbördes förhållandet mellan $[\text{HCO}_3^-]$ och $[\text{CO}_3^{2-}]$ är:

$$K_{a2} = \frac{\gamma_2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \gamma_1 \cdot [\text{H}^+]}{\gamma_0 \cdot [\text{HCO}_3^-]} \rightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\gamma_0 \cdot K_{a2}}{\gamma_2 \cdot \gamma_1 \cdot [\text{H}^+]}$$

För ett vatten med viss temperatur och salthalt så är jämviktskonstanterna (K) och aktivitetskoefficienterna (γ) givna. Då beror fraktioneringen mellan de tre formerna av oorganiskt kol bara på pH. Den totala koncentrationen oorganiskt kol (C_T) är:

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

Om vi vet C_T och pH så har vi tre ekvationer med tre okända ($[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$). Detta är ett ekvationssystem som vi kan lösa. Låt oss sätta C_T till 100% och beräkna hur pH påverkar fraktioneringen. Resultatet visas i Figur 4-3.



Figur 4-3. Koncentrationer av olika former av oorganiskt kol vid olika pH.

Vi kan se att H_2CO_3^* dominerar vid låga pH och CO_3^{2-} dominerar vid höga pH. HCO_3^- dominerar när pH ligger emellan pK_{a1} och pK_{a2} . Notera att när pH är lika stort som pK_{a1} , dvs 6,35, så är koncentrationerna H_2CO_3^* och HCO_3^- lika stora. Det samma gäller för koncentrationerna HCO_3^- och CO_3^{2-} när pH är lika med pK_{a2} , dvs 10,33.

4.5 pC-pH diagram

Med pC-pH diagram kan man visualisera hur karbonatsystemet och andra syra-bas jämviktssystem påverkas av pH. pC står för den negativa logaritmen av aktiviteten hos de olika ämnena i vattnet: $\text{pC} = -\log_{10}\{C\}$, där C är ett kemiskt ämne.

Låt oss använda ett pC-pH diagram för att illustrera hur pH påverkar karbonatsystemet i ett vatten som är i jämvikt med $\text{CO}_2(\text{g})$ i luften. Vi kan antaga att partialtrycket $\text{CO}_2(\text{g})$ i atmosfären är 0.04% och att $\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{CO}_3^*$. Vi antar också att vattnet har en låg salthalt så aktivitetskoefficient är lika med ett. Alltså kan vi räkna ut $\text{p}[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ med följande ekvation:
 $\text{p}[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = -\log_{10}(10^{-1,47} \cdot 0.0004) = 4,86$

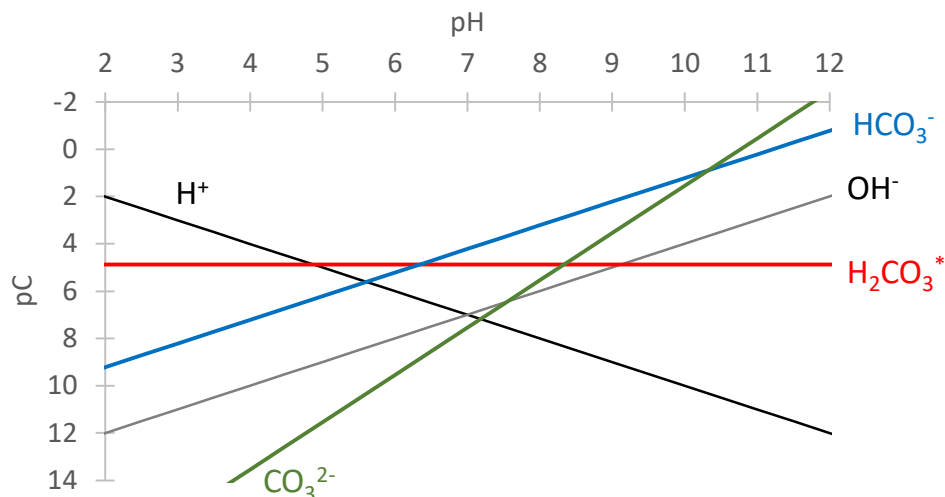
I ett öppet system som är i jämvikt med $\text{CO}_2(\text{g})$ i luften så påverkas inte H_2CO_3^* av pH utan är samma för alla pH-värden. Med hjälp av de övriga jämviktsekvationerna kan vi räkna ut $\text{p}[\text{HCO}_3^-]$ och $\text{p}[\text{CO}_3^{2-}]$. När vi känner till $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ så kan vi räkna ut $\text{p}[\text{HCO}_3^-]$.

$$\text{p}[\text{HCO}_3^-] = -\log_{10}(10^{-6,35} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / 10^{-\text{pH}})$$

När vi känner till $[\text{HCO}_3^-]$ så kan vi räkna ut $\text{p}[\text{CO}_3^{2-}]$.

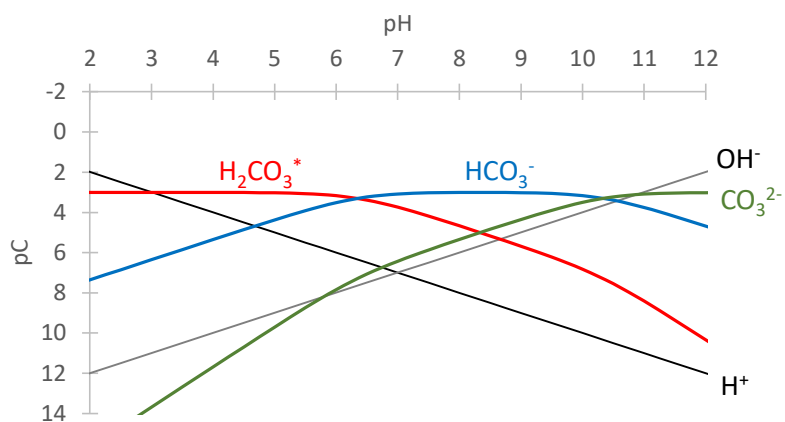
$$\text{p}[\text{CO}_3^{2-}] = -\log_{10}(10^{-10,33} \cdot [\text{HCO}_3^-] / 10^{-\text{pH}})$$

I diagrammet ritas vi också in pH och pOH som räknas ut med jämviktsekvationen för vattnets protolys. Figur 4-4 visar diagrammet. Vi kan se att vid lågt pH så är koncentrationerna av HCO_3^- och CO_3^{2-} låga men vid högt pH så blir dess koncentrationer väldigt stora. Det stämmer överens med fraktioneringen i Figur 4-3. Vi kan också se att när pH är lika med pK_a -värdena så är koncentrationerna av syran och basen lika stora. Detta stämmer också överens med Figur 4-3.



Figur 4-4. pC-pH diagram för karbonatsystemet för ett vatten i jämvikt med $\text{CO}_2(\text{g})$ i luften.

Om vi har ett slutet system som inte är i kontakt med atmosfären ser pC-pH diagrammet annorlunda ut. Vi antar att vi har en viss total koncentration oorganiskt kol i vattnet (C_T). pC-värden för H_2CO_3^* , HCO_3^- och CO_3^{2-} räknas ut på samma sätt som fraktionerna i Figur 4-3. Dvs med hjälp av en massbalans (C_T) och två jämviktsekvationer. Resultatet för ett system med $C_T=10^{-3}$ M (dvs $pC_T=3$) visas i Figur 4-5.



Figur 4-5. pC-pH diagram för karbonatsystemet i ett stängt system med en total koncentration oorganiskt kol på 10^{-3} M.

4.6 Vad är alkalinitet?

Alkalinitet är ett mått på ett vattens förmåga att motstå förändring i pH när en syra tillsätts. I naturliga vatten är det oftast karbonatsystemet som styr alkaliniteten. Den kan räknas ut med följande ekvation:
$$\text{Alkalinitet} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Notera att koncentrationen CO_3^{2-} är multiplicerad med två. Detta beror på att karbonatjonen kan neutralisera två H^+ -joner. Andra anjoner som t.ex. HPO_4^{2-} kan också bidra till alkaliniteten i ett vatten, men ofta är det karbonatsystemet som dominerar.

Alkalinitet anges ofta i enheten milliekvivalenter per liter (mekv/L). En ekvivalent motsvarar antalet mol elektron- eller protonladdningar. En mekv per liter är alltså en mmol e^- -laddningar per liter. Ibland

anges även alkaliniteten i enheten mg CaCO₃ per liter. CaCO₃ har en molmassa på 100 g/mol. CO₃²⁻-jonen har en laddning på -2. För att omvandla mellan enheterna mekv/L och mgCaCO₃/L kan vi därför använda oss av följande ekvation:

$$mg \text{ CaCO}_3/L = \frac{(mekv/L) \cdot 100 \text{ mg/mmol}}{2 \text{ mekv/mmol}}$$

Alkalinitet mäts genom titrering. Genom att tillsätta en stark syra (t.ex. HCl) till ett prov med vatten och mäta förändringen i pH så kan vi bestämma alkaliniteten. Titrering sker till dess att vattnets pH sjunkit till ett bestämt värde. Totalalkalinitet är den mängd syra som krävs för att driva vattnets pH till ett värde på cirka 4,3-4,7. Vid detta pH så har i princip all bikarbonat och karbonat omvandlats till kolsyra (H₂CO₃^{*}) (se Figur 4-3). Totalalkaliniteten beräknas med följande ekvation:

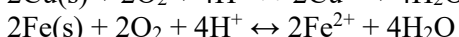
$$ALK_{TOT} = \frac{Volym_{syra} \cdot Konc_{syra}}{Volym_{vatten}}$$

För vatten med ett basiskt pH kan man också bestämma karbonatalkaliniteten. Detta är den fraktion av alkaliniteten som orsakas av koncentrationen karbonatjoner i vattnet. Man titrerar till ett pH-värde på 8,3. Vid detta pH har i princip all karbonat omvandlats till bikarbonat i vattnet (se Figur 4-3).

4.7 Effekter av pH-förändringar

Förändringar i pH påverkar levande organismer och infrastruktur på flera sätt. Vattenlevande organismer har oftast ett visst pH-intervall inom vilket de kan överleva. Koncentrationen H⁺-joner i vattnet påverkar bland annat respiration, utbyte av joner genom cellmembran och enzyms funktion. Känsligheten för förändringar i pH varierar för olika arter. Generellt kan man säga att ett neutralt pH är bäst för många arter. pH-värden under 5 eller över 9 kan vara direkt dödliga för många fiskarter.¹ Det är inte bara extrema koncentrationer av H⁺-joner som i sig själva är farliga för organismer. Lågt pH kan också leda till ökad löslighet av metaller som t.ex. koppar och aluminium, vilka kan vara giftiga för fisk och andra organismer. Speciellt koncentrationen löst aluminium (Al³⁺) påverkar fiskar. I jord och sediment är aluminium bundet till mineraler och organiskt material. Vid lågt pH utbyts H⁺ och Al³⁺ vilket leder till att Al³⁺ lakas ut. Al³⁺ bildar hydroxider (t.ex. Al(OH)₂⁺) vilka kan binda till fiskens gälar och orsaka kvävning.²

Vatten med låg alkalinitet och pH kan också leda till korrosion och lakning av ämnen från infrastruktur. I vattenledningar av t.ex. järn eller koppar kan ett lågt pH accelerera korrosionen. Följande reaktionsformler visar korrosion av koppar (Cu) och järn (Fe):



Gamla vattenledningar kan innehålla bly (Pb) vilket kan lakas när vattnet har lågt pH. Bly är ett mycket giftigt ämne.



Vi kan se att H⁺ står till vänster i reaktionsformlerna. Le Chateliers princip för jämviktsekvationer säger oss att en ökning i H⁺-koncentrationen (alltså en minskning i pH) kommer att driva reaktioner åt höger. Alltså accelereras korrosionen och lakning. I vattenverk tillsätts ofta kalk (Ca(OH)₂ eller CaO) för att höja dricksvattnets alkalinitet och pH, vilket minskar problem med korrosion i ledningsnätet.

4.8 Hårdhet

Ett vattens hårdhet är koncentrationen kalcium- och magnesiumjoner (Ca²⁺ och Mg²⁺). Oftast är det Ca²⁺ som dominerar. Det finns olika enheter för hårdhet. I Sverige används tyska hårdhetsgrader (°dH). En mmol/L Ca²⁺ motsvarar 5,608 °dH. Ett vatten med hårdhet < 5°dH klassificeras som mjukt,

6-10°dH som medelhårt och >10°dH som hårt. Ett hårt dricksvatten kan leda till avlagringar i rör och på hushållsmaskiner (se t.ex. Figur 4-6). Hårt vatten gör också att tvål lödrar sig sämre eftersom Ca^{2+} bildar salter med fettsyror från tvålen. Vattnets hårdhet är kopplat till alkaliniteten. Ca^{2+} och Mg^{2+} betyder ofta att vattnet varit i kontakt med CaCO_3 och MgCO_3 . Alltså har ett hårt vatten högre alkalinitet än ett mjukt vatten. Grundvatten har normalt högre hårdhet än ytvatten.

Ett vattens hårdhet kan bestämmas med en EDTA-titrering. Först justerar man vattnets pH till 10. Sedan tillsätter man en indikator som kallas Eriochrome black T (EBT). EBT blir röd när den binder med Ca^{2+} eller Mg^{2+} . Sedan titrerar man med en EDTA-lösning. EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) är en molekyl som bildar komplex med två-värda katjoner. När Ca^{2+} eller Mg^{2+} jonerna binder med EDTA istället för EBT så skiftar lösningen färg från röd till blå. Baserat på mängden tillsatt EDTA som krävdes för att åstadkomma färgskiftningen så kan man räkna ut vattnets hårdhet. Koncentrationen Ca^{2+} och Mg^{2+} i vatten kan även bestämmas på andra sätt, t.ex. med jonkromatografi. Det finns även så kallade test strips som är pappersremsor som innehåller indikatorer ändrar färg när man doppar ner dem i vattnet. Vattnets hårdhet kan sen uppskattas genom att jämföra färgen på remsorna med en färgskala. Mätningar med test strips är snabba och billiga men inte lika precisa som titreringar eller mätningar med mer avancerade analysinstrument.



Figur 4-6. Avlagringar på en vattenkokare.

Nyckelbegrepp - Kapitel 4

pH, alkalinitet, karbonatsystemet, hårdhet, jämviktsekvationer, oorganiskt kol.

I detta kapitel är det speciellt viktigt att gå igenom Övningsuppgifterna.

Referenser

1. EIFAC (1968). Water quality criteria for European freshwater fish. Report on extreme pH values and inland fisheries. Rome, European Inland Fisheries Advisory Commission.
2. Poléo, A. B. S. (1995). Aluminium polymerization - a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicology* **31**: 347-356.
3. Snoeyink, V. L. Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*. New York, USA, John Wiley & Sons.

4. ÖVNINGAR

Följande övningsuppgifter innehåller vattenkemiska beräkningar. Vi kommer att anta att vattnet har relativt låg salthalt vilket betyder att vi kan bortse från aktivitetskoefficienterna (γ) i jämviktsekvationerna. Det betyder att koncentrationen är lika med aktiviteten. Notera att detta antagande inte är korrekt om vattnet har hög salthalt.

Följande ekvationer är användbara när vi utför vattenkemiska beräkningar:

Massbalans på oorganiskt kol:

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

Alkalinitet (ALK):

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

Laddningsbalans:

$$[\text{H}^+] + [\text{Andra katjoner}] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{andra anjoner}]$$

Jämviktsekvationer:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (K_{a1} = 10^{-6,35} \text{ M vid } 25^\circ\text{C})$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (K_{a2} = 10^{-10,33} \text{ M vid } 25^\circ\text{C})$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (K_w = 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ vid } 25^\circ\text{C})$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (K_{sp} = 10^{-8,34} \text{ M}^2 \text{ vid } 25^\circ\text{C})$$

När man löser vattenkemiska beräkningsproblem kan det ofta bli komplexa ekvationssystem med flera okända variabler. När man gör handberäkningar är det därför fördelaktigt att göra vissa förenklingar. T.ex. så är ofta koncentrationerna av $[\text{HCO}_3^-]$ och $[\text{CO}_3^{2-}]$ betydligt högre än $[\text{OH}^-]$ och $[\text{H}^+]$ i alkalinitetsekvationen, vilket betyder att $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ ofta kan försummas. Vid ett pH under 8,35 så kan vi ofta försumma $[\text{CO}_3^{2-}]$ eftersom den då utgör <1% av C_T . Vid ett pH över 8,35 så kan vi ofta försumma $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ eftersom den då utgör <1% av C_T . Exempel på förenklingar illustreras i övningsexempel Ö4-3 till Ö4-5.

Ö4-1: Ett vatten har ett pH på 6,5 och en alkalinitet på 8 mM. Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet.

Ö4-2: Ett vatten har ett pH på 8 och en alkalinitet på 8 mM. Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet.

Ö4-3: Ett vatten har ett pH på 8,5 och en C_T på 12 mM. (C_T är den totala koncentrationen av oorganiskt kol). Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet samt vattnets alkalinitet.

Ö4-4: Ett vatten har ett pH på 7 och en C_T på 12 mM. (C_T är den totala koncentrationen av oorganiskt kol). Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet samt vattnets alkalinitet.

Ö4-5: Vad har rent vatten för pH om det är i jämvikt med luftens partialtryck av CO_2 ? (0,04% = 0,0004 atm)?

Ö4-6: Vad har rent vatten för pH om det är i jämvikt med naturgas som har ett partialtryck av CO_2 på 0,40 atm?

Ö4-7: Ett vatten har pH 7,5 och alkaliniteten 10 mM. Vad blir pH om 8 mM HCl tillsätts?

Ö4-8: Ett vatten har pH 7,5 och alkaliniteten 100 mM. Vad blir pH om 8 mM HCl tillsätts?

Ö4-9: I ett vattenverk har vattnet pH 6,7 och alkaliniteten 0,5 mM. Kalk ($Ca(OH)_2$) tillsätts för att höja pH till 7,5. Hur mycket kalk behöver tillsättas och vad blir alkaliniteten? Hur mycket bidrar den tillsatta kalken till vattnets hårdhet.

Ö4-10: I ett avloppsreningsverk har ett processvatten pH 6,0 och alkaliniteten 1 mM. Hur mycket NaOH måste tillsättas för att höja pH till 7,5? Vad blir alkaliniteten?

Ö4-11: En sjö med volymen $190\,000\text{ m}^3$ är försurad. Den har ett pH på 5,2 och C_T är $3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$. Hur mycket kalk ($CaCO_3$) behöver vi tillsätta för att höja sjöns alkalinitet till 0,2 mM? Vad blir pH?

Ö4-12: Rejektvatten (ett processvatten vid avloppsreningsverk) har en koncentration ammonium-kväve på 1000 mg/L. Ammonium tas bort genom att oxideras till nitrat. Oxidationen försurar vattnet: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$
Om rejecktvalet har en alkalinitet på 50 mM, hur mycket NaOH måste vi tillsätta för att förhindra att all alkalinitet konsumeras av ammoniumoxidationen?

FACIT

4. ÖVNINGAR

Ö4-1. Lösninggång:

Ett vatten har ett pH på 6,5 och en alkalinitet på 8 mM. Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet.

Lösning:

Vi letar efter $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$ och $[CO_3^{2-}]$
 $pH = 6,5$, alltså är $[H^+] = 10^{-6,5}$ M och $[OH^-] = 10^{-7,5}$ M

$$\begin{aligned} Alk &= [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \\ K_{a2} &= [H^+] \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \rightarrow [HCO_3^-] \cdot K_{a2} / [H^+] = [CO_3^{2-}] \\ \text{Två ekvationer, två okända:} \\ Alk &= [HCO_3^-] + 2 \cdot [HCO_3^-] \cdot K_{a2} / [H^+] + [OH^-] - [H^+] \\ Alk &= [HCO_3^-] \cdot (1 + 2 \cdot K_{a2} / [H^+]) + [OH^-] - [H^+] \\ (Alk - [OH^-] + [H^+]) / (1 + 2 \cdot K_{a2} / [H^+]) &= [HCO_3^-] \\ [HCO_3^-] &= (8 \cdot 10^{-3} - 10^{-7,5} + 10^{-6,5}) / (1 + 2 \cdot 10^{-10,33} / 10^{-6,5}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [HCO_3^-] \cdot K_{a2} / [H^+] &= [CO_3^{2-}] \\ [CO_3^{2-}] &= 8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10,33} / 10^{-6,5} = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{a1} &= [H^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] \rightarrow [H_2CO_3^*] = [H^+] \cdot [HCO_3^-] / K_{a1} \\ [H_2CO_3^*] &= 10^{-6,5} \cdot 8 \cdot 10^{-3} / 10^{-6,35} = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ \text{Svar: } [H_2CO_3^*] &= 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [HCO_3^-] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [CO_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Ö4-2: Ett vatten har ett pH på 8 och en alkalinitet på 8 mM. Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet.

Svar: $[H_2CO_3^*] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[HCO_3^-] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[CO_3^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Ö4-3. Lösninggång:

Ett vatten har ett pH på 8,5 och en C_T på 12 mM. (C_T är den totala koncentrationen av oorganiskt kol). Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet samt vattnets alkalinitet.

Lösning:

Vi letar efter $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ och alkalinitet
 $pH = 8,5$, alltså $[H^+] = 10^{-8,5}$ M och $[OH^-] = 10^{-5,5}$ M

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 12 \text{ mM}$$

Snabb lösning:

$$\begin{aligned} \text{Vid } pH \ 8,5 \text{ vet vi att } [HCO_3^-] \text{ dominerar. Alltså är } [HCO_3^-] &\approx 12 \text{ mM} \\ [H_2CO_3^*] &= [H^+] \cdot [HCO_3^-] / K_{a1} = 10^{-8,5} \cdot 12 \cdot 10^{-3} / 10^{-6,35} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [CO_3^{2-}] &= [HCO_3^-] \cdot K_{a2} / [H^+] = 12 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10,33} / 10^{-8,5} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ Alk &= [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] = 12 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-4} + 10^{-5,5} - 10^{-8,5} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Exakt lösning:

Tre okända; $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$; så vi behöver 3 ekvationer.

$$\text{Ekv 1: } C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$\text{Ekv 2: } K_{a1} = [H^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*]$$

$$\text{Ekv 3: } K_{a2} = [H^+] \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$$

Lös ekvationssystemet.

$$\text{Ekv 1: } [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_T$$

$$\text{Ekv 2: } [H_2CO_3^*] \cdot K_{a1} - [H^+] \cdot [HCO_3^-] = 0$$

$$\text{Ekv 3: } [HCO_3^-] \cdot K_{a2} - [H^+] \cdot [CO_3^{2-}] = 0$$

Steg 1, få bort $H_2CO_3^*$

$$\begin{aligned} \text{Ekv 1: } & [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_T \\ \text{Ekv 2: } & -[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 0 \end{aligned}$$

$$\text{Ekv 1\&2: } [\text{HCO}_3^-](1 + [\text{H}^+] / K_{a1}) + [\text{CO}_3^{2-}] = C_T$$

Steg 2, få bort CO_3^{2-}

$$\begin{aligned} \text{Ekv 1\&2: } & [\text{HCO}_3^-](1 + [\text{H}^+] / K_{a1}) + [\text{CO}_3^{2-}] = C_T \\ \text{Ekv 3: } & [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] - [\text{CO}_3^{2-}] = 0 \end{aligned}$$

$$\text{Ekv 1\&2\&3: } [\text{HCO}_3^-] (1 + [\text{H}^+] / K_{a1} + K_{a2} / [\text{H}^+]) = C_T$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{a1} + K_{a2} / [\text{H}^+]) = 12 \cdot 10^{-3} / (1 + 10^{-8.5} / K_{a1} + K_{a2} / 10^{-8.5}) = 11,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 10^{-8.5} \cdot 11,7 \cdot 10^{-3} / K_{a1} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] = 11,7 \cdot 10^{-3} \cdot K_{a2} / 10^{-8.5} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 11,7 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} + 10^{-5.5} - 10^{-8.5} = 12,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Svar snabb lösning:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [\text{HCO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}, [\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{Alk} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Svar exakt lösning:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [\text{HCO}_3^-] = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ M}, [\text{CO}_3^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{Alk} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Ö4-4. Lösninggång:

Ett vatten har ett pH på 7 och en C_T på 12 mM. (C_T är den totala koncentrationen av oorganiskt kol). Beräkna koncentrationerna av alla kolföreningarna i karbonatsystemet samt vattnets alkalinitet.

Lösning:

Vi letar efter $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ och alkalinitet

$$\text{pH} = 7, \text{ alltså } [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M och } [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 12 \text{ mM}$$

Snabb lösning

Vid pH 7 vet vi att $[\text{CO}_3^{2-}]$ är väldigt låg. Alltså är $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] \approx 12 \text{ mM}$

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

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1}$$

Substitution ger:

$$C_T = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} + [\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-] \cdot (1 + [\text{H}^+] / K_{a1})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{a1}) = 12 \cdot 10^{-3} / (1 + 10^{-7} / K_{a1}) = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Exakt lösning

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{a1} + K_{a2} / [\text{H}^+]) = 12 \cdot 10^{-3} / (1 + 10^{-7} / K_{a1} + K_{a2} / 10^{-7}) = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 10^{-7} \cdot 9,8 \cdot 10^{-3} / K_{a1} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] = 9,8 \cdot 10^{-3} \cdot K_{a2} / 10^{-7} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Svar snabb lösning:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{HCO}_3^-] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{CO}_3^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{Alk} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Svar exakt lösning:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{HCO}_3^-] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{CO}_3^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{Alk} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ö4-5. Lösningsgång:

Vad har rent vatten för pH om det är i jämvikt med luftens partialtryck av CO₂? (0,04% = 0,0004 atm)?

Lösning

Vi kan räkna ut [H₂CO₃*] baserat på partialtrycket av CO₂ i luft.

$$K_H = 10^{-1,47} \text{ M/atm} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/p_{\text{CO}_2} \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-1,47} \cdot 0,0004 = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

För att beräkna pH kan vi använda jämviktsekvationerna och en laddningsbalans:

$$\text{Ekv 1: } K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{Ekv 2: } K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$\text{Ekv 3: } K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{Ekv 4: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Ekvationssystemet ovan har fyra ekvationer och fyra okända, alltså går de att lösa.

Snabb lösning:

Inse att vattnet måste vara surt. (Det är neutralt från början och H₂CO₃ leder till att det försuras). Detta betyder att [CO₃²⁻] är försumbar jämfört med [HCO₃⁻]. Vi kan alltså förenkla ekv 4.

$$\text{Ekv 4: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-]$$

Genom substitution kan vi skriva ekv 4 som en funktion av [H⁺]:

Ekv 1 och 2 in i Ekv 4:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$[\text{H}^+] = (10^{-14} + 10^{-6,35} \cdot 1,36 \cdot 10^{-5})^{0,5} = 2,46 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 5,61$$

Exakt lösning

$$\text{Ekv 4: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Ekv 1 och 2 in i Ekv 4:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Ekv 3 in i Ekv 4:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+] + 2 \cdot K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]$$

Sätt in uttrycket för [HCO₃⁻]

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+] + 2 \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+]^3 = K_w \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+] \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + 2 \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$[\text{H}^+]^3 - [\text{H}^+] \cdot (K_w + K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]) - 2 \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 0$$

Jobbig att lösa, använd t.ex. Mathematica.

$$[\text{H}^+] = 2,47 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = 5,61$$

Svar snabb lösning: pH = 5,61

Svar exakt lösning: pH = 5,61

Ö4-6: Vad har rent vatten för pH om det är i jämvikt med naturgas som har ett partialtryck av CO₂ på 0,40 atm?

Svar: pH = 4,11

Ö4-7. Lösninggång:

Ett vatten har pH 7,5 och alkaliniteten 10 mM. Vad blir pH om 8 mM HCl tillsätts?

Lösning:

Från början har vi:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

Eftersom pH 7,5 kan vi anta att $[\text{CO}_3^{2-}]$ är försumbar. Även $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ är försumbar, alltså:

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

HCl är en stark syra som kommer lösa sig som H^+ och Cl^- vid tillsats i vatten. Tillsatsen av H^+ leder till minskad alkalinitet.

Alkaliniteten efter tillsats kommer bli:

$$\text{Alk} = 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Vi kan fortfarande anta att $[\text{CO}_3^{2-}]$ är försumbar och vi kan anta att C_T är konstant.

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Antag även att $[\text{HCO}_3^-]$ är stort i förhållande till $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 7,1 \cdot 10^{-4} + 8 \cdot 10^{-3} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cdot K_{a1} / [\text{HCO}_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5,71$$

Svar: pH 5.71

Ö4-8: Ett vatten har pH 7,5 och alkaliniteten 100 mM. Vad blir pH om 8 mM HCl tillsätts?

Svar: pH 7,14

Ö4-9. Lösninggång:

I ett vattenverk har vattnet pH 6,7 och alkaliniteten 0,5 mM. Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tillsätts för att höja pH till 7,5. Hur mycket kalk behöver tillsättas och vad blir alkaliniteten? Hur mycket bidrar den tillsatta kalken till vattnets hårdhet?

Lösning:

Från början har vi pH 6,7 och alkalinitet 0,5 mM.

$$[\text{H}^+] = 10^{-6,7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7,3} \text{ M}$$

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

Antag $[\text{CO}_3^{2-}]$ är försumbar:

$$5 \cdot 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-] + 10^{-7,3} - 10^{-6,7}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

När vi sedan tillsätter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ så antar vi att C_T är konstant, bara pH förändras.

$$\text{pH} = 7,5 \text{ och } C_T = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{a1} + K_{a2} / [\text{H}^+]) = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2} / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{a1} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Förändringen i alkalinitet är alltså $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Varje mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ger två mol OH^- (vilka bidrar till alkaliniteten). Alltså måste vi tillsätta:

$$1,8 \cdot 10^{-4} / 2 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M } \text{Ca}(\text{OH})_2$$

Bidraget tillvattnets hårdhet blir $9 \cdot 10^{-5} \text{ M Ca}^{2+}$, vilket motsvarar:
 $9 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1000 \text{ mM/M} \cdot 5,608 \text{ }^\circ\text{dH/mM} = 0,50 \text{ }^\circ\text{dH}$

Svar: $9 \cdot 10^{-5} \text{ M Ca(OH)}_2$ måste tillsättas och det bidrar med $0,50 \text{ }^\circ\text{dH}$ till hårdheten. Alkaliniteten blir $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Ö4-10: I ett avloppsreningsverk har ett processvatten pH 6,0 och alkaliniteten 1 mM. Hur mycket NaOH måste tillsättas för att höja pH till 7,5? Vad blir alkaliniteten?

Svar: $2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaOH}$ måste tillsättas. Alkaliniteten blir $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Ö4-11. Lösninggång:

En sjö med volymen $190\,000 \text{ m}^3$ är försurad. Den har ett pH på 5,2 och C_T är $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Hur mycket kalk (CaCO_3) behöver vi tillsätta för att höja sjöns alkalinitet till 0,2 mM? Vad blir pH?

Lösning:

Vid pH 5,2 utgörs C_T av $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$.

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

$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cdot K_{a1} / [\text{H}^+] = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$\text{Alk} = 2,1 \cdot 10^{-6} + 10^{-8,8} - 10^{-5,2} = -4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Efter tillsatts av CaCO_3 ska alkaliniteten blir $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

CaCO_3 kommer att lösa upp sig som Ca^{2+} och CO_3^{2-} . Alkaliniteten kommer att öka motsvarande $2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$.

$0,2 \cdot 10^{-3} = -4,2 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot x$, där x är mängden CaCO_3 som tillsätts.

$x = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

CaCO_3 har molvikt på 100 g/mol. Tillsatt mängd är alltså: $1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$. Om vi multiplicerar med sjöns volym blir mängden 1940 kg CaCO_3 .

Koncentrationen H^+ kan räknas ut om vi antar att $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ är samma som innan tillsats och att all sjöns alkalinitet utgörs av $[\text{HCO}_3^-]$:

$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cdot K_{a1} / [\text{HCO}_3^-] = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7,2$

Svar: 1940 kg CaCO_3 måste tillsättas, pH blir 7,2.

Ö4-12. Lösninggång:

Rejektvatten (ett processvatten vid avloppsreningsverk) har en koncentration ammoniumkväve på 1000 mg/L. Ammonium tas bort genom att oxideras till nitrat. Oxidationen försurar vattnet: $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

Om rejecktvalet har en alkalinitet på 50 mM, hur mycket NaOH måste vi tillsätta för att förhindra att all alkalinitet konsumeras av ammoniumoxidationen?

Lösning:

Kväve har en molvikt på 14 g/mol. Koncentrationen ammonium är: $1000/14 = 7,14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Om allt oxideras frigörs $2 \cdot 7,14 \cdot 10^{-2} = 0,143 \text{ M H}^+$

Från början har vattnet $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ alkalinitet. Vi måste tillsätta $0,143 - 5 \cdot 10^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Eftersom NaOH löser upp sig som Na^+ och OH^- bidrar varje mol NaOH till 1 M alkalinitet. Vi måste alltså tillsätta $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$.

Svar: $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$