

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

И.И. Антонова, Р.М. Мухаметшина

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к практическим занятиям по дисциплине

«Химия окружающей среды»

для бакалавров по направлению подготовки 20.03.01

Техносферная безопасность

Казань
2022

УДК 543
ББК 24.5
А72

А72 Учебно-методическое пособие к практическим занятиям по дисциплине «Химия окружающей среды» по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность / И.И. Антонова, Р.М. Мухаметшина. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2022. – 96 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Химия окружающей среды».

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность, направленность (профиль) «Инженерная защита окружающей среды».

Рецензенты:

Профессор кафедры «Технологии неорганических веществ и материалов»
Казанского национального исследовательского технологического университета,
доктор технических наук **Р.Т. Ахметова**

Доцент кафедры «Химия и инженерная экология в строительстве»
Казанского государственного архитектурно-строительного университета,
кандидат химических наук **Н.С. Громаков**

УДК 543
ББК 24.5

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2022

© И.И. Антонова,
Р.М.Мухаметшина, 2022

Содержание

Введение	4
1. Физико-химические процессы в атмосфере	5
1.1. Состав и строение атмосферы.....	8
1.2. Устойчивость атмосферы. Ионосфера Земли.....	21
1.3. Образование и разрушение озона в атмосфере	22
2. Физико-химические процессы в гидросфере.....	28
2.1. Свойства воды и состав природных вод.....	29
2.2. Способы классификации природных вод.....	32
2.3. Формирование химического состава природных вод	34
2.4. Кислотно-основное равновесие в природных водах	47
2.5. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере	62
3. Физико-химические процессы в литосфере.....	74
3.1. Строение литосферы и структура земной коры	76
3.2. Состав почв	78
3.3. Поглощительная способность почв	83
3.4. Щелочность и кислотность почв	87
3.5. Соединения азота и фосфора в почве	90
Библиографический список.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой дисциплины «Химия окружающей среды». Предназначено для студентов направления подготовки Техносферная безопасность, профиль «Инженерная защита окружающей среды».

Предлагаемое пособие к практическим занятиям включает вопросы и задачи по основным разделам курса «Химия окружающей среды» и призвано научить будущих инженеров-экологов решать задачи, связанные с физико-химическими процессами, происходящими в атмосфере, гидросфере и литосфере. В каждом разделе приведены примеры решения типовых задач, а также расчетные задачи и контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов. Цель учебно-методического пособия – показать, как следует применять теоретические знания при решении задач различной степени сложности. Для этого проводится детальное обсуждение способов решения типовых задач, которые относятся к наиболее важным теоретическим разделам химии окружающей среды.

Учебное пособие составлено в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования к содержанию уровня подготовки студентов по дисциплине «Химия окружающей среды».

1. Физико-химические процессы в атмосфере

Атмосфера – газовая оболочка Земли, связанная с ней силой тяжести и принимающая участие в ее суточном и годовом вращении.

Атмосфера – это смесь молекулярных, диссоциированных и ионизированных газов, находящихся на различных высотах, между которыми происходят постоянные реакции, обуславливающие образование, как легких, так и более тяжелых частиц. Все это приводит к «перемешиванию» атмосферы и к изменению ее постоянного основного состава.

Общая масса газовой оболочки атмосферы составляет $5,14 \cdot 10^{15}$ т. Это примерно одна миллионная часть массы Земли. Состав атмосферы претерпевал серьезные изменения в различные геологические эпохи.

Роль атмосферы на планете переоценить трудно: человек ежедневно потребляет 12–15 кг воздуха, вдыхая ежеминутно 5–100 л, может прожить без воздуха ~ 5 минут.

Общий состав атмосферы почти одинаков по всей Земле в результате высокой степени перемешивания в пределах атмосферы. В горизонтальном направлении перемешивание осуществляется благодаря вращению Земли. Вертикальное перемешивание в основном является результатом нагревания поверхности Земли приходящим солнечным излучением.

По химическому составу атмосфера Земли подразделяется на нижнюю – гомосферу (до 100 км), имеющую состав, сходный с приземным воздухом, и верхнюю – гетеросферу, неоднородного химического состава. Гетеросфера находится настолько высоко (сотни километров), что давление здесь крайне низкое. Граница, которая разделяет эти две части, называется турбопаузой.

По физическим свойствам атмосфера имеет ярко выраженное слоистое строение и подразделяется на несколько сфер.

Тропосфера – это нижняя часть атмосферы, в которой сосредоточено более 75 % массы всей атмосферы ($5 \cdot 10^{18}$ кг). Ее высота определяется интенсивностью вертикальных (восходящих или нисходящих) потоков воздуха, вызванных нагреванием земной поверхности. Поэтому на экваторе она простирается до высоты 16–18 км, в умеренных широтах – до 10–11 км, а на полюсах – до 8 км. Отмечено закономерное понижение температуры воздуха с высотой – в среднем на $0,6$ °C на каждые 100 м.

Высота 11,8 км принимается за среднюю границу тропосферы, называемую тропопаузой, которая находится на экваторе на высоте 16–18 км, над умеренными широтами – до 10–12 км, на полюсах – 8–10 км.

Стратосфера – располагается выше тропосферы до высоты 50–55 км. В стратосфере находится 20 % всей массы атмосферы. Температура у ее верхней границы повышается, что связано с наличием здесь пояса озона на высотах 20–30 км в зависимости от широты. Наличие озонового слоя имеет исключительное значение для живых организмов Земли.

Мезосфера – верхняя граница этого слоя располагается до высоты 80–85 км. Главная ее особенность – резкое понижение температуры до (-75 – -90) °C у ее верхней границы. Здесь фиксируются серебристые облака, состоящие из

ледяных кристаллов.

Верхней границей мезосферы является мезопауза, в зоне которой температура достигает $\sim 190\text{ K}$ ($-83\text{ }^\circ\text{C}$).

Ионосфера (термосфера) – располагается до высоты 800 км, для нее характерно значительное повышение температуры (более $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Под действием ультрафиолетового излучения Солнца газы находятся в ионизированном состоянии. С ионизацией газов связано свечение газов и возникновение полярных сияний. Ионосфера обладает способностью многократно отражать радиоволны, что обеспечивает дальнюю радиосвязь на Земле.

Экзосфера – располагается выше 800 км и простирается до 2000–3000 км. Здесь температура превышает $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость движения газов приближается к критической величине $11,2\text{ км/с}$. Далее господствуют атомы водорода и гелия, которые образуют вокруг Земли корону, простирающуюся до высоты 20 тыс. км.

Главными компонентами атмосферы являются азот, кислород и аргон: на их долю в приземном слое приходится соответственно 78, 21 и 0,9% (об.). На долю всех остальных компонентов приходится менее 0,1% (об.), но их роль в общей динамике состояния атмосферы чрезвычайно велика. Объемные концентрации постоянно содержащихся в атмосфере (так называемых «квазипостоянных») компонентов ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{He}, \text{Xe}, \text{Kr}, \text{H}_2$) остаются практически неизменными вплоть до высоты 100 км. Содержание других («активных») газов и аэрозолей существенно меняется в зависимости от сезона, географического положения и высоты над уровнем моря. Антропогенное влияние на состав атмосферы ограничено, в основном, изменениями концентрации «активных» газов и аэрозолей.

Наиболее полно изучен сегодня нижний слой атмосферы – тропосфера. Совершенствование методов газового анализа может привести к обнаружению дополнительных, до сих пор неизвестных компонентов воздуха. Основные составные части атмосферы следует разделить на группы: постоянные, переменные и случайные. К первой относят кислород, азот и инертные газы, содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте взята проба воздуха. Ко второй группе относят углекислый газ и водяной пар. К третьей группе относятся случайные компоненты, определенные местными условиями (например, около металлургических комбинатов – диоксид серы, в местах разложения органических соединений – аммиак).

Одной из наиболее важных характеристик атмосферы является ее устойчивость, т.е. способность препятствовать вертикальным движениям воздуха и сдерживать турбулентность.

Когда небольшой объем воздуха перемещается в атмосфере вверх, он оказывается в слоях с более низким давлением и испытывает расширение с понижением температуры. Обычно такое расширение происходит достаточно быстро, т.е. можно предположить отсутствие теплоотдачи между рассматриваемым объемом воздуха и окружающей атмосферой (адиабатическое расширение).

В отсутствие трения и инерционных эффектов соотношение между изменениями давления P и высоты H для элементарного объема газа V в гравитационном поле имеет вид:

$$dP = -\rho(g/G)dH, \quad (1.1)$$

где ρ - плотность атмосферы (предполагается постоянной);

g - ускорение силы тяжести;

G - гравитационная постоянная.

Первый закон термодинамики для замкнутой системы, состоящей из идеального газа, может быть записан в виде:

$$dQ = dU + dW = dU + pdV = C_p dT - (1/\rho)dP, \quad (1.2)$$

где dQ - количество передаваемого тепла;

U - внутренняя энергия системы;

W - работа, совершаемая системой;

C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении системы.

В случае адиабатического процесса уравнение преобразуется к виду:

$$C_p dT = (1/\rho)dP. \quad (1.3)$$

Из уравнений (1) и (3) получаем:

$$\left(-\frac{dT}{dH}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{C_p}.$$

Если пренебречь изменением g и C_p с высотой, то, подставляя численные значения $g = 0,806 \text{ м/с}^2$, $G = 1$, $C_p = 1,005 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ (при температуре 18-20⁰С), получим:

$$\left(-\frac{dT}{dH}\right)_{\text{адиаб}} = -0,0098 \text{ (град/м)}.$$

Это соотношение удобно для определения отрицательного температурного градиента в атмосфере. Он определяется как сухоадиабатический вертикальный градиент температуры и обозначается специальным символом Γ :

$$\Gamma = \left(-\frac{dT}{dH}\right)_{\text{адиаб}} = 1\text{К/100 м}.$$

Если воздух содержит водяные пары, температурный градиент может существенно отличаться от значения 1К/100. Так, адиабатический вертикальный градиент температуры для насыщенными парами воды атмосферы

равен $0,6\text{K}/100\text{ м}$. При точной оценке вертикального температурного градиента необходимо учитывать его зависимость от температуры воздуха.

Для сравнительных целей применяется международная стандартная атмосфера, определенная на основании средних метеорологических данных.

Осредненная температура в средних широтах уменьшается линейно с высотой до 11 км. При этом средняя температура на уровне моря и на высоте 11 км принимается равной 288 и 217 К соответственно. Стандартный, или нормальный адиабатический вертикальный, температурный градиент исходя из этого равен:

$$\left(-\frac{dT}{dH}\right)_{\text{адиаб}} = (288 - 217)/(11 \cdot 10^3) = 0,00645 \text{ (К/м)}.$$

Устойчивость атмосферы проявляется в отсутствии в ней значительных вертикального движения и перемещения. В этом случае загрязняющие вещества, выброшенные в атмосферу вблизи земной поверхности, будут иметь тенденцию задерживаться там. Однако, перемешиванию воздуха в тропосфере способствует много различных факторов, среди которых следует выделить температурный градиент и механическую турбулентность, обусловленную взаимодействием ветра с поверхностью Земли.

Решение типовых задач

1.1. Состав и строение атмосферы

Пример 1.1. Во сколько раз будет превышено значение максимально разовой ПДК для уксусной кислоты, равное $0,2\text{ мг/м}^3$, если на складе произошла авария (разлилась кислота) и установилось динамическое равновесие между парами и жидкой уксусной кислотой? Парциальное давление уксусной кислоты принять равным 3 Па. Атмосферное давление равно 101,3 кПа, температура $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Для решения задачи найденную концентрацию уксусной кислоты в воздухе и ПДКм.р необходимо выразить в одних и тех же единицах измерения и определить их отношение. Определим концентрацию уксусной кислоты в воздухе, сделав допущение о том, что пары уксусной кислоты являются идеальным газом. Поскольку известно, что уравнение состояния идеального газа применимо к смесям так же, как и к индивидуальным газам, то можно записать:

$$C=n/V= P/ (RT)$$

где C – концентрация паров уксусной кислоты, моль/л; n – количество молей уксусной кислоты в объеме V ; P – парциальное давление паров уксусной

кислоты, кПа; R – универсальная газовая постоянная: $R = 8,12 \text{ л} \cdot \text{кПа}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;
 T – температура воздуха, К.

$$C = 3 \cdot 10^{-3} / (8,12 \cdot 298) = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Выразим полученное значение концентрации в $\text{мг}/\text{м}^3$

$$C' (\text{мг}/\text{м}^3) = C (\text{моль/л}) M \cdot 10^3 \cdot 10^3,$$

где M – молярная масса, г/моль; для уксусной кислоты $M = 60 \text{ г/моль}$; 10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы; 10^3 – коэффициент перевода литров в кубические метры.

$$C' = 1,23 \cdot 10^{-6} \cdot 60 \cdot 1000000 = 74,4 \text{ мг}/\text{м}^3.$$

Определим отношение концентрации уксусной кислоты в воздухе к ПДК_{м.р}:

$$\alpha = C' / \text{ПДК}_{\text{м.р}} = 74,4 / 0,2 = 370.$$

Ответ. Концентрация паров уксусной кислоты превысит значение ПДК_{м.р} в 370 раз.

Пример 1.2. Превышается ли, и если да, то во сколько раз, значение максимально разовой ПДК для аммиака, равное $0,2 \text{ мг}/\text{м}^3$, при обнаружении его запаха, если порог обнаружения запаха для аммиака составляет 46,6 ppm? Атмосферное давление равно 100 кПа, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Для ответа на вопрос концентрацию, соответствующую порогу обнаружения запаха, и ПДК_{м.р} необходимо привести к одинаковым единицам измерения и найти их отношение. Выразим концентрацию аммиака в миллиграммах на кубический метр:

$$C' = C'' M T_0 P / (V_m T P_0),$$

где C' и C'' – концентрация аммиака, выраженная в $\text{мг}/\text{м}^3$ и ppm соответственно; M – молярная масса аммиака (17 моль/л); V_m – объем, занимаемый одним молем газа при нормальных условиях: температура $T_0 = 273 \text{ К}$, давление $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$, $V_m = 22,4 \text{ л}$; T и P – температура, К, и давление воздуха, кПа, в рассматриваемых условиях.

$$C' = 46,6 \cdot 17 \cdot 273 \cdot 100 / (22,4 \cdot 298 \cdot 101,3) = 32,0 \text{ мг}/\text{м}^3.$$

Найдем соотношение концентрации аммиака при обнаружении запаха и ПДК_{м.р}:

$$\alpha = C' / \text{ПДК}_{\text{м.р}} = 32,0 / 0,2 = 160.$$

Ответ. При обнаружении запаха аммиака его концентрация в воздухе в 160 раз превысит значение ПДКм.р.

Пример 1.3. Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения ПДКм.р, равного 0,035 мг/м³?

Решение. Определим число молей формальдегида в кубическом метре воздуха:

$$C = C' / (M \cdot 10^3),$$

где C и C' – концентрация формальдегида в воздухе, выраженная в моль/м³ и мг/м³ соответственно; M – молярная масса формальдегида (30 г/моль); 10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы. Число молей формальдегида в 1 м³ воздуха при концентрации, равной ПДКм.р, составит:

$$C = 0,035 / (30 \cdot 10^3) = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3.$$

Число молекул формальдегида в кубическом сантиметре воздуха - N (см⁻³) можно определить по уравнению:

$$N = C \cdot 10^{-6} \cdot N_A,$$

где C – концентрация формальдегида в воздухе, моль/м³; N_A – число Авогадро, мол./моль; 10^{-6} – коэффициент перевода метров кубических в сантиметры кубические.

$$N = 1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}.$$

В размерности N , мол./см³, слово «молекула» («мол.») обычно опускается, размерность записывается как см⁻³.

Ответ. При концентрации формальдегида, равной ПДКм.р, в каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $7,0 \cdot 10^{11}$ молекул CH_2O .

Пример 1.4. В восьмидесятых годах 20-го века среднегодовая концентрация диоксида углерода в атмосфере, приеденная к температуре 273К и давлению воздуха 101,3 кПа, достигла 340млн⁻¹. Определите значения концентрации CO_2 в % (об.), см⁻³, моль/л, мг/м³ и парциальное давление CO_2 в Па при средней температуре воздуха вблизи поверхности Земли.

Решение. Выразим CO_2 % (об.) C''' :

$$C''' = C'' \cdot 10^{-4},$$

где C'' - концентрация CO_2 , выраженная в млн⁻¹, или ppm; 10^{-4} - коэффициент перевода млн⁻¹ (или ppm) в % (об.);

$$C''' = 342 \cdot 10^{-4}\% \text{ (об.)} = 0,034\% \text{ (об.)}.$$

При нормальных условиях (температура 0°C, давление – 101,3 кПа в сантиметре газа содержится $2,69 \cdot 10^{10}$ молекул (эту величину часто называют числом Лошмидта). Это число получается при делении общего числа молекул в 1 моле любого газа (числа Авогадро) на объем V_M , занимаемый этим количеством газа (мольный объем газа), выраженный см^3 :

$$N_0 = N_A/V_M = 6,02 \cdot 10^{23}/(22,4 \cdot 10^3) = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Поскольку мольный объем газа меняется в зависимости от температуры и давления газа, при температуре T и атмосферном давлении P число молекул в кубическом сантиметре любого газа составит:

$$N_T = N_0 T_0 P / (T P_0),$$

где N_T и N_0 - числа молекул в кубическом сантиметре любого газа при заданных и нормальных условиях соответственно; T_0 , P_0 и T , P - температура и давление при нормальных и заданных условиях соответственно.

При 15°C (288 К) и нормальном атмосферном давлении общее количество молекул идеального газа или смеси идеальных газов в одном кубическом сантиметре составит:

$$N_{288} = 2,69 \cdot 10^{19} \cdot 273 \cdot 101,3 / (288 \cdot 101,3) = 2,55 \cdot 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Количество молекул диоксида углерода в кубическом сантиметре воздуха ($N_{д.у}$) при условии, что воздух и диоксид углерода ведут себя как идеальные газы, можно определить, зная его объемную долю:

$$N_{д.у} = N_{288} C^*,$$

где C^* - объемная доля диоксида углерода в воздухе;

$$N_{д.у} = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 3,4 \cdot 10^{-4} = 8,7 \cdot 10^{15} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Определим парциальное давление диоксида углерода в воздухе. Значения объемных концентраций примесей приводятся обычно в пересчете на сухой воздух; при определении парциального давления в реальных условиях следует учитывать парциальное давление паров воды, которые всегда присутствуют в атмосферном воздухе. Поэтому рекомендуется пользоваться следующим уравнением:

$$P = (P_{\text{возд}} - P_{\text{воды}}) C''' / 100,$$

где P - парциальное давление примеси, кПа; $P_{\text{возд}}$ - атмосферное давление, кПа; $P_{\text{воды}}$ - давление паров воды, кПа; C''' - концентрация примеси, % (об.); 100 - коэффициент перевода % (об.) в доли.

Однако, поскольку в условиях задачи отсутствуют данные о парциальном давлении паров воды в воздухе, проведем упрощенный расчет:

$$P = P_{\text{возд}} C''' / 100$$

$$P = 101,3 - 3,4 \cdot 10^{-2} / 100 = 3,46 \cdot 10^{-2} \text{ (кПа)} = 35 \text{ (Па)}.$$

Количество молей диоксида углерода в литре воздуха определим по уравнению (см. Пример 1.1):

$$C_{\text{д.у}} = P / (RT),$$

где C - концентрация диоксида углерода, моль/л;

$$C_{\text{д.у}} = 3,46 \cdot 10^{-2} / (8,314 \cdot 288) = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Количество мг диоксида углерода в кубическом метре воздуха составит:

$$C'_{\text{д.у}} = C_{\text{д.у}} M \cdot 10^6,$$

где M — молярная масса CO_2 , г/моль;

$$C' = 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 44 \cdot 10^6 = 660 \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Ответ: концентрация диоксида углерода в воздухе составит: 0,034% (об.); $8,7 \cdot 10^{15}$ (см⁻³); $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 660 мг/м³; парциальное давление диоксида углерода равно 35 Па.

Пример 1.5. При одновременном присутствии CO и O_2 во вдыхаемом воздухе в крови устанавливается равновесное отношение концентраций карбоксигемоглобина и оксигемоглобина, которое пропорционально отношению парциальных давлений газов:

$$[\text{COHb}] / [\text{O}_2\text{Hb}] = K P_{\text{CO}} / P_{\text{O}_2}.$$

Коэффициент пропорциональности K для крови человека изменяется в пределах от 200 до 250. Содержание оксида углерода в сигаретном дыме составляет 400-450 млн⁻¹. Какое среднее содержание карбоксигемоглобина может наблюдаться в организме курильщика, который дышит сигаретным дымом, если содержание кислорода в табачном дыме соответствует средним для приземного воздуха значениям? К каким последствиям это может привести, если известно, что при контакте с гемоглобином крови человека оксид углерода образует карбоксигемоглобин COHb , при этом снижается доля гемоглобина,

связанного с кислородом (оксигемоглобина – O_2Hb), и нарушается кислородный обмен в организме? При концентрации карбоксигемоглобина в крови, равной 2-5 %, наблюдается поражение центральной нервной системы, выражающееся в нарушении ряда психомоторных функций. При содержании $COHb$ в крови более 5 % происходят функциональные изменения сердечной и легочной деятельности. В случае содержания $COHb$ в крови 10-80% наблюдаются головные боли, спазмы, респираторные нарушения, может наступить смерть.

Решение. Парциальное давление оксида углерода в сигаретном дыме P_{CO} можно определить по уравнению:

$$P_{CO} = P_{\text{общ}} \alpha_{CO},$$

где $P_{\text{общ}}$ - общее давление смеси (по условию задачи равно давлению воздуха, при нормальных условиях – 101,3 кПа); α_{CO} – объемная доля оксида углерода в табачном дыме (примем среднее значение из интервала концентраций CO $\alpha_{CO} = 425 \cdot 10^{-6}$);

$$P_{CO} = 101,3 \cdot 425 \cdot 10^{-6} = 4,30 \cdot 10^{-2} \text{ (кПа)}.$$

Парциальное давление кислорода в табачном дыме по условию задачи равно парциальному давлению кислорода в приземном воздухе и без учета содержания паров воды в воздухе составляет:

$$P_{\text{кисл}} = 101,3 \cdot 0,2095 = 21,2 \text{ (кПа)}.$$

Принимая значение коэффициента пропорциональности в уравнении, связывающем отношение концентраций карбоксигемоглобина и оксигемоглобина в крови человека с отношением парциальных давлений газов, равным 225, определим среднее отношение карбоксигемоглобина и оксигемоглобина в крови человека, вдыхающего табачный дым:

$$[COHb]/[O_2Hb] = K \cdot P_{CO}/P_{O_2} = 225 \cdot 4,30 \cdot 10^{-2}/21,2 = 0,456.$$

Примем процентное содержание гемоглобина, связанного с оксидом углерода (карбоксигемоглобина), в крови курильщика, вдыхающего табачный дым, за $X\%$. Тогда содержание оксигемоглобина составит $[O_2Hb] = (100 - X)\%$, а их отношение можно выразить уравнением:

$$[COHb]/[O_2Hb] = X/(100 - X) = 0,456.$$

Решая это уравнение, найдем $X = 31\%$. Таким образом, среднее содержание карбоксигемоглобина в крови курильщика, вдыхающего табачный дым, составит 31%.

Это значение находится в интервале от 10 до 80%, поэтому (см. условия задачи) будут наблюдаться головные боли, спазмы, респираторные нарушения, может наступить смерть.

Ответ: среднее содержание карбоксигемоглобина в организме курильщика, который дышит сигаретным дымом, составит 31%. У курильщика, вдыхающего табачный дым, будут наблюдаться головные боли, спазмы, респираторные нарушения, может наступить смерть.

Пример 1.6. Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если температура снизилась с 30°C в 12 ч дня до 15°C? В полдень относительная влажность воздуха составляла $\varphi = 40\%$.

Решение. Для решения задачи необходимо воспользоваться справочными данными о влажности воздуха. Равновесное парциальное давление паров воды в воздухе равно:

при 30°C $P_{\text{абс}} = 0,04187$ атм;

при 15°C $P_{\text{абс}} = 0,01683$ атм.

Определим парциальное давление паров воды в полдень:

$$P(30^\circ\text{C}) = P(30^\circ\text{C})_{\text{абс}} \cdot \varphi$$
$$P(30^\circ\text{C}) = 0,04187 \cdot 40/100 = 0,01675 \text{ (атм)}.$$

Сравним полученное значение с равновесным парциальным давлением паров воды при 15°C:

$$P(30^\circ\text{C}) = 0,01675 \text{ атм} < 0,01683 \text{ атм} = P(15^\circ\text{C})_{\text{абс}}.$$

Следовательно, пары воды конденсироваться не будут, роса не образуется.

Ответ: выпадения росы не произойдет.

Пример 1.7 Масса атмосферы оценивается величиной $5 \cdot 10^{15}$ т. Определите количество кислорода в атмосфере в кг в допущении, что атмосфера состоит только из таких «квазипостоянных» компонентов, как азот, кислород и аргон, а их объемная концентрация соответствует значениям, характерным для приземного слоя атмосферы.

Решение. Для решения задачи на первом этапе необходимо определить среднюю молярную массу смеси газов, т. е. среднюю молярную массу воздуха $M_{\text{возд}}$:

$$M_{\text{возд}} = M_{\text{азот}} \cdot \alpha_{\text{азот}} + M_{\text{кисл}} \cdot \alpha_{\text{кисл}} + M_{\text{арг}} \cdot \alpha_{\text{арг}},$$

где $M_{\text{азот}}$, $M_{\text{кисл}}$ и $M_{\text{арг}}$ — молярная масса азота, кислорода и аргона соответственно; $\alpha_{\text{азот}}$, $\alpha_{\text{кисл}}$ и $\alpha_{\text{арг}}$ — объемные доли соответствующих компонентов смеси в воздухе.

$$M_{\text{возд}} = 28,01 \cdot 0,7810 + 32,00 \cdot 0,2095 + 39 \cdot 0,0095 = 28,96 \text{ (г/моль)}.$$

Зная общую массу атмосферы Q (г) и среднюю молярную массу воздуха $M_{\text{возд}}$ (г/моль), определим общее количество условных молей воздуха в атмосфере $N_{\text{возд}}$:

$$N_{\text{возд}} = M_{\text{атм}}/M_{\text{возд}};$$

$$N_{\text{возд}} = 5 \cdot 10^{15} \cdot 10^6/28,96 = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ (моль)},$$

где 10^6 — коэффициент перевода тонн в граммы.

Поскольку мольные и объемные доли газов в смеси равны между собой, можно найти количество молей кислорода в атмосфере:

$$N_{\text{кисл}} = N_{\text{возд}} \cdot \alpha_{\text{кисл}} = 1,7 \cdot 10^{20} \cdot 0,2095 = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ (моль)}.$$

Теперь легко найти массу кислорода в атмосфере:

$$Q_{\text{кисл}} = N_{\text{кисл}} \cdot M_{\text{кисл}} = 3,6 \cdot 10^{19} \cdot 32 = 11,5 \cdot 10^{20} \text{ (г)} \approx 12 \cdot 10^{17} \text{ (кг)}.$$

Ответ: масса кислорода в атмосфере равна $12 \cdot 10^{17}$ кг.

Пример 1.8. Во сколько раз количество молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха на высоте вершины Эльбрус (5621 м над уровнем моря) меньше, чем среднее значение у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальном атмосферном давлении?

Решение. Количество молекул, содержащееся в одном кубическом сантиметре воздуха ($n_{\text{в}}$), можно определить по уравнению:

$$n_{\text{в}} = N_{\text{А}} T_0 P_1 / (T_1 P_0 V_{\text{м}}),$$

где $N_{\text{А}}$ — число Авогадро; $V_{\text{м}}$ — молярный объем газа при стандартных условиях ($V_{\text{м}} = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$); T_0 , P_0 и T_1 , P_1 - значения температуры (К) и давления при стандартных условиях и в рассматриваемом случае соответственно.

Давление у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальных условиях равно давлению при стандартных условиях ($P_1 = P_0$). Средняя температура воздуха у поверхности Земли (на уровне моря) равна 288К. В этом случае количество молекул газов в кубическом сантиметре воздуха составит:

$$n_{\text{в,з}} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 / (288 \cdot 22,4 \cdot 10^3) = 2,55 \cdot 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Количество молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха ($n_{\text{к}}$) можно определить, зная его среднее содержание в воздухе:

где $C_{\text{к}}^*$ — объемная доля кислорода в воздухе.

Количество молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальном атмосферном давлении, средней температуре у поверхности и концентрации кислорода в приземном слое атмосферы, равной среднему значению, составит:

$$n_{к.з} = n_{в.з} C_{к}^*,$$

где $C_{к}^*$ - среднее значение концентрации кислорода в приземном слое воздуха, выраженное в объемных долях;

$$n_{к.з} = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 0,2095 = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Содержание молекул воздуха в атмосфере убывает с увеличением высоты над уровнем моря:

$$n_{в.Н} = n_{в.з} \exp[-MgH/(RT_{Н})],$$

где $n_{в.Н}$ - концентрация, молекул в воздухе на высоте H , см^{-3} ; $n_{в.з}$ - средняя концентрация молекул в воздухе на уровне моря, см^{-3} . M - средняя молярная масса воздуха ($M = 28,96 \cdot 10^{-3}$ кг/моль-см. Пример 1.7); g - ускорение силы тяжести ($g = 9,8$ м/с²); H — высота над уровнем моря, м; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $T_{Н}$ - средняя температура воздуха на высоте H , К.

Температуру на заданной высоте в тропосфере можно оценить по уравнению:

$$T_{Н} = T_{з} + \Delta T \cdot H,$$

Где $T_{Н}$ и $T_{з}$ - температуры на заданной высоте H и у поверхности Земли соответственно, К; ΔT - температурный градиент в стандартной тропосфере ($\Delta T = -6,5$ К/км-см).

Средняя температура атмосферы на высоте вершины Эльбрус составит:

$$T_{Н} = 288 + (-6,5) \cdot 5,621 = 252 \text{ (К)}.$$

Концентрация молекул воздуха на высоте вершины Эльбрус составит:

$$n_{в.Н} = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[-28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 5621 / (8,31 \cdot 252)] = 1,19 \cdot 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Поскольку соотношение чисел молекул «квазипостоянных» компонентов воздуха в единице объема практически не меняется в атмосфере до высоты вершины вершины Эльбрус ($n_{к.Н}$) по уравнению:

$$n_{к.Н} = N_{в.Н} C_{к}^* = 1,19 \cdot 10^{19} \cdot 0,2095 = 2,49 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Отношение количества молекул кислорода в воздухе у поверхности Земли (на уровне моря) и на вершине горы Эльбрус составит:

$$X = n_{к.з} / n_{к.Н};$$

$$X = 5,34 \cdot 10^{18} / (2,49 \cdot 10^{18}) = 2,1.$$

Ответ: концентрация молекул кислорода в воздухе на вершине Эльбрус в 2,1 раза меньше, чем у поверхности Земли

Пример 1.9. Определите среднее время пребывания паров воды в атмосфере, если по оценкам специалистов в атмосфере находится 12900 км^3 воды, а на поверхность суши и океана выпадает в виде атмосферных осадков в среднем $577 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ воды в год.

Решение. Среднее время пребывания паров воды в атмосфере в условиях динамического равновесия можно определить из уравнения:

$$\tau = A/Q,$$

где τ -время пребывания вещества, в единицах времени; A — количество вещества в атмосфере, в единицах массы; Q - скорость поступлений или вывода вещества из атмосферы, в единицах массы на единицу времени.

Для условий задачи имеем:

$$\tau = 12900 \cdot 10^9 / (577 \cdot 10^{12}) = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ года} = 8,2 \text{ дня},$$

Где 10^9 - коэффициент перевода км^3 в м^3 .

Ответ: среднее время пребывания воды в атмосфере составляет 8,2 дня.

Пример 1.10. Количество метана, поступающего ежегодно с поверхности Земли в атмосферу, составляет 550 млн т. среднее содержание метана в слое атмосферы, на который приходится 90% ее массы, составляет $1,7 \text{ млн}^{-1}$. Определите время пребывания метана в этом слое атмосферы, если принять, что в других частях атмосферы он отсутствует.

Решение. Оцененное нами ранее (см. Пример 1.7) количество молей воздуха в атмосфере равно $1,7 \cdot 10^{20}$. В слое, составляющем 90% массы атмосферы, будет содержаться воздуха

$$N_{\text{возд}} = 1,7 \cdot 10^{20} \cdot 90/100 = 1,53 \cdot 10^{20} \text{ (моль)}.$$

Количество молей метана, содержащегося в этом слое атмосферы, составит:

$$N_{\text{мет}} = N_{\text{возд}} C_{\text{мет}}^*,$$

где $C_{\text{мет}}^*$ — объемная доля метана в воздухе; по условию задачи $C_{\text{мет}}^* = 1,7 \text{ млн}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-6}$;

$$N_{\text{мет}} = 1,53 \cdot 10^{20} \cdot 1,7 \cdot 10^{-6} = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ (моль)}.$$

Масса метана в рассматриваемом слое атмосферы составит:

$$A_{\text{мет}} = N_{\text{мет}} M_{\text{мет}},$$

Где $M_{\text{мет}}$ — молярная масса метана (16 г/моль);

$$A_{\text{мет}} = 2,6 \cdot 10^{14} \cdot 16 = 41,6 \cdot 10^{14} \text{ (г)} = 41,6 \cdot 10^8 \text{ (т)}.$$

Время пребывания метана в атмосфере составит (см. Пример 1.9):

$$\tau = A/Q,$$

По условию задачи, $Q = 500$ млн т/год. Тогда

$$\tau = 41,6 \cdot 10^8 / (550 \cdot 10^6) = 7,6 \text{ (года)}.$$

Ответ: время пребывания метана в слое, содержащем 90% массы атмосферы, составляет 7,6 года.

Пример 1.11. Определите среднеквадратичную скорость движения молекул азота в приземном слое воздуха.

Решение. Среднеквадратичную скорость движения молекул идеального газа можно определить по уравнению:

$$\bar{v} = (3RT/M)^{1/2},$$

где \bar{v} - среднеквадратичная скорость молекул газа, м/с; R - универсальная газовая постоянная [$R = 8,314$ Дж/(моль · К)]; T - температура газа, К; M - молярная масса газа, кг/моль.

Средняя температура воздуха у поверхности Земли соответствует температуре нижней границы тропосферы. Для стандартной атмосферы эта температура равна 15°C . Для этого слоя воздуха, если принять, что он является идеальным газом, среднеквадратичная скорость движения молекул азота (N_2) составит:

$$\bar{v} = [3 \cdot 8,31 \cdot 287 / (28,0 \cdot 10^{-3})]^{1/2} = 500 \text{ (м/с)}.$$

Ответ: среднеквадратичная скорость движения молекул азота в приземном слое воздуха при температуре 15°C составит 500 м/с.

Пример 1.12. Среднеквадратичная скорость движения частиц на высоте 500 км соответствует температуре 1473 К. Определите, смогут ли покинуть атмосферу Земли атомы водорода, двигающиеся на этой высоте со среднеквадратичной скоростью?

Решение. Скорость, при которой материальные тела могут покинуть атмосферу Земли (вторая космическая скорость), равна 11,2 км/с. Для решения задачи необходимо определить среднеквадратичную скорость движения атомов

водорода (на заданной высоте водород будет находиться преимущественно в атомарном состоянии) и сравнить ее со второй космической скоростью.

Среднеквадратичная скорость движения атомов водорода при температуре 1473 К составит (см. пример 1.11):

$$\bar{v} = [3 \cdot 8,31 \cdot 1473 / (1 \cdot 10^{-3})]^{1/2} = 6,1 \cdot 10^3 \text{ (м/с)} = 6,1 \text{ (км/с)}.$$

Атмосферу Земли могут покинуть атомы водорода, имеющие скорость движения выше или равную второй космической скорости (11,2 км/с), что не выполняется в данном случае.

Ответ: Атомы водорода, двигающиеся на высоте 500 км со среднеквадратичной скоростью, не могут покинуть атмосферу Земли.

Пример 1.13. Распределение частиц по скорости броуновского движения в соответствии с уравнением Максвелла – Больцмана позволяет найти долю частиц, имеющих определенную скорость движения в заданном интервале скоростей:

$$\Delta N/N = 4\pi [m/(2\pi kT)]^{3/2} v^2 \cdot \Delta v \cdot \exp[-mv^2/(2kT)].$$

Требуется рассчитать долю атомов водорода, имеющих скорость движения 12 км/с и, следовательно, способных покинуть атмосферу Земли, среди атомов, имеющих скорость в интервале от 11 до 13 км/с, на высоте, соответствующей верхней границе стандартной термосферы.

Решение. Приведем уравнение, выражающее долю частиц, имеющих определенную скорость движения в заданном интервале скоростей, к уравнению:

$$\Delta N/N = 4\pi [M/(2\pi RT)]^{3/2} \exp[-Mv^2/(2RT)] v^2 \Delta v,$$

Где $\Delta N/N$ — доля частиц, имеющих заданную скорость; M — молярная масса газообразных частиц, кг/моль (поскольку на верхней границе термосферы весь водород находится в атомарном состоянии, $M = 10^{-3}$ кг/моль); v — скорость движения частиц (по условию задачи $v = 12000$ м/с); R — универсальная газовая постоянная [$R = 8,314$ Дж/(моль · К)]; T — температура, К (на высоте верхней границы термосферы $T = 1200^\circ\text{C}$); Δv — интервал скоростей движения, для которого проводится оценка доли частиц, м/с (по условию задачи $\Delta v = 13000 - 11000 = 2000$ м/с).

Подставив необходимые значения в уравнение и выполнив вычисления, получим:

$$\Delta N/N = 4 \cdot 3,14 \cdot \{10^{-3} / [2 \cdot 3,14 \cdot 8,31 \cdot (1200 + 273)]\}^{3/2} \cdot 12000^2 \cdot 2000 \cdot \exp\{-10^3 \cdot 12000^2 / [2 \cdot 8,31 \cdot (1200 + 273)]\} = 0,015.$$

Таким образом, 1,5% атомов водорода из имеющих скорость от 11 до 13 км/с могут иметь скорость более 12 км/с. Эти атомы способны преодолеть притяжение Земли и покинуть атмосферу нашей планеты.

Ответ: на высоте верхней границы термосферы доля атомов водорода, имеющих скорость 12 км/с, среди частиц со скоростью от 11 до 13 км/с равна 1,5%.

Пример 1.14. Оценить, сколько тонн водорода ежегодно покидает атмосферу Земли и уходит в космическое пространство если на высоте 500 км интенсивность этого процесса равна $3 \cdot 10^8$ атом/(см² • с).

Решение. Определим общее количество атомов водорода, покидающих атмосферу Земли в секунду - N_c :

$$N_c = nS,$$

где n - интенсивность отрыва атомов водорода [$n = 3 \cdot 10^8$ атом/(см² с)]; S - площадь сферы, с которой отрыв атомов происходит с заданной интенсивностью, см².

Площадь сферы можно определить по уравнению.

$$S = 4\pi R_{сф}^2.$$

Радиус сферы $R_{сф}$ равен сумме радиуса Земли ($R_з = 6378$ км) и высоты слоя атмосферы H :

$$R_{сф} = R_з + H = 6378 + 500 = 6878 \text{ (км)}.$$

Тогда

$$S = 4 \cdot 3,14 \cdot (6878 \cdot 10^5)^2 = 5,94 \cdot 10^{18} \text{ (см}^2\text{)}$$
$$N_c = 3 \cdot 10^8 \cdot 5,94 \cdot 10^{18} = 17,8 \cdot 10^{26} \text{ (атом/с)}.$$

Количество атомов водорода, покидающих атмосферу в течение года составит:

$$N_{г} = N_c \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 17,8 \cdot 10^{26} = 56,1 \cdot 10^{33} \text{ (атом/год)}.$$

Определим массу атомов водорода, покидающих атмосферу в течение года:

$$Q = N_{г} M \cdot 10^{-6} / N_A,$$

Где Q - масса атомов водорода, покидающих атмосферу, т/год; M - молярная масса атомарного водорода, г/моль; N_A - число Авогадро; 10^{-6} - переводной коэффициент;

$$Q = 56,1 \cdot 10^{33} \cdot 1 \cdot 10^{-6} / (6,02 \cdot 10^{23}) = 9,3 \cdot 10^4 \text{ (т/год)}.$$

Ответ: масса водорода, ежегодно покидающего атмосферу Земли, оценивается величиной $9,3 \cdot 10^4$ т.

1.2. Устойчивость атмосферы. Ионосфера Земли

Пример 1.15. Дайте характеристику степени устойчивости атмосферы в следующих случаях:

а) температура приземного слоя воздуха равна 10°C , а на высоте 300 м составляет 7°C ;

б) на высоте 1 км над Землей температура воздуха равна 25°C , а вблизи поверхности составляет 20°C .

Решение. Для решения задачи необходимо определить градиент температуры в окружающей среде ($\Gamma_{\text{окр}}$) и сравнить его с нормальным, или стандартным, градиентом температуры в воздухе.

а) Градиент температуры в окружающей среде составит:

$$\Gamma_{\text{окр}} = -(\Delta T / \Delta H)_{\text{окр}} = -\frac{283 - 280}{0 - 300} = 0,01 \text{ (град/м)}.$$

Адиабатический градиент температуры в атмосферном воздухе (нормальный, или стандартный) равен:

$$\Gamma = 0,00645 \text{ (град/м)}.$$

Поскольку $\Gamma_{\text{окр}} = 0,01 > \Gamma = 0,00645$, атмосфера характеризуется как неустойчивая.

б) Градиент температуры в окружающей среде составит:

$$\Gamma_{\text{окр}} = -(\Delta T / \Delta H)_{\text{окр}} = -\frac{293 - 298}{0 - 1000} \text{ Н} = -0,005 \text{ (град/м)}.$$

Поскольку $\Gamma_{\text{окр}} = -0,005 < \Gamma = 0,00645$, атмосфера характеризуется как устойчивая.

Ответ: а) атмосфера неустойчива; б) атмосфера устойчива.

Пример 1.16. Определите градиент потенциальной температуры и дайте характеристику степени устойчивости атмосферы в случае, когда температура у поверхности Земли равна минус 15°C , на высоте 500 метров – минус $18,2^{\circ}\text{C}$, на высоте 1000 м – минус 15°C , а к высоте 1500 м снижается до минус 21°C .

Решение. Определим градиент потенциальной температуры для различных слоев тропосферы:

$$\Gamma_{\text{пот}} = (\Delta T / \Delta H)_{\text{окр}} + \Gamma = \frac{\Delta T}{\Delta H} + \Gamma.$$

В слое от поверхности Земли до высоты 500 м градиент потенциальной температуры составит:

$$\Gamma_{1(\text{пот})} = \frac{-18,2 + 15}{500 - 0} + 6,45 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ град/м.}$$

В этом случае атмосфера может характеризоваться как слабоустойчивая, или безразличная.

В зоне от 500 до 1000 м имеем:

$$\Gamma_{2(\text{пот})} = \frac{-15 + 18,2}{1000 - 500} + 6,45 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ град/м.}$$

Атмосфера – устойчивая.

На высотах от 1000 до 1500 м потенциальный градиент температуры составит:

$$\Gamma_{3(\text{пот})} = \frac{-21 + 15}{1500 - 1000} + 6,45 \cdot 10^{-3} = -5,5 \cdot 10^{-3} \text{ град/м.}$$

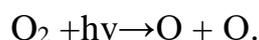
Таким образом, по степени устойчивости в атмосфере выделяются три различных слоя. Присутствие зоны устойчивой атмосферы свидетельствует о наличии условий для приподнятой зоны температурной инверсии.

Ответ: потенциальные градиенты температуры на высотах от 0 до 500, от 500 до 1000 и от 1000 до 1500 м составляют $5,0 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-2}$ и $-5,5 \cdot 10^{-3}$ град/м соответственно. Атмосфера в этих зонах характеризуется как безразличная, устойчивая и неустойчивая. В атмосфере наблюдается приподнятая температурная инверсия.

1.3. Образование и разрушение озона в атмосфере

Пример 1.17. Определите максимальную длину волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул кислорода. Принять, что вся энергия фотона расходуется на процесс диссоциации, а энергия связи для одного моля кислорода, равная 498,3 кДж/моль, эквивалентна энергии диссоциации.

Решение. Поглощение фотонного излучения может привести к фотодиссоциации молекул кислорода:



По условию задачи энергия диссоциации молекулы O_2 равна энергии связи и равна энергии фотона:

$$E_{\text{дис}} = E_{\text{св}} = E_{\text{ф}},$$

Где $E_{\text{св}}$ — энергия связи в одной молекуле кислорода; $E_{\text{св}}$ можно найти, разделив значение энергии связи для одного моля на число молекул в одном моле, т. е. на число Авогадро:

$$E_{\text{св}} = 498,3 \text{ (кДж/моль)} / (6,02 \cdot 10^{23}) \text{ (мол./моль)} = 8,28 \cdot 10^{-22} \text{ (кДж/мол.)} \\ = 8,28 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж/мол.)}.$$

Энергия фотона связана с длиной волны излучения уравнением Эйнштейна:

$$E_{\text{ф}} = hc/\lambda,$$

Где h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; λ — длина волны излучения.

Отсюда можно определить максимальную длину волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул кислорода:

$$E_{\text{ф}} = hc/\lambda = hc/E_{\text{св}}; \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ (Дж} \cdot \text{с)} \cdot 2,997 \cdot 10^8 \text{ (м/с)} / [8,28 \cdot 10^{-19} \\ \text{(Дж/мол.)}] = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ (м)} = 240 \text{ (нм)}.$$

Ответ: максимальная длина волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекулы кислорода, составляет 240 нм.

Пример 1.18. Оцените во сколько раз скорость связывания атомарного кислорода в реакции синтеза озона выше, чем в реакции разрушения озона, когда эти процессы протекают при нормальном атмосферном давлении у поверхности Земли. Концентрация озона в приземном воздухе составляет $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Константа скорости реакции образования озона $k_{\text{обр}} = 6,9 \cdot 10^{34} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, если третье тело — молекулы кислорода. Константа скорости разрушения озона при взаимодействии с атомарным кислородом $k_{\text{гиб}} = 8,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение. Процессы образования и гибели озона в реакциях связывания атомарного кислорода можно представить следующими уравнениями:



Где $\text{O}(^3\text{P})$ - атомы кислорода в невозбужденном состоянии; M — третье тело, участвующее в реакции образования озона.

Скорости процессов образования и гибели озона по реакциям (1.4) и (1.5) можно выразить уравнениями:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{O}(^3\text{P})] [\text{O}_2] [\text{M}]$$

$$v_{\text{гиб}} = k_{\text{гиб}} [\text{O}(^3\text{P})] [\text{O}_3]$$

Отношение скоростей реакций образования и гибели озона можно определить как

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_2][\text{M}]}{k_{\text{гиб}}[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_3]}$$

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}_2][\text{M}]}{k_{\text{гиб}}[\text{O}_3]}$$

В случае, когда третье тело в процессе образования озона – молекулы кислорода ($[\text{O}_2]=[\text{M}]$), отношение скоростей реакций (1.4) и (1.5) составит:

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{k_{\text{обр}}[\text{O}_2]^2}{k_{\text{гиб}}[\text{O}_3]}$$

Таким образом, для решения задачи необходимо найти содержание молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха.

Среднее значение температуры приземного воздуха соответствует средней температуре нижней границы тропосферы и равно 15 °С. При нормальном атмосферном давлении концентрация молекул кислорода составит:

$$N=6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot 0,2095 / (22,4 \cdot 10^3 \cdot 288) = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Отношение скоростей реакций составит:

$$\frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{гиб}}} = \frac{6,9 \cdot 10^{-34} \cdot (5,34 \cdot 10^{18})^2}{8,4 \cdot 10^{-15} \cdot 7 \cdot 10^{11}} = 5,9 \cdot 10^6.$$

Ответ: скорость связывания атомарного кислорода в реакции образования озона $5,9 \cdot 10^6$ раз больше, чем в реакции гибели озона.

Пример 1.19. Какой из фреонов - Ф-11 или Ф-152 - представляет большую опасность для озонового слоя планеты?

Решение. Для ответа на поставленный вопрос следует, прежде всего, представить молекулярные формулы хлорфторуглеводородов, отвечающие фреонам Ф-11 и Ф-152.

В соответствии с системой, разработанной специалистами фирмы «Дюпон» и получившей широкое распространение, при классификации фреонов цифрами обозначается разность между числом, в котором записанные подряд цифры означают количество атомов углерода, водорода и фтора в молекулярной формуле хлорфторуглеводорода, и некоторым «кодовым» числом, которое равно 90. Например, запись Ф-11 будет означать: $11 + 90 = 101$ т. е. в состав соединения входят 1 атом углерода, 0 атомов водорода и 1 атом фтора. Поскольку углерод в органических соединениях всегда имеет валентность, равную 4, в состав молекулы фреона Ф-11 должно входить 3 атома хлора. Поэтому молекулярная формула Ф-11 отвечает соединению CFC1_3 .

В случае фреона Ф-152 имеем: $152 + 90 = 242$, т. е. в состав фторхлоруглеводорода входят 2 атома углерода, 4 атома водорода и 2 атома фтора. Атомы углерода в хлорфторуглеводородах, если это не оговаривается особо, связаны между собой одинарной связью, поэтому в данном соединении может быть только 6 неуглеродных атомов. Все «вакантные» места заняты атомами водорода и фтора, поэтому в этом фреоне нет атомов хлора. Его молекулярная формула имеет вид $C_2H_4F_2$.

Поскольку фреон Ф-152 не содержит хлора, он не представляет опасности для озонового слоя. Однако в результате его трансформации в тропосфере возможно образование соединений, токсичных для биоты.

Ответ: фреон Ф-11, содержащий три атома хлора в каждой молекуле, представляет большую опасность для озонового слоя, чем фреон Ф-152, молекулы которого не содержат хлора.

Пример 1.20. Какой из фреонов- CF_2Cl_2 или CHF_2Cl -более опасен для озонового слоя? Представьте кодовые формулы соответствующих фреонов.

Решение. Поскольку молекулы дифторхлорметана в отличие от молекул дифтордихлорметана содержат в своем составе атомы водорода, они будут менее устойчивы в тропосфере. Время их жизни в атмосфере значительно меньше, чем у молекул CF_2Cl_2 . Они будут разлагаться, не достигая озонового слоя. Поэтому большую опасность для озонового слоя представляют молекулы дифтордихлорметана.

Зная условия кодирования, для дифтордихлорметана можно записать:



$102 - 90 = 12$, следовательно, это фреон Ф-12.

Для дифторхлорметана имеем:



$112 - 90 = 22$, следовательно, это фреон Ф-22.

Ответ: хлорфторуглеводороды CF_2Cl_2 и CHF_2Cl -это фреоны Ф-12 и Ф-22 соответственно. Большую опасность для озонового слоя представляют молекулы дифтордихлорметана (Ф-12).

Задачи для самостоятельного решения

1. Минимальное количество газов, определяемое по запаху средним человеком (порог запаха), составляет для уксусной кислоты и аммиака 1 и 46,6 млн^{-1} соответственно. Превышаются ли значения ПДКм. р. для этих веществ, равные 0,2 и 0,4 мг/м^3 соответственно? Какое парциальное давление паров уксусной кислоты достигается в помещении при обнаружении ее запаха? Сколько молекул аммиака присутствует в каждом см^3 воздуха при

обнаружении его запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

2. Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если температура снизится с 25°C в 12 часов дня до 10°C . В полдень влажность воздуха составляла $\varphi=60\%$.

3. Масса атмосферы оценивается величиной $5 \cdot 10^{15}$ т. Определите количество кислорода в атмосфере в кг, если принять, что весь вклад в массу атмосферы вносят только такие квазипостоянные компоненты, как азот, кислород и аргон, а их объемная концентрация соответствует значениям, характерным для приземного слоя атмосферы ($\varphi(\text{N}_2) = 78,11\%$ (об.); $\varphi(\text{O}_2) = 20,95\%$ (об.); $\varphi(\text{Ar}) = 0,94\%$ (об.)).

4. Рассчитайте, сколько тонн водорода ежегодно покидает атмосферу Земли и уходит в космическое пространство, если на высоте 500 км интенсивность отрыва атомов водорода увеличится до $3 \cdot 10^8$ атом/($\text{cm}^2 \cdot \text{c}$).

5. Во сколько раз количество молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха на вершине Эверест (8848 м) меньше, чем среднее значение у поверхности Земли на уровне моря (при нормальном атмосферном давлении и средней температуре воздуха вблизи поверхности)?

6. Оцените количество кислорода, ежегодно поступающее в атмосферу Земли. Принять, что время пребывания кислорода в атмосфере составляет 5000 лет, а весь вклад в массу атмосферы вносят только такие квазипостоянные компоненты воздуха, как азот, кислород и аргон, объемная концентрация которых во всем объеме воздуха соответствует значениям, характерным для приземного слоя атмосферы.

7. Оцените время пребывания аммиака в тропосфере, если его концентрация принимается равной $0,005 \text{ мг/м}^3$, а интенсивность поступления оценивается в 74 млн т/год в пересчете на элементный азот.

8. Определите среднеквадратичную скорость движения молекул водорода в приземном слое воздуха.

9. Среднеквадратичная скорость движения частиц на высоте 500 км соответствует температуре 1500 К. Определите, смогут ли покинуть атмосферу Земли молекулы или атомы азота, кислорода и аргона, двигающиеся на этой высоте со среднеквадратичной скоростью.

10. Определите максимальную длину волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул азота. Принять, что вся энергия фотона расходуется на процесс диссоциации, а энтальпия связи молекулы азота, равная $945,4 \text{ кДж/моль}$, эквивалентна энергии диссоциации.

11. Оцените время полувыведения оксида азота из атмосферного воздуха при его окислении: а) кислородом; б) озоном. Какой из этих окислителей вносит основной вклад в процесс вывода NO из атмосферы, если концентрация газов составляют: NO - 10^{10} см^{-3} ; O_2 - 20,95% (об.); O_3 - 10 млрд $^{-1}$? Константы скорости реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно:

$$k_{\text{кисл}} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{c}^{-1}; k_{\text{озон}} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}.$$

12. Какого максимального значения могут достигнуть концентрация и парциальное давление озона в приземном воздухе, если он образовался при окислении метана в присутствии оксидов азота (концентрация CH_4 равна 1,6 млн $^{-1}$)? При оценке следует считать, что озон из атмосферы не выводился.

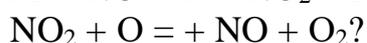
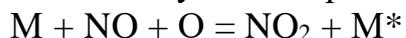
Ответ дайте в, см^{-3} , $\text{мг}/\text{м}^3$, млн^{-1} и Па. Температура воздуха 20°C , давление 710 мм рт. ст.

13. Сравните скорости выведения из атмосферы молекул метана при их взаимодействии с гидроксидным радикалом в приземном слое и на высоте верхней границы стандартной тропосферы. Концентрация метана на этих высотах равна $1,7 \text{ млн}^{-1}$. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для реакции взаимодействия метана с OH -радикалом равны $14,1 \text{ кДж/моль}$ и $2,3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Концентрации гидроксидных радикалов на этих высотах принять равными: $[\text{OH}]_1 = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, $[\text{OH}]_2 = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

14. В каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $2 \cdot 10^6$ частиц сферической формы, средний диаметр, которых составляет 1 мкм. Плотность частиц равна $4 \text{ г}/\text{см}^3$. Превышается ли значение ПДК для воздуха рабочей зоны, равное $6 \text{ мг}/\text{м}^3$?

15. В контейнер, площадь внутренней поверхности которого равна 4 м^2 , поместили 50 л загрязненного воздуха, в котором концентрация однородных аэрозольных частиц сферической формы составляла 10^6 см^{-3} . Какую часть поверхности покрыл бы этот аэрозоль, если бы частицы распределились в виде мономолекулярного слоя, а диаметр частиц составлял $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$? Выразите концентрацию частиц в пробе загрязненного воздуха в $\text{мг}/\text{м}^3$, если их плотность равна $1 \text{ г}/\text{см}^3$.

16. Какое было бы отношение концентраций NO и NO_2 в равновесной системе на высоте 11 км, если их взаимную трансформацию можно было бы ограничить следующими реакциями:



Константы скорости реакций (1) и (2) на этой высоте равны соответственно: $k_1 = 8 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, если M - молекулы кислорода; $k_2 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

17. Напишите формулы фреонов Ф-123, Ф-11. Какой из этих фреонов более опасен для озонового слоя?

18. Представьте в кодированной форме фреона следующие хлорфторуглеводороды: а) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$; б) CF_3CHCl_2 .

Контрольные вопросы

1. Дайте определение, что понимают под «атмосферой Земли»?
2. Как изменяются содержание основных компонентов атмосферы и давление с изменением высоты?
3. Что такое «нулевой» цикл озона?
4. В каких единицах принято выражать содержание основных и примесных газов атмосфере.
5. Каковы основные источники и пути поступления хлорфторуглеводородов и оксидов азота в тропосферу и стратосферу?
6. Охарактеризуйте основные условия устойчивости дисперсных систем в атмосфере.

7. Какие процессы могут протекать при окислении выхлопных газов автомобилей в атмосферном воздухе? Приведите уравнения реакций.

2. Физико-химические процессы в гидросфере

Гидросфера – прерывистая водная оболочка Земли. Под понятием гидросферы объединяют все виды природных растворов, всю воду, находящуюся в трех различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном), и воду, которая входит в состав химических соединений.

Воды в природных условиях всегда содержат растворенные соли, газы и органические вещества, количественный состав которых меняется в зависимости от происхождения воды и окружающих условий.

Первоисточниками солей природных вод являются вещества, которые образуются при химическом выветривании изверженных пород (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и др.), а также вещества, которые выделялись на протяжении всей истории Земли из ее недр (CO_2 , SO_2 , HCl , NH_3 и др.).

Соленость определяется как масса в граммах неорганических ионов, растворенных в 1 кг воды. Хлориды, бромиды, карбонаты, нитраты и силикаты щелочных и щелочно-земельных элементов составляют более 99% всех ионов в морской воде, и соотношения их постоянны во всех океанах Земли. Следовательно, на основании анализа одного иона можно по пропорции вычислить концентрацию всех остальных и соленость.

Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, т. е. способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды.

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше ионные радиусы и валентность.

Одной из важных характеристик природных вод, во многом определяющих возможности их использования человеком, является жесткость воды. *Жесткостью воды* называется свойство воды обусловленное содержанием в ней ионов кальция и магния. Единицей жесткости воды в нашей стране является моль (жесткости) на кубический метр = моль/м³.

Числовое значение жесткости, выраженное в моль/м³, равно числовому значению жесткости выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв./л); мг-экв./л соответствует содержанию в воде 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} . Величину жесткости можно определить по уравнению:

$$Ж = [\text{Ca}^{2+}]/(M_{\text{Ca}^{2+}} + f_{\text{Ca}^{2+}}) + [\text{Mg}^{2+}]/(M_{\text{Mg}^{2+}} + f_{\text{Mg}^{2+}}) \quad (2.1)$$

$$Ж = [\text{Ca}^{2+}]/20,04 + [\text{Mg}^{2+}]/12,16 \quad (2.2)$$

где Ж- жесткость воды, моль/л; $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрации ионов кальция и магния, мг/л; $f_{\text{Ca}^{2+}}$ и $f_{\text{Mg}^{2+}}$ - факторы эквивалентности ионов кальция и магния; ($f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Mg}^{2+}} = 1/2$) ; $M_{\text{Ca}^{2+}}$ и $M_{\text{Mg}^{2+}}$ - молярные массы ионов

кальция и магния ($M_{Ca^{2+}}=40,08$ г/моль и $M_{Mg^{2+}}= 24,32$ г/моль).

Определяемую по уравнению (2.2) жесткость принято называть общей жесткостью воды, поскольку в воде различают карбонатную, некарбонатную, устранимую жесткость воды.

Важнейшей особенностью большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется щелочностью воды и определяется экспериментально при титровании пробы воды сильной кислотой, обычно HCl, в присутствии фенолфталеина (рН перехода окраски – 8,3) и затем метилоранжа (рН перехода окраски – 4,5).

Основными компонентами, ответственными за процессы связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются ионы $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ и $[OH^-]$.

Численное значение щелочности определяется как сумма концентраций ионов HCO_3^- , OH^- и удвоенной концентрации ионов CO_3^{2-} :

$$\text{Щ} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-], \quad (2.3)$$

где Щ - общая щелочность воды, моль/л.

Решение типовых задач

2.1. Свойства воды и состав природных вод

Пример 2.1. Выразите содержание главных катионов и главных анионов морской воды в промилле и миллимолях на литр.

Решение. Значения концентраций главных компонентов морской воды, выраженные в млн^{-1} , показывают количество мг соответствующего иона на 1 кг раствора.

Концентрация, выраженная в промилле, характеризует количество граммов вещества в 1 кг раствора. Для перевода концентрации, выраженной в млн^{-1} , в промилле необходимо лишь уменьшить исходную концентрацию в тысячу раз:

$$C(\%) = C'(\text{млн}^{-1}) \cdot 10^{-3}.$$

Для выражения концентрации главных компонентов морской воды в миллимолях на литр следует значение концентрации соответствующего компонента, выраженное в промилле, разделить на его молярную массу и умножить на плотность воды, выраженную в кг на литр раствора, и на 1000 (для перевода молей в миллимоли):

$$C'' (\text{ммоль/л}) = C(\%) \cdot \rho (\text{кг/л}) \cdot 1000/M (\text{г/моль}).$$

Полученные значения концентраций удобно представить в виде таблицы:

Компонент	Содержание в морской воде		
	Млн ⁻¹	% ₀	ммоль/л*
Катионы:			
Na ⁺	10560	10,56	459,1
Mg ²⁺	1270	1,27	52,3
Ca ²⁺	400	0,40	10,0
K ⁺	380	0,38	9,7
Анионы:			
Cl ⁻	18980	18,98	534,6
SO ₄ ²⁻	2650	2,65	27,6
HCO ₃ ⁻	140	0,14	2,3

* Плотность морской воды принята равной 1 кг/л.

Ответ: представлен в таблице.

Пример 2.2. Представьте в виде формулы средний состав морской воды, в которой содержание растворенного диоксида углерода составляет 1000 мг/л.

Решение. Для решения задачи следует определить концентрации в %-экв. соответствующих примесей в воде и записать состав в соответствии с принятыми правилами в виде дроби.

Поскольку %-экв. определяет долю (в %) концентрации соответствующей примеси, выраженной в моль-экв./л или в ммоль-экв./л, от общей концентрации в моль-экв./л или ммоль-экв./л суммы анионов или катионов, присутствующих в данном растворе, то прежде всего необходимо выразить концентрации анионов и катионов в ммоль-экв./л и найти их суммы.

Для перевода концентрации в ммоль-экв./л необходимо разделить значение концентрации компонента, выраженное в ммоль/л (Пример 1), на соответствующий фактор эквивалентности:

$$C_i \text{ (ммоль-экв./л)} = C_i \text{ (моль/л)} \cdot f,$$

где f – фактор эквивалентности, который равен 1/2 для двухзарядных анионов и катионов и 1 для однозарядных ионов.

На следующем этапе определим суммарные концентрации анионов и катионов в ммоль-экв./л и процентное содержание концентрации каждого иона от соответствующей суммы. Полученные значения представляют собой концентрацию, выраженную в %-экв.

Результаты вычислений для анионов и катионов морской воды представлены в таблице:

Компонент	Содержание в морской воде			
	ммоль/л	ммоль-экв./л	%-экв.	г/л
Катионы:				
Na ⁺	459,1	459,1	77,4	10,60
Mg ²⁺	52,3	104,6	17,6	2,50
Ca ²⁺	10,0	20,0	3,6	0,40

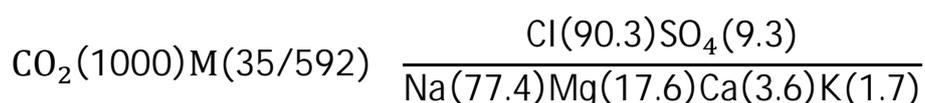
K ⁺	9,7	9,7	1,7	0,39
Сумма катионов	–	593,4	100	13,80
Анионы:				
Cl ⁻	534,6	534,6	90,3	18,98
SO ₄ ²⁻	27,6	55,2	9,3	2,65
HCO ₃ ⁻	2,3	2,3	0,4	0,14
Сумма анионов	–	592,1	100	21,77

Значение минерализации воды можно принять равным сумме концентраций примесей, выраженных в г/л. Для определения концентрации примесей в г/л следует умножить соответствующее значение, выраженное в ммоль/л, на молярную массу иона и разделить на 1000:

$$C_i \text{ (г/л)} = C_i \text{ (моль/л)} \cdot M_i / 1000$$

Величина минерализации воды в рассматриваемом случае при округлении до целого грамма равна 35.

Состав морской воды в виде формулы можно представить как дробь, в числителе которой в порядке уменьшения концентрации записаны химические символы всех анионов, кроме HCO₃⁻, а в знаменателе – всех катионов, представленных в таблице, поскольку их содержание превышает 1 %-экв. Рядом с химическим символом иона в скобках указана его концентрация, выраженная в %-экв. Слева перед дробью в виде химической формулы и числа, характеризующего концентрацию в мг/л, записано содержание в воде диоксида углерода (см. условие задачи). Далее – округленная величина общей минерализации воды (М), выраженная в г/л, деленная на сумму ммоль-экв. анионов в растворе. Таким образом, состав данной воды можно представить в виде следующей формулы:



Ответ: см. формулу.

Пример 2.3. Оцените, сколько граммов поваренной соли (NaCl) содержится в 1 кг морской воды, отобранной в одном из заливов Баренцева моря, если ее хлорность равна 15%?

Решение. Соотношение основных компонентов морской воды под действием материкового стока может незначительно меняться. Однако для проведения оценки этими изменениями можно пренебречь и для решения задачи воспользоваться законом Дитмара.

Как было показано в Примере 2.2, содержание ионов натрия в морской воде составляет 459,1 ммоль/л, а содержание ионов хлора – 534,6 ммоль/л, следовательно, часть ионов хлора в морской воде связана с другими катионами. Поэтому для определения содержания NaCl в воде залива необходимо определить концентрацию катионов натрия в этой воде.

В соответствии с законом Дитмара соблюдается равенство отношения концентраций ионов натрия и хлора для среднего состава морской воды и воды из залива Баренцева моря:

$$C_{\text{Na}}/C_{\text{Cl}} = C'_{\text{Na}}/C'_{\text{Cl}},$$

Где C_{Na} , C'_{Na} и C_{Cl} , C'_{Cl} – концентрация (‰) ионов натрия и хлора для среднего состава морской воды и воды залива соответственно.

Отсюда легко определить содержание ионов натрия в воде залива (C'_{Na}), принимая концентрацию ионов хлора в воде залива (C'_{Cl}) равной значению хлорности этой воды и концентрации ионов натрия и хлора в ‰ равными значениям для среднего состава морской воды (Пример 2.1):

$$C'_{\text{Na}} = C_{\text{Na}} C'_{\text{Cl}} / C_{\text{Cl}} = 10,56 \cdot 15,00 : 18,98 = 8,34 (\text{‰}).$$

Следовательно, в 1 кг воды из залива Баренцева моря содержится 8,34 г катионов натрия. Зная молярную массу NaCl, найдем массу поваренной соли, содержащейся в 1 кг воды из залива:

$$m_{\text{NaCl}} = M_{\text{NaCl}} C'_{\text{Na}} / M_{\text{Na}} = 58,5 \cdot 8,34 : 23,0 = 21 (\text{г/кг}).$$

Ответ: в 1 кг воды из Баренцева моря содержится 21 г NaCl.

2.2. Способы классификации природных вод

Пример 2.4. К какому классу вод по минерализации следует отнести природные воды, состав которых соответствует среднему составу речной воды. При оценке принять:

а) другие примеси в воде отсутствуют; б) плотность речной воды равна 1000 г/л; в) при экспериментальном определении минерализации все гидрокарбонат-ионы перейдут в карбонат-ионы, а все остальные ионы образуют безводные соли, устойчивые при 105°C.

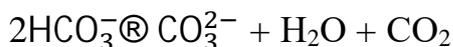
Решение. По условию задачи состав природной воды соответствует среднему составу воды в реках. Содержание примесей в этой воде составляет (млн⁻¹): Ca²⁺ – 20; Na⁺ – 5,8; Mg²⁺ – 3,4; K⁺ – 2,1; HCO₃⁻ – 35; SO₄²⁻ – 12; Cl⁻ – 5,7.

Значение минерализации природных вод определяется в г/л, поэтому необходимо выразить концентрации анионов и катионов в этих единицах. Поскольку плотность воды по условию задачи равна 1000 г/л, концентрации примесей, выраженные в млн⁻¹, численно равны концентрациям, выраженным в мг/л. Поэтому, чтобы получить содержание примесей в г/л, достаточно умножить значение их содержания в млн⁻¹ на 10⁻³:

$$C_i (\text{г/л}) = 10^{-3} \cdot C_i (\text{млн}^{-1}).$$

Содержание примесей в природной воде, выраженное в г/л, составит: Ca²⁺ – 2,0 · 10⁻²; Na⁺ – 5,8 · 10⁻³; Mg²⁺ – 3,4 · 10⁻³; K⁺ – 2,1 · 10⁻³; HCO₃⁻ – 3,5 · 10⁻²; SO₄²⁻ – 1,2 · 10⁻²; Cl⁻ – 5,7 · 10⁻³.

По условию задачи при определении минерализации ионы HCO_3^- полностью перейдут в ионы CO_3^{2-} . Процесс разложения может быть представлен следующим уравнением реакции, известным из курса общей и неорганической химии:



Образующиеся в этом процессе молекулы воды и диоксида углерода не вносят вклада в минерализацию, поскольку при 105°C переходят в газовую фазу.

Концентрацию образующихся ионов CO_3^{2-} можно определить по уравнению

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot \frac{M_{\text{CO}_3^{2-}}}{2M_{\text{HCO}_3^-}},$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов (г/л) соответственно;

$M_{\text{HCO}_3^-}$ и $M_{\text{CO}_3^{2-}}$ – молярные массы карбонат- и гидрокарбонат-ионов (г/моль).

Концентрация ионов CO_3^{2-} , образующихся при определении минерализации воды, может составить:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / (2 \cdot 61) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)}.$$

Поскольку по условию задачи все ионы, кроме HCO_3^- , образуют безводные соли, устойчивые при 105°C , а гидрокарбонат-ионы переходят в ионы CO_3^{2-} и также образуют соли, значение минерализации можно определить по сумме концентраций ионов CO и остальных ионов, присутствующих в исходной воде:

$$M = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-];$$

$$M = 1,7 \cdot 10^{-2} + 2,0 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-3} + 3,4 \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-2} + 5,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)}.$$

Поскольку полученное значение минерализации меньше $0,2$ г/л, природные воды, отвечающие среднему составу речной воды, следует отнести к ультрапресным водам.

Ответ: природные воды, отвечающие среднему составу речной воды, следует отнести к ультрапресным водам.

Пример 2.5. Охарактеризуйте морскую воду в соответствии с классификацией, разработанной О.А. Алекиным.

Решение. Преобладающим анионом в морской воде является анион хлора, поскольку его концентрация, выраженная в ммоль-экв./л, намного превосходит

концентрации других анионов (Пример 2.2). Поэтому морские воды следует отнести к классу хлоридных вод.

Преобладающим катионом в морской воде является катион натрия (Пример 2.2), поэтому эти воды следует отнести к группе натриевых вод.

Для определения типа воды просуммируем концентрации катионов кальция и магния в морской воде, выраженные в ммоль-экв./л, и сравним сумму с концентрацией гидрокарбонат-иона:

$$C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}} = 10,0 + 45,3 = 55,3 \text{ ммоль-экв./л} > C_{HCO_3^-} = 2,3 \text{ ммоль-экв./л.}$$

Следовательно, морская вода не относится к первому типу вод. Сравним суммарную концентрацию анионов HCO_3^- и SO_4^{2-} с суммарной концентрацией катионов кальция и магния в морской воде:

$$C_{HCO_3^-} + C_{SO_4^{2-}} = 2,3 + 27,6 = 29,9 \text{ ммоль-экв./л} < C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}} = 55,3 \text{ ммоль-экв./л.}$$

Следовательно, морская вода не относится и ко второму типу вод.

Сравним концентрации ионов хлора и натрия, выраженные в ммоль-экв./л:

$$C_{Cl^-} = 534,6 \text{ ммоль-экв./л} > C_{Na^+} = 459,1 \text{ ммоль-экв./л.}$$

Следовательно, морскую воду следует отнести к третьему типу вод.

Ответ: по классификации О.А. Алекина морскую воду следует отнести к классу хлоридных вод натриевой группы третьего типа.

2.3. Формирование химического состава природных вод

Пример 2.6. На сколько миллиграммов в каждом литре воды уменьшится равновесное содержание кислорода в верхнем слое воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха с 5 до 25°C, если его парциальное давление не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

Решение. Равновесное содержание растворенного кислорода в верхнем слое природного водоема $C_{O_2(p-p)}$, в соответствии с законом Генри (уравнение 2.1), зависит от парциального давления кислорода P_{O_2} и значения константы Генри, изменяющейся в зависимости от температуры:

$$C_{O_2(p-p)} = C_{\Gamma(O_2)} P_{O_2}.$$

Поскольку по условию задачи парциальное давление кислорода не изменялось, различие равновесных значений концентраций кислорода при

температуре 5 и 25°C связано лишь с изменением константы Генри. Поэтому можно записать:

$$\Delta C_{O_2(p-p)} = C'_{O_2(p-p)} - C''_{O_2(p-p)} = (K'_{\Gamma(O_2)} - K_{\Gamma(O_2)})P_{O_2},$$

где $C'_{O_2(p-p)}$, $C''_{O_2(p-p)}$ и $K'_{\Gamma(O_2)}$, $K_{\Gamma(O_2)}$ – равновесные значения концентрации кислорода в воде и значения константы Генри процесса растворения кислорода в воде при 5 и 25°C соответственно.

Значения константы Генри при различных температурах приводятся в справочной литературе.

$$K'_{\Gamma(O_2)} = 0,00191 \text{ атм} \cdot \text{моль}/(\text{л при } 5^\circ\text{C}),$$

$$K_{\Gamma(O_2)} = 0,00130 \text{ атм} \cdot \text{моль}/\text{л при } 25^\circ\text{C}.$$

Парциальное давление кислорода можно определить, зная общее давление воздуха $P_{\text{общ}}$ и объемную долю кислорода в приземном слое воздуха α_{O_2} (поскольку по условию задачи парциальным давлением паров воды в воздухе можно пренебречь, объемную долю кислорода можно принять равной объемной доле кислорода для сухого воздуха в приземном слое атмосферы):

$$P_{O_2} = P_{\text{общ}} \alpha_{O_2} = 1 \text{ атм} \times 0,2095 = 0,2095 \text{ (атм)}.$$

Равновесное содержание кислорода в растворе равно:

$$\Delta C'_{O_2(p-p)} = (0,00191 - 0,00130) \times 0,2095 = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Для перевода концентрации в мг/л необходимо умножить полученное значение на величину молярной массы кислорода ($32 \cdot 10^3$ мг/моль):

$$\Delta C_{O_2(p-p)} = \Delta C'_{O_2} M_{O_2} = 1,28 \times 10^{-4} \times 32 \cdot 10^3 = 4,1 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: содержание кислорода в каждом литре воды уменьшится на 4,1 мг.

Пример 2.7. Какая природная вода (из двух) более агрессивна по отношению к гипсу ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), если активность катионов кальция и анионов SO_4^{2-} составляет:

$$\alpha_{1(\text{Ca}^{2+})} = 10^{-3} \text{ моль/л}; \alpha_{2(\text{Ca}^{2+})} = 10^{-2,8} \text{ моль/л};$$

$$\alpha_{1(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-1,5} \text{ моль/л}; \alpha_{2(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Активность гипса в твердой фазе принять равной единице. Температура и давление соответствуют стандартным значениям.

Решение: Агрессивность природных вод по отношению к одному и тому же веществу тем выше, чем больше численное значение показателя агрессивности, который, может быть определен по уравнению:

$$A = \lg \frac{K}{(\text{ПА})_{\text{прод}}/(\text{ПА})_{\text{реар}}},$$

Процесс растворения гипса протекает по уравнению:



По условию задачи необходимо сравнить агрессивность двух различных по составу вод по отношению к одному и тому же соединению, активность которого равна единице, $(\text{ПА})_{\text{реар}} = 1$. Поэтому можно упростить выражение для показателя агрессивности:

$$A_i = \lg [K/(\text{ПА})_{i \text{ прод}}].$$

Поскольку значение константы равновесия процесса растворения гипса при заданных условиях – величина постоянная, показатель агрессивности будет тем больше, чем меньше произведения активностей реагентов в воде. Поэтому для решения задачи необходимо сравнить произведения активностей в различных природных водах:

для первой воды

$$(\text{ПА})_1 = \alpha_1(\text{Ca}^{2+}) \alpha_1(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-3} \times 10^{-1,5} = 10^{-4,5} \text{ (моль/л)}^2;$$

для второй воды

$$(\text{ПА})_2 = \alpha_2(\text{Ca}^{2+}) \alpha_2(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2,8} \times 10^{-2} = 10^{-4,8} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку $(\text{ПА})_2 < (\text{ПА})_1$, т.е. $(10^{-4,8} < 10^{-4,5})$, вторая природная вода более агрессивна по отношению к гипсу.

Ответ: вторая вода более агрессивна по отношению к гипсу.

Пример 2.8. Какой процесс – растворение или осаждение гипса – будет происходить при его контакте с природной водой, в которой активности катионов кальция и анионов SO_4^{2-} составляют 10^{-4} и 10^{-2} моль/л соответственно? Температура и давление соответствуют стандартным значениям.

Решение. Процесс растворения гипса, как было сказано, можно описать уравнением реакции:



Направление процесса (осаждение или растворение) можно определить по значению показателя степени неравновесности:

$$Q = (\text{ПА})_{\text{прод}}/K_{\text{равн}}.$$

Произведение активностей продуктов процесса растворения гипса в данном случае следует принять равным произведению активностей соответствующих ионов в природной воде, поскольку для этой воды и необходимо определить степень неравновесности. Произведение активностей составит:

$$(\text{ПА})_{\text{прод}} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6} (\text{моль/л})^2.$$

Значения константы равновесия реакции растворения гипса можно определить из термодинамических данных по уравнению:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -\Delta G_{\text{реакц}}^0 / (2,3RT^0).$$

Значение $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ определим из выражения:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \sum \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta G_{\text{реак}}^0;$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \Delta G_{\text{обр}}^0 (\text{Ca}^{2+}) + \Delta G_{\text{обр}}^0 (\text{SO}_4^{2-}) + 2\Delta G_{\text{обр}}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{обр}}^0 (\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

Подставив значения энергии Гиббса образования ионов и соединений в стандартных условиях в данное уравнение, получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= (-552,70) + (-743,99) + 2(-237,23) - (-1799,8) = \\ &= 28,65 \text{ (кДж/моль)} = 28,65 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)}. \end{aligned}$$

Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -28,65 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298,3) = -5,0.$$

Константа равновесия процесса растворения гипса равна:

$$K_{\text{реакц}}^0 = 9,4 \cdot 10^{-6}.$$

Значение показателя неравновесности составит:

$$Q = 10^{-6} / (9,4 \cdot 10^{-6}) = 0,1.$$

Поскольку $Q < 1$, раствор ненасыщен относительно гипса, и идет процесс его растворения.

Ответ: будет происходить растворение гипса.

Пример 2.9. Какой из минералов, не содержащих примесей, – гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрит (CaSO_4) – более устойчив в водном растворе:

а) при стандартных условиях;

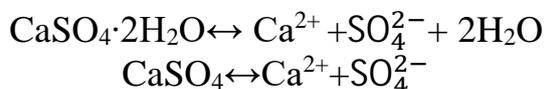
б) при нормальном атмосферном давлении и температуре 90°C ?

Решение. Относительную устойчивость минералов можно определить по величине показателя неустойчивости:

$$I = \lg \frac{(\text{ПА})_{\text{прод}} / (\text{ПА})_{\text{реак}}}{K}.$$

Чем большее значение имеет показатель неустойчивости, тем менее устойчиво данное соединение в растворе.

Представим процесс растворения данных минералов в виде уравнений реакций:



Следует обратить внимание на то, что в обоих случаях в процессе растворения образуются одни и те же ионы. Поэтому для одной и той же воды, относительно которой будет рассматриваться устойчивость минералов, величина $(\text{ПА})_{\text{прод}}$ в обоих случаях будет постоянной.

Поскольку по условию задачи минералы не содержат примесей, $(\text{ПА})_{\text{реак}} = 1$ в обоих случаях равны единице: $(\text{ПА})_{\text{реак}} = 1$.

Таким образом, показатель неустойчивости будет тем больше, чем больше константа равновесия реакции, и для ответа на вопрос задачи необходимо сравнить значения констант равновесия процессов растворения гипса и ангидрита.

Поскольку константы равновесия процессов растворения зависят от температуры и давления, рассмотрим устойчивость минералов в различных условиях.

а) Процесс растворения протекает при стандартных условиях. В этом случае константы равновесия могут быть определены из уравнения:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -\Delta G_{\text{реакц}}^0 / (2,3RT^0).$$

Для процесса растворения гипса значение константы равновесия при стандартных условиях составляет:

$$K_{\text{реакц}}^0 = 9,4 \cdot 10^{-6}.$$

Для процесса растворения ангидрита имеем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \sum \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta G_{\text{реак}}^0; \\ \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{Ca}^{2+}) + \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{SO}_4^{2-}) - \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{CaSO}_4). \end{aligned}$$

Подставив значения энергии Гиббса образования ионов и соединений в стандартных условиях в данное уравнение, получим:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = (-552,70) + (-743,99) - (-1323,90) = 27,21 \text{ (кДж/моль)} = 27,21 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)}.$$

Логарифм константы равновесия процесса растворения ангидрита равен:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -27,21 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298) = -4,77.$$

Константа равновесия процесса растворения ангидрита равна:

$$K_{\text{реакц}}^0 = 1,68 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку константа равновесия процесса растворения гипса меньше, чем ангидрита, гипс более устойчив в водном растворе при стандартных условиях.

б) Процесс растворения протекает при нормальном давлении и температуре 90°C. Для определения констант равновесия процессов растворения гипса и ангидрита воспользуемся уравнением, связывающим константы равновесия, определенные при различных температурах процесса:

$$\lg \frac{K_1}{K^0} = \frac{\Delta H_{\text{реакц}}}{2,3R} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Значения энтальпии реакции можно определить по уравнению:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{реак}}^0.$$

Для процесса растворения гипса имеем:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Ca}^{2+}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SO}_4^{2-}) + 2\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

Подставив значения энтальпии образования ионов и соединений в стандартных условиях в данное уравнение, получим:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = (-542,7) + (-909,3) + 2(-285,8) - (-2027,7) = 4,1 \text{ (кДж/моль)} = 4,1 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)}.$$

Логарифм отношения констант равновесия процессов растворения гипса при температуре 363 К (90°C) и температуре при стандартных условиях (298 К) составит:

$$\lg \frac{K_1}{K^0} = 4,1 \cdot 10^3 \frac{1/298 - 1/363}{2,3 \cdot 8,31} = 0,13.$$

Отношение констант равновесия процессов растворения гипса при температурах 363 К и 298 К будет:

$$K_1/K^0 = 1,35.$$

Константа равновесия процесса растворения гипса при температуре 363,3 К составит:

$$K_1 = 1,35K^0 = 1,35 \cdot 3,6 \cdot 10^{-4} = 4,86 \cdot 10^{-4}.$$

Проведем аналогичные расчеты для процесса растворения ангидрита:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Ca}^{2+}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SO}_4^{2-}) - \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CaSO}_4).$$

Подставив значения энтальпии образования ионов и соединений в стандартных условиях (таблица 6 Приложения) в данное уравнение, получим:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = (-542,7) + (-909,3) - (-1436,3) = -15,7 \text{ (кДж/моль)} = -15,7 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)};$$

$$\lg \frac{K_1}{K^0} = -15,7 \cdot 10^3 \frac{1/298 - 1/363}{2,3 \cdot 8,31} = -0,49.$$

$$K_1/K^0 = 0,32;$$

$$K_1 = 0,32K^0 = 0,32 \cdot 1,68 \cdot 10^{-5} = 5,37 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, при 90°C константа равновесия процесса растворения ангидрита меньше, чем константа равновесия гипса при этой температуре:

$$5,37 \cdot 10^{-6} < 4,86 \cdot 10^{-4},$$

поэтому в этих условиях ангидрит более устойчив, чем гипс.

Ответ: при стандартных условиях гипс более устойчив, чем ангидрит, а при температуре 90°C и нормальном атмосферном давлении ангидрит становится более устойчивым.

Пример 2.10. Сколько миллиграммов ионов фтора может содержаться при нормальных условиях в природной воде, не содержащей примесей и находящейся в равновесии с флюоритом (CaF_2), если:

а) в исходной воде отсутствовали растворенные примеси;

б) в исходной воде содержались ионы натрия и хлора в концентрации 0,05 М?

Сравните полученные значения с предельно допустимой концентрацией ионов фтора в водоемах рыбохозяйственного назначения ($\text{ПДК}_{\text{р.х}} = 0,75 \text{ мг/л}$).

Решение. Процесс растворения фторида кальция (флюорита) в воде можно представить следующим уравнением реакции:



Произведение растворимости для данного процесса можно представить уравнением:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Поскольку, как следует из уравнения реакции, при растворении одного моля фторида кальция образуется один моль катионов кальция и два моля ионов фтора, а другие источники данных ионов отсутствуют, можно записать:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-]/2$$

В этом случае произведение растворимости для данного процесса можно представить в виде:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{F}^-]^3/2$$

Отсюда легко получить выражение для определения концентрации ионов фтора в равновесном растворе:

$$[\text{F}^-] \text{ (моль/л)} = [2\text{ПР}(\text{CaF}_2)]^{1/3}$$

Произведение растворимости может быть рассчитано из определяемой по термодинамическим данным константы равновесия:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = K^0 / (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^2).$$

Поэтому выражение для определения растворимости фтора можно представить в виде:

$$[\text{F}^-] \text{ (моль/л)} = [2K^0(\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^2)]^{1/3}.$$

Таким образом, для ответа на вопрос задачи необходимо:

- определить константу равновесия процесса растворения в стандартных условиях, значение которой не зависит от содержания других ионов в растворе;
- рассчитать значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора, которые зависят от ионной силы раствора и могут различаться для случаев «а» и «б», определяемых условиями задачи.

Значения константы равновесия реакции растворения флюорита определим из термодинамических данных:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -\Delta G_{\text{реакц}}^0 / (2,3RT^0).$$

Значение $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ определим из выражения:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \sum \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta G_{\text{реак}}^0; \\ \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{F}^-) - \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{CaF}_2). \end{aligned}$$

Подставив значения энергии Гиббса образования ионов и соединений в стандартных условиях в данное уравнение, получим:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = (-552,7) + 2(-280,0) - (-1168,5) = 55,8 \text{ (кДж/моль)} = 55,8 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)}.$$

Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -55,8 \cdot 19,6 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298,3) = -9,79.$$

Константа равновесия процесса растворения флюорита равна:

$$K_{\text{реакц}}^0 = 1,62 \cdot 10^{-10}.$$

Для расчета коэффициентов активности ионов в растворе воспользуемся уравнениями Дебая – Хюккеля:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_i &= -Az_i^2 |^{1/2}, \text{ если } I < 0,01 \\ \lg \gamma_i &= -Az_i^2 |^{1/2} / (1 + Ba |^{1/2}), \text{ если } 0,01 < I < 0,1 \end{aligned}$$

Определим значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора для случая «а», когда в растворе присутствуют только ионы фтора и кальция, образовавшиеся при растворении флюорита.

Поскольку неизвестна ионная сила раствора I , проведем определение коэффициентов активности, используя метод последовательных приближений. На первом шаге итерации примем значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора равными единице:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \text{ и } g_{\text{F}^-} = 1.$$

В этом случае концентрация ионов фтора в растворе составит:

$$\begin{aligned} [\text{F}^-] \text{ (моль/л)} &= (2K^0)^{1/3}; \\ [\text{F}^-] &= (2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-10})^{1/3} = 0,69 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Концентрация ионов кальция будет равна:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-]/2 = 0,69 \cdot 10^{-3}/2 = 0,34 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

При таких концентрациях ионов кальция и фтора и отсутствии других ионов ионная сила раствора составит:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{F}^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,34 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 0,69 \cdot 10^{-3}) = 2,05 \cdot 10^{-3} < 0,01.$$

При такой ионной силе раствора коэффициенты активности ионов кальция и фтора составят:

$$\lg g_{\text{Ca}^{2+}} = -A \cdot 2^2 \cdot I^{1/2};$$

$$\lg g_{\text{F}^-} = -AI^{1/2}.$$

При стандартных условиях значение коэффициента A уравнения Дебая – Хюккеля равно 0,5058, и коэффициенты активности будут:

$$\lg g_{\text{Ca}^{2+}} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (2,05 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -0,091;$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = 0,81.$$

$$\lg g_{\text{F}^-} = -0,5058 \cdot (2,05 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -2,23 \cdot 10^{-2};$$

$$g_{\text{F}^-} = 0,95.$$

При таких значениях коэффициентов активности ионов фтора и кальция концентрации ионов фтора и кальция в растворе составят:

$$[\text{F}^-] = [2K^0 / (g_{\text{Ca}^{2+}} g_{\text{F}^-})]^{1/3} = [2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-10} / (0,81 \cdot 0,95^2)]^{1/3} = 0,77 \cdot 10^{-3}$$

(моль/л);

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] / 2 = 0,38 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Полученные значения концентраций соответствующих ионов существенно отличаются от значений, полученных на предыдущем шаге, поэтому продолжим расчет.

Ионная сила раствора при концентрации ионов фтора и кальция, равной, соответственно $0,77 \cdot 10^{-3}$ и $0,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и отсутствии других ионов в растворе составит:

$$I = 0,38 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 0,77 \cdot 10^{-3} = 2,29 \cdot 10^{-3}.$$

Определим коэффициенты активности ионов фтора и кальция при такой ионной силе раствора:

$$\lg g_{\text{Ca}^{2+}} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (2,29 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -0,096;$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = 0,80.$$

$$\lg g_{\text{F}^-} = -0,5058 \cdot (2,29 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 1,16 \cdot 10^{-3};$$

$$g_{\text{F}^-} = 0,99.$$

При этих значениях коэффициентов активности ионов фтора и кальция их концентрации в растворе фторида кальция составят:

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{2 \cdot 1,62 \cdot 10^{10}}{0,80 \cdot 0,99^2} \right)^{1/3} = 0,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Полученные значения концентраций ионов отличаются от значений, полученных на предыдущем шаге расчетов (когда коэффициенты активности ионов были приняты равными единице), менее чем на 10%. В нашем случае такую разницу можно считать удовлетворительной и не проводить дальнейших

шагов, приближающих к истинным значениям равновесных концентраций ионов фтора и кальция в растворе.

Таким образом, можно принять, что концентрация ионов фтора при стандартных условиях и отсутствии других ионов, при равновесии с флюоритом составит: $[F^-] = 0,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поскольку молярная масса фтора равна 19 г/моль, концентрация ионов фтора в растворе составит:

$$C_{F^-} \text{ (мг/л)} = [F^-] \text{ (моль/л)} \cdot M \text{ (г/моль)} \cdot 10^3 = 0,73 \cdot 10^{-3} \cdot 19 \cdot 10^3 = 14 \text{ мг/л}$$

Это значение более чем в 18 раз превышает значение ПДК_{р.х} для ионов фтора:

$$n = 14/0,75 = 19.$$

Рассмотрим случаи «б», когда в исходной воде присутствует хлорид натрия. В этом случае помимо ионов кальция и фтора, образующихся при растворении флюорита, в растворе присутствуют ионы натрия и хлора, образующиеся при растворении хлорида натрия:



Для расчета коэффициентов активности ионов кальция и фтора методом итераций примем на первом шаге концентрации ионов фтора и кальция равными значениям, рассчитанным для случая «а», когда другие ионы в растворе отсутствовали:

$$[F^-] = 0,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и } [Ca^{2+}] \approx 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Поскольку хлорид натрия относится к сильным электролитам, он практически полностью диссоциирует в водном растворе. Поэтому концентрации ионов хлора и натрия в растворе, по условию задачи, составят:

$$[Na^+] = [Cl^-] = 0,05 \text{ моль/л}$$

Ионная сила в таком растворе будет равна:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i Z_i^2) = \frac{1}{2} ([Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [F^-] \cdot 1^2 + [Na^+] \cdot 1^2 + [Cl^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,36 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 0,73 \cdot 10^{-3} + 0,05 + 0,05) = 5,32 \cdot 10^{-2}$$

Поскольку $0,01 < 5,32 \cdot 10^{-2} < 0,1$, для определения коэффициентов активности ионов фтора и кальция воспользуемся уравнением:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a_i I^{1/2}),$$

Значения коэффициентов уравнения Дебая-Хюккеля, определяемые условиями проведения процесса и природой ионов (таблица 8 Приложения), составляют: $A = 0,5058$; $B = 0,3281 \cdot 10^8$; $a_{Ca^{2+}} \approx 6,0 \cdot 10^{-8}$; $a_{F^-} = 3,5 \cdot 10^{-8}$.

Значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора в этом случае составят:

$$\lg g_{Ca^{2+}} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 \cdot 10^8 \cdot 6,0 \cdot 10^{-8} \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2}] = -0,32;$$

$$g_{Ca^{2+}} = 0,48;$$

$$\lg g_{F^-} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot (5,32 \cdot 10^{-2})^{1/2}] = -0,092;$$

$$g_{F^-} = 0,81.$$

При таких значениях коэффициентов активности ионов фтора и кальция концентрации этих ионов в растворе составят:

$$[F^-] = [2K^0 g_{(Ca^{2+} g_{F^-})}]^{1/3} = [2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-10} / (0,48 \cdot 0,81^2)]^{1/3} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

$$Ca^{2+} = [F^-] / 2 = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Для раствора с такими концентрациями ионов кальция и фтора, содержащего также 0,05 моль/л ионов натрия и хлора, ионная сила составит:

$$I = \frac{1}{2}(0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 1,01 \cdot 10^{-3} + 0,05 + 0,05) = 5,1 \cdot 10^{-2}.$$

При такой ионной силе раствора коэффициенты активности ионов кальция и фтора будут равны:

$$\lg g_{Ca^{2+}} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2} = [1 + 0,328 \cdot 10^8 \cdot 6,0 \cdot 10^{-8} \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2}] = -0,32;$$

$$g_{Ca^{2+}} = 0,48;$$

$$\lg g_{F^-} = -0,5058 \cdot 4 \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2} = [1 + 0,3281 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot (5,1 \cdot 10^{-2})^{1/2}] = -0,093;$$

$$g_{F^-} = 0,81.$$

Поскольку коэффициенты активности ионов кальция и фтора практически не изменились, неизменными по сравнению с первым шагом итерации останутся и концентрации ионов фтора и кальция в растворе. Поэтому дальнейшие приближения при принятой точности оценки не имеют смысла.

Таким образом, в растворе, содержащем хлорид-ионы и ионы натрия в концентрации 0,05 моль/л, равновесное значение концентрации фтор-ионов составит:

$$[F^-] = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

что соответствует концентрации

$$C_{F^-} \text{ (мг/л)} = [F^-] \text{ (моль/л)} \cdot M \text{ (г/моль)} \cdot 10^3 = 1,01 \cdot 10^{-3} \cdot 19 \cdot 10^3 = 19 \text{ (мг/л)}$$

Это значение более чем в 25 раз превышает ПДК_{рх} для ионов фтора:

$$n = 19 / 0,75 = 25.$$

Ответ: концентрация ионов фтора в природной воде, находящейся в равновесии с флюоритом (CaF₂), не содержащим примесей, при нормальных условиях, когда в исходной воде отсутствуют растворенные примеси, составляет 14 мг/л, что в 19 раз превышает значение ПДК_{рх}.

В случае, когда в исходной воде содержатся ионы натрия и хлора в концентрации 0,05 М, содержание ионов фтора составляет 19 мг/л, что в 25 раз превышает значение ПДК_{рх}.

Пример 2.11. Определите значение общей и карбонатной жесткости для среднего состава речной воды. Ответ дайте в молях на литр, немецких,

французских и американских градусах жесткости. К какой группе вод по величине жесткости следует отнести эти воды? Принять плотность воды равной 1 кг/л.

Решение. Величину общей жесткости воды можно определить, зная концентрацию ионов кальция и магния в воде, выраженную в мг/л. В таблице 2 представлены значения концентрации ионов кальция и магния, выраженные в млн^{-1} . Поскольку, по условию задачи, плотность воды равна 1 кг/л, значения концентрации, выраженные в млн^{-1} и мг/л, равны между собой и составляют $[\text{Ca}^{2+}] = 20,0$ мг/л и $[\text{Mg}^{2+}] = 3,4$ мг/л.

Общая жесткость воды составит:

$$Ж = [\text{Ca}^{2+}]/20,04 + [\text{Mg}^{2+}]/12,16\text{м}^3 = 20,0/20,04 + 3,4/12,16 = 1,3(\text{моль}/\text{м}^3).$$

Воды с таким значением общей жесткости следует отнести к группе очень мягких вод.

Значение карбонатной жесткости определяется количеством ионов кальция и магния, связанных с карбонат- и гидрокарбонат-ионами. Поскольку в воде, отвечающей среднему составу речной воды, отсутствуют карбонат-ионы, значение карбонатной жесткости может быть определено по концентрации гидрокарбонат-ионов (в мг/л):

$$Ж_{\text{карб}} = [\text{HCO}_3^-]/(\text{Mf}) (\text{моль}/\text{м}^3),$$

где f – фактор эквивалентности, равный единице для гидрокарбонат-иона; М– молярная масса гидрокарбонат-иона (М = 61 г/моль).

Карбонатная жесткость, равная значению концентрации гидрокарбонат-иона, составит:

$$Ж_{\text{карб}} = 35/(61 \cdot 1) = 0,57(\text{моль}/\text{м}^3).$$

Значение жесткости, выраженное в немецких, французских или американских градусах жесткости, легко получить, зная величину жесткости, выраженную в моль/л, и соотношение между одним моль/л и соответствующим градусом жесткости:

$$Ж (\text{национальный градус жесткости}) = Ж(\text{моль}/\text{м}^3) \cdot K_i,$$

где K_i – коэффициент соотношения между национальными градусами жесткости и одним моль/м³ воды.

Для воды, отвечающей среднему составу речной воды, получим:

$$Ж = 1,28 \cdot 2,804 = 3,6 \text{ немецких градусов жесткости};$$

$$Ж = 1,28 \cdot 5,005 = 6,4 \text{ французских градусов жесткости};$$

$$Ж = 1,28 \cdot 50,050 = 64 \text{ американских градусов жесткости}.$$

Ответ: вода, отвечающая среднему составу речной воды, имеет общую жесткость, равную 1,3 моль/м³, что соответствует 3,6 немецких градусов жесткости; 6,4 французских градусов жесткости; 64 американских градусов

жесткости. Карбонатная жесткость этой воды $J_{\text{карб}} = 0,57$ моль/м³. Эту воду следует отнести к группе очень мягких вод.

2.4. Кисотно-основное равновесие в природных водах

Пример 2.12. Какое значение рН следует ожидать в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей («активных компонентов») лишь диоксид углерода в количестве 0,035%(об.)? На сколько единиц рН оно может измениться при прогнозируемом увеличении содержания СО₂ в атмосферном воздухе в два раза? Принять температуру воздуха равной 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – $3,12 \cdot 10^{-3}$ атм.

Решение. Процесс растворения диоксида углерода в воде, приводящий к появлению в растворе ионов водорода и, следовательно, изменению рН воды, может быть представлен следующим брутто-уравнением:



Уравнение, связывающее рН образующегося раствора и парциальное давление диоксида углерода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg (\text{K}_1 \text{K}_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})^{1/2}.$$

Необходимые для расчета рН значения константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени и константы Генри для диоксида углерода, которые зависят от температуры процесса, можно найти в справочной литературе.

$$\begin{aligned} \text{K}_1 &= 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;} \\ \text{K}_{\Gamma(\text{CO}_2)} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{атм).} \end{aligned}$$

Парциальное давление диоксида углерода можно рассчитать, зная его концентрацию в воздухе, общее давление и давление паров воды в системе. В настоящее время парциальное давление диоксида углерода составляет:

$$P_{\text{CO}_2} = (P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot C_{\text{CO}_2}[\%(\text{об.})]/100 = (1 - 3,12 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,035/100 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ (атм).}$$

При увеличении содержания диоксида углерода в воздухе в два раза его парциальное давление удвоится и составит:

$$P'_{\text{CO}_2} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

В настоящее время рН атмосферных осадков при присутствии в воздухе только диоксида углерода составляет:

$$pH = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,6.$$

При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе pH атмосферных осадков составит:

$$pH' = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 7,0 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,5.$$

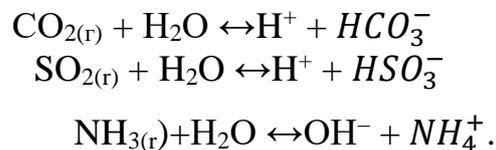
Изменение pH составит:

$$pHD = pH - pH' = 5,6 - 5,5 = 0,1.$$

Ответ: в настоящее время pH атмосферных осадков при присутствии в воздухе в качестве примеси только диоксида углерода должен составлять pH 5,6. При удвоении содержания диоксида углерода pH дождевой воды изменится на 0,1 единиц pH и составит pH' 5,5.

Пример 2.13. Какое значение pH следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим 0,035% (об.) диоксида углерода, 1 млрд⁻¹ диоксида серы и 1 млрд⁻¹ аммиака? Температура воздуха равна 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды принять равным 3,16 кПа. Какой вклад (%) вносят эти примеси в процесс закисления дождевой воды?

Решение. Процессы растворения в дождевой воде диоксида углерода, диоксида серы и аммиака можно представить следующими брутто-уравнениями:



Для этих процессов можно рассчитать концентрацию образующихся ионов водорода (гидроксила – для случая растворения аммиака) по уравнению:

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{li}} \cdot K_{\text{Гi}} \cdot P_i)^{1/2}$$

или – при растворении аммиака

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{Г}(\text{NH}_3)} \cdot P_{\text{NH}_3})^{1/2}$$

где K_{li} и $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ – константы диссоциации угольной или сернистой кислот по первой ступени и гидроксида аммония соответственно;

$K_{\text{Гi}}$ и $K_{\text{Г}(\text{NH}_3)}$ – константы Генри для диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно;

P_i и P_{NH_3} – парциальные давления диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно.

Значения констант диссоциации кислот и гидроксида аммония, а также значения соответствующих констант Генри приводятся в справочной литературе; при 298 К значения этих величин, равны:

$$\begin{aligned}
 K_{1(H_2CO_3)} &= 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \\
 K_{1(H_2SO_4)} &= 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \\
 K_{NH_4OH} &= 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\
 K_{\Gamma(CO_2)} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л·атм)}; \\
 K_{\Gamma(SO_2)} &= 5,34 \text{ моль/(л·атм)}; \\
 K_{\Gamma(NH_3)} &= 89,1 \text{ моль/(л·атм)}.
 \end{aligned}$$

Парциальное давление соответствующих примесей можно рассчитать, зная их концентрацию, общее давление и давление паров воды в воздухе. Однако следует учесть, что:

- концентрации диоксида серы и аммиака в воздухе выражены в млрд⁻¹, поэтому для перевода их в объемные доли необходимо умножить соответствующее значение концентрации на 10⁻⁹;
- концентрация диоксида углерода выражена в % (об.); для перевода в объемные доли необходимо ее значение умножить на 10⁻²;
- общее давление смеси, давление паров воды и значения соответствующих констант Генри, которые будут использованы в дальнейших расчетах, приведены в различных единицах измерения давления; для выражения их в одних и тех же единицах в данном случае достаточно разделить значение давления, выраженное в кПа, на 101,3.

Парциальное давление соответствующих примесей в воздухе составит:

$$\begin{aligned}
 P_i &= (P_{\text{общ}} - K_{(H_2O)} a)_i; \\
 P_{CO_2} &= (101,3 - 3,16) \cdot 0,035 \cdot 10^{-2} / 101,3 = 33,9 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)}; \\
 P_{SO_2} &= (101,3 - 3,16) \cdot 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} \text{ (атм)}; \\
 P_{NH_2} &= (101,3 - 3,16) \cdot 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} \text{ (атм)}.
 \end{aligned}$$

Концентрации ионов водорода, образующихся при растворении диоксида углерода и диоксида серы, составят:

$$\begin{aligned}
 [H^+]_{H_2CO_3} &= (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 33,9 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}; \\
 [H^+]_{H_2SO_3} &= (2,7 \cdot 10^{-2} \cdot 5,34 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.
 \end{aligned}$$

Концентрация ионов гидроксила, образующихся при растворении аммиака, составит:

$$[OH^-]_{NH_4OH} = (1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 89,1 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Ионы гидроксила, образующиеся при растворении аммиака, могут связывать ионы водорода с образованием молекул воды:



Поэтому для определения общего содержания ионов водорода в растворе следует сложить концентрации ионов H^+ , образующиеся при растворении диоксида углерода и диоксида серы, и вычесть концентрацию ионов гидроксила, образующихся при растворении аммиака. Общее содержание ионов водорода в растворе составит:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{общ}} &= [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_3} - [\text{OH}^-]_{\text{NH}_4\text{OH}}; \\ [\text{H}^+]_{\text{общ}} &= 2,23 \cdot 10^{-6} + 1,18 \cdot 10^{-5} - 1,17 \cdot 10^{-6} = 1,29 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Значение рН этого раствора составит:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{общ}} = 4,9.$$

Вклад каждой из примесей в процесс закисления природной воды можно определить по их процентной доле в общей концентрации ионов водорода, взятой с соответствующим знаком:

$$\begin{aligned} a_i &= [\pm\text{H}^+]_i \cdot 100 / [\text{H}^+]_{\text{общ}} (\%) \\ a_{\text{CO}_2} &= 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / (1,29 \cdot 10^{-5}) = +17\% \\ a_{\text{SO}_2} &= 1,18 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / (1,29 \cdot 10^{-5}) = +91\% \\ \alpha_{\text{NH}_3} &= -[1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / (1,29 \cdot 10^{-5})] = -9,1\% \end{aligned}$$

Ответ: раствор будет иметь значение рН 4,89; вклад примесей в процесс закисления составит: диоксида углерода – +17%, диоксида серы – +91%, аммиака – –9,1%.

Пример 2.14. Выведите выражение для расчета и оцените значение доли каждого из компонентов карбонатной смеси ($\text{CO}_{2(\text{p.p})}$; HCO_3^- и CO_3^{2-}) в следующих «ключевых» точках распределительной диаграммы:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &\gg K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}; \\ [\text{H}^+] &= K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}; \\ [\text{H}^+] &= (K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)})^{1/2}; \\ [\text{H}^+] &= K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}; \\ [\text{H}^+] &\ll K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}. \end{aligned}$$

При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов в системе равны единице, температура равна 298 К.

Решение. Долей соответствующего компонента в карбонатной системе является отношение концентрации компонента к суммарной концентрации компонентов данной системы в растворе:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_{2(p-p)}]}{[CO_{2(p-p)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]},$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2(p-p)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]},$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_{2(p-p)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}.$$

Для получения уравнений, связывающих долю соответствующего компонента карбонатной системы и величину рН раствора, воспользуемся уравнениями диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням. Поскольку по условию задачи коэффициенты активности всех компонентов равны единице, выражения для констант диссоциации угольной кислоты можно представить в виде:

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_{2(p-p)}], \quad (2.4)$$

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]. \quad (2.5)$$

Выразим концентрацию диоксида углерода в растворе из уравнения:

$$[CO_{2(p-p)}] = [H^+][HCO_3^-]/K_1 \quad (2.6)$$

а концентрацию гидрокарбонат-ионов — из уравнения (2.5):

$$[HCO_3^-] = [H^+][CO_3^{2-}]/K_2. \quad (2.7)$$

Подставив выражение для определения концентрации гидрокарбонат-ионов в уравнение (2.6), получим:

$$[CO_{2(p-p)}] = [H^+][H^+][CO_3^{2-}]/(K_1 K_2) = [H^+]^2[CO_3^{2-}]/(K_1 K_2). \quad (2.8)$$

Воспользуемся уравнениями (2.6)-(2.8) для выражения суммы концентраций всех компонентов системы:

$$[CO_{2(p-p)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2} + [CO_3^{2-}].$$

Преобразован это уравнение, легко получить:

$$[CO_{2(p-p)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] \frac{[H^+]^2 + K_1[H^+]K_2}{K_1 K_2}. \quad (2.9)$$

Подставляя уравнения (2.6)-(2.9) в выражения, определяющие доли соответствующих компонентов в системе, получим зависимости, связывающие доли компонентов со значениями констант диссоциации и концентрацией ионов водорода в растворе:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.10)$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (2.12)$$

Уравнения (2.10), (2.11) позволяют, подставляя соответствующие значения, вычислить или, оперируя действиями с бесконечно малыми и бесконечно большими числами и принимая во внимание, что константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени значительно больше константы диссоциации по второй ступени ($K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$ моль/л, таблица 7 Приложения), без вычислений оценить значения долей компонентов при рН, соответствующих «ключевым» точкам распределительной диаграммы. Полученные значения долей компонентов карбонатной системы представлены в таблице:

Таблица. Значения долей компонентов карбонатной системы

$[H^+]$	рН	α_{CO_2}	$\alpha_{HCO_3^-}$	$\alpha_{CO_3^{2-}}$
$\gg K_1$	$\ll 6,35$	1,00	0	0
K_1	6,35	0,50	0,50	0
$(K_1K_2)^{1/2}$	8,34	0,01	0,98	0,01
K_2	10,33	0	0,50	0,50
$\ll K_1$	$\gg 10,33$	0	0	1,00

Пример 2.15. Проба природной воды имеет щелочность, равную 1,1 ммоль/л; значение рН этой воды равно 6; температура 298 К. Оцените концентрации компонентов карбонатной системы в данной пробе. Каким будет парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этой водой? Какими будут концентрации компонентов карбонатной системы в этой воде, если контакт с воздухом будет нарушен (прекратится поступление CO_2), а в результате протекания фотосинтеза рН станет равным 10? Процессов растворения или осаждения карбонатов в системе не происходило. Принять коэффициенты активности компонентов карбонатной системы равными единице.

Решение. По условию задачи предлагается оценить концентрацию компонентов карбонатной системы ($[CO_{2\text{p-p}}]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$) при двух значениях рН.

Рассмотрим первый случай: рН 6. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-6} моль/л. В соответствии с распределительной диаграммой в этом случае в растворе практически отсутствуют $[CO_3^{2-}]$ -ионы. Концентрация

ионов гидроксила, которую можно оценить из ионного произведения воды, тоже очень низкая $[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ моль/л, поэтому щелочность раствора практически полностью связана с присутствием в растворе гидрокарбонат-ионов:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] = 1,1 \text{ ммоль/л} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Помимо ионов $[\text{HCO}_3^-]$ из компонентов карбонатной системы в растворе присутствует растворенный диоксид углерода. Его концентрацию легко найти из уравнения диссоциации угольной кислоты по первой ступени ($K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ моль/л):

$$\begin{aligned} K_1 &= [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2(\text{p-p})}], \\ [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] &= [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_1; \\ [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] &= 10^{-6} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3}/(4,45 \cdot 10^{-7}) = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этим раствором, можно найти, используя закон Генри:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] &= K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2} \\ P_{\text{CO}_2} &= [\text{CO}_{2(\text{p-p})}]/K_{\Gamma(\text{CO}_2)} \end{aligned}$$

Значение константы Генри для диоксида углерода при 298 К равно:

$$K_{\Gamma(\text{CO}_2)} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л·атм)}.$$

В рассматриваемом случае имеем:

$$P_{\text{CO}_2} = 2,4 \cdot 10^{-3} / 3,3 \cdot 10^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)} = 8,0 \text{ (Па)}.$$

Рассмотрим случай, когда в результате фотосинтеза рН раствора увеличился до 10. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-4} моль/л. В этом случае в растворе практически отсутствует растворенный диоксид углерода, карбонатная система представлена ионами $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$, и для определения их концентраций в растворе необходимы два уравнения.

Первое уравнение можно получить из выражения щелочности раствора. В данном случае при определении щелочности следует учитывать все ее составляющие. Поскольку в системе отсутствовали процессы растворения или осаждения, величина щелочности системы не изменилась, и можно записать равенство:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация ионов гидроксила равна:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-10} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Подставив это значение в выражение щелочности, получим:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

В качестве второго уравнения, связывающего концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов в растворе, можно взять выражение для константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени:

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

В нашем случае, поскольку $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л, получим равенство:

$$[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11}/10^{-10} = 0,469.$$

Отсюда

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}].$$

Подставив это равенство в полученное выражение щелочности и выполнив необходимые преобразования и вычисления, получим значение концентрации карбонат-ионов:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] &= 0,469[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 2,469[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3}; \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Концентрация гидрокарбонат-ионов составит:

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}] = 0,469 \cdot 4,0 \cdot 10^{-4} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: при рН 6 концентрации компонентов карбонатной системы составят: $[\text{CO}_{2(\text{p-p})}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; парциальное давление диоксида углерода в воздухе $P_{\text{CO}_2} = 8,0$ Па; при рН 10 концентрации компонентов карбонатной системы составят: $[\text{HCO}_3^-] = 1,90 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 2.16. Какое количество мг/л органических соединений условной формулы (СН₂О) могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? В исходном растворе рН 6 щелочность воды составляла Щ = 1,1 ммоль/л. В процессе фотосинтеза рН увеличился до значения рН 10. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре 298 К.

Решение. Процесс фотосинтеза, протекающего в водоеме при отсутствии растворения диоксида углерода, может быть представлен упрощенным брутто-уравнением вида:



Анализ этого уравнения показывает, что в процессе фотосинтеза при отсутствии растворения и осаждения происходит изменение в соотношении компонентов карбонатной системы, но щелочность раствора не меняется, поскольку на каждый прореагировавший ион гидрокарбоната образуется один ион гидроксила.

В начальный момент (при pH 6) все атомы углерода входят в состав неорганических соединений – компонентов карбонатной системы. В растворе, образовавшемся после протекания процесса фотосинтеза, атомы углерода уже входят в состав не только компонентов карбонатной системы, но и в состав органических соединений. Следует обратить внимание и на тот факт, что общее содержание атомов углерода в системе остается неизменным, поэтому можно написать равенство:

$$\sum [C_{(\text{карб.сист})}^1] = \sum [C_{(\text{карб.сист})}^2] + \sum [C_{(\text{орг})}],$$

где $\sum [C_{(\text{карб.сист})}^1]$ и $\sum [C_{(\text{карб.сист})}^2]$ – суммарная концентрация атомов углерода в составе всех компонентов карбонатных систем (моль/л), образующихся в растворе при pH 6 и pH 10 соответственно; $\sum [C_{(\text{орг})}]$ – концентрация атомов углерода (моль/л), связанных в процессе фотосинтеза в органические соединения.

Отсюда количество атомов углерода, входящих в состав органических соединений, составит:

$$\sum [C_{(\text{орг})}] = \sum [C_{(\text{карб.сист})}^1] - \sum [C_{(\text{карб.сист})}^2].$$

Зная общее количество атомов углерода, связанных в каждом литре воды в органическое соединение, и зная молекулярную формулу синтезируемого органического соединения, легко найти его массу:

$$m_{(\text{орг.соед})} = \sum [C_{(\text{орг})}] \cdot M \cdot 10^3,$$

Где $m_{(\text{орг.соед})}$ – количество органического соединения, синтезируемого в каждом литре воды, мг/л; $\sum [C_{(\text{орг})}]$ – концентрация атомов углерода связанных в процессе фотосинтеза в органическое соединение, моль/л; M – молярная масса органического соединения, г/моль; 10^3 – коэффициент перевода массы из г в мг.

Таким образом, для решения задачи необходимо найти суммарную концентрацию компонентов карбонатной системы при рН 6 и при рН 10.

Как было показано в примере 2.15, при рН 6 в карбонатной системе присутствуют лишь ионы HCO_3^- и молекулы растворенного диоксида углерода, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1 ммоль/л, составляют:

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-] &= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,} \\ [\text{CO}_{2(\text{р-р})}] &= 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

При рН 10 карбонатная система представлена лишь гидрокарбонат- и карбонат-ионами, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1,1 ммоль/л, равны (Пример 2.15):

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-] &= 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,} \\ [\text{CO}_{3^{2-}}] &= 4,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Поскольку в каждом из компонентов карбонатной системы содержится лишь один атом углерода, суммарная концентрация атомов углерода, связанных с компонентами карбонатной системы, будет равна сумме концентраций компонентов, выраженных в моль/л:

$$\sum[C_{(\text{карб.сист})}] = [\text{CO}_{2(\text{р-р})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Поэтому для исходного раствора, имеющего щелочность 1,1 ммоль/л, суммарные концентрации атомов углерода в составе всех компонентов карбонатных систем, образующихся в растворе при рН 6 и рН 10, составят:

$$\begin{aligned}\sum[C_{(\text{карб.сист})}^1] &= [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2(\text{р-р})}] = 1,1 \cdot 10^{-3} + 2,4 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л),} \\ \sum[C_{(\text{карб.сист})}^2] &= [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,90 \cdot 10^{-4} + 4,05 \cdot 10^{-4} = 5,95 \cdot 10^{-4} \\ &\text{(моль/л).}\end{aligned}$$

Отсюда концентрация атомов углерода, связанных в органические соединения, составит:

$$\sum[C_{(\text{орг})}] = \sum[C_{(\text{карб.сист})}^1] - \sum[C_{(\text{карб.сист})}^2] = 3,5 \cdot 10^{-3} - 5,95 \cdot 10^{-4} = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

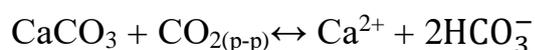
Поскольку по условию задачи в воде синтезировались лишь органические соединения общей формулой CH_2O , молярная масса которых составляет $M = 12 + 1 \cdot 2 + 16 = 30$ (г/моль), количество органических соединений, синтезированных в каждом литре воды, составит:

$$m_{(\text{орг.соед})} = \sum[C_{(\text{орг})}] \cdot M \cdot 10^3/n = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 10^3/1 = 87 \text{ (мг/л).}$$

Ответ: в водоеме могло образоваться 87 мг/л органических соединений общей формулы $\text{C}_n\text{H}_2\text{O}$.

Пример 2.17. Какое значение pH будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди «активных» примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита (CaCO_3)? Концентрация диоксида углерода в воздухе составляет 0,035% (об.), температура равна 298 К; общее давление воздуха – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – 3160 Па. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Решение. Поскольку в данном случае поверхностные воды можно представить как раствор карбоната кальция, находящийся в контакте с воздухом, содержащим диоксид углерода, равновесие описывается следующим равенством:



Как отмечалось выше, для этого равновесного состояния зависимость концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе может быть представлена уравнением (2.38), которое при условии равенства коэффициентов активности всех компонентов раствора единице может быть записано в виде:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^2 K_1^2 K_{\Gamma(\text{CO}_2)}^2 K_2}{2K_{\text{CaCO}_3}} \right)^{1/3}$$

где $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л; P_{CO_2} – парциальное давление диоксида углерода в воздухе, Па; K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням соответственно; $K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ – константа Генри для диоксида углерода; K_{CaCO_3} – константа равновесия процесса растворения кальцита при отсутствии контакта раствора с диоксидом углерода.

Парциальное давление диоксида углерода легко найти по общему давлению в системе и концентрации диоксида углерода в воздухе:

$$P_{\text{CO}_2} = (P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot C_{\text{CO}_2} [\%(\text{об.})] / 100 = (101,3 - 3,16) \cdot 0,035 / 100 = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ (кПа)} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ (атм)}.$$

Значения констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням и константы Генри приводятся в справочной литературе; для условий задачи эти константы составляют:

$$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;}$$

$$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л;}$$

$$K_{\Gamma(\text{CO})_2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л·атм}.$$

Процесс растворения кальцита при отсутствии контакта раствора с диоксидом углерода можно представить следующим уравнением:



Константа равновесия этого процесса может быть представлена уравнением:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Численное значение этой константы можно определить из значения энергии Гиббса процесса растворения кальцита:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -\Delta G_{\text{реакц}}^0 / (2,3RT^0).$$

Значение $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ можно определить из выражения:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \sum \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta G_{\text{реак}}^0; \\ \Delta G_{\text{реакц}}^0 &= \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{CaCO}_3). \end{aligned}$$

Численные значения энергии Гиббса для этих ионов и кальцита при стандартных условиях приведены в Приложении. Подставив необходимые значения в выражение для энергии Гиббса процесса растворения кальцита, получим:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = (-552,7) + (-527,6) - (-1128,4) = 48,1 \text{ (кДж/моль)} = 48,1 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль)}.$$

Значение логарифма константы равновесия составит:

$$\lg K_{\text{реакц}}^0 = -48,1 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,34 \cdot 298) = -8,41.$$

Значение константы равновесия составит:

$$K_{\text{реакц}}^0 = K_{\text{CaCO}_3} = 3,9 \cdot 10^{-9}$$

Подставив найденные в справочной литературе и рассчитанные для условий задачи значения соответствующих констант и парциального давления диоксида углерода в уравнение зависимости концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления CO_2 , получим:

$$[\text{H}^+] = \left[\frac{(3,39 \cdot 10^{-4})^2 (4,45 \cdot 10^{-7})^2 (3,3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}} \right]^{1/3} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

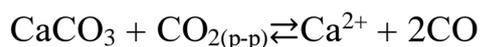
Такая концентрация ионов водорода соответствует рН, равному:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8,3.$$

Ответ: поверхностные воды будут иметь рН 8,3.

Пример 2.18. Какие жесткость и щелочность будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди «активных» примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита (CaCO_3)? Концентрация диоксида углерода в воздухе составляет 0,035% (об.), температура равна 298 К; общее давление воздуха – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – 3160 Па. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Решение. Процесс растворения карбоната кальция в присутствии диоксида углерода протекает в основном по уравнению:



Как было показано в примере 2.17, рН образующегося раствора равен 8,3. При этих значениях рН основной вклад в щелочность вносят ионы HCO_3^- (пример 2.14). Поэтому щелочность раствора будет равна концентрации гидрокарбонат-ионов. Основным источником этих ионов является процесс растворения карбоната кальция в присутствии диоксида углерода, при этом на один ион кальция образуется два HCO_3^- -иона (см. уравнение реакции). Поэтому можно принять, что щелочность в данном случае будет равна:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Значение жесткости поверхностных вод в рассматриваемом случае будет определяться лишь концентрацией ионов кальция в растворе, поскольку по условию задачи вода находится в контакте только с кальцитом и атмосферным воздухом. В этом случае:

$$\text{Ж} = [\text{Ca}^{2+}] / (M_{\text{Ca}^{2+}} + f_{\text{Ca}^{2+}}) + [\text{Ca}^{2+}] / 20,04$$

где Ж – жесткость воды, моль/м³; $[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрация ионов кальция, мг/л; $f_{\text{Ca}^{2+}}$ – фактор эквивалентности ионов кальция ($f_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2$); $M_{\text{Ca}^{2+}}$ – молекулярная масса ионов кальция ($M_{\text{Ca}^{2+}} = 40,08$).

В случае, если концентрация ионов кальция выражена в моль/л, жесткость можно определить по уравнению:

$$\text{Ж} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot f \cdot 10^3 = 2[\text{Ca}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (моль/м}^3\text{)},$$

где $[Ca^{2+}]$ – концентрация ионов кальция в растворе, моль/л.

Таким образом, для определения жесткости и щелочности раствора, находящегося в равновесии с карбонатными породами и атмосферным воздухом, необходимо определить равновесное значение концентрации ионов кальция.

Концентрация ионов кальция в растворе карбоната кальция, находящегося в равновесии с воздухом, зависит от температуры и парциального давления диоксида углерода в воздухе:

$$[Ca^{2+}](\text{моль/л}) = \left(\frac{P_{CO_2} K_{\Gamma(CO_2)} K_{CaCO_3}}{4K_2} \right)^{1/3}$$

Поскольку условия, определяющие состояние поверхностной воды, в рассматриваемом случае идентичны условиям примера 2.17, воспользуемся полученными в примере 2.17 значениями соответствующих величин и определим концентрацию ионов кальция в растворе:

$$\begin{aligned} K_1 &= 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}; \\ K_{\Gamma(CO_2)} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{атм)}; \\ P_{CO_2} &= 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ атм}; K_{CaCO_3} = 3,9 \cdot 10^{-9}; \\ [Ca^{2+}] &= \left[\frac{3,39 \cdot 10^{-4} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} \right]^{1/3} = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Щелочность поверхностных вод будет составлять:

$$\text{Щ} = 2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)} = 1 \text{ (ммоль/л)}.$$

Жесткость поверхностных вод будет равна:

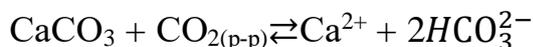
$$\text{Ж} = 2[Ca^{2+}] \cdot 10^3 = 1 \text{ (моль/м}^3\text{)}.$$

Ответ: при равновесии с кальцитом и атмосферным воздухом поверхностные воды будут иметь жесткость $\text{Ж} = 1 \text{ моль/м}^3$ и щелочность $\text{Щ} = 1 \text{ ммоль/л}$.

Пример 2.19. На какую максимальную глубину может опуститься уровень природного известнякового плато за 100 лет за счет растворения карбоната кальция в выпадающей на плато дождевой воде, если дождевая вода полностью стекает с поверхности плато, но лишь после установления равновесия между дождевой водой, карбонатом кальция (кальцитом) и атмосферным воздухом? Уровень осадков, выпадающих ежегодно на плато в течение 100 лет, принять одинаковым и равным 800 мм/год. Температура все время составляла 298 К, давление – 101,3 кПа, концентрация диоксида углерода в атмосферном воздухе

-0,035% (об.). Плотность известняка принять равной $2,7 \text{ г/см}^3$. В качестве «активной» примеси в воздухе присутствует только диоксид углерода.

Решение. Уменьшение уровня поверхности известнякового плато произойдет вследствие растворения карбоната кальция в дождевой воде. Этот процесс можно представить уравнением реакции :



Концентрация ионов кальция в воде при равновесии с карбонатом кальция (известняковое плато) и диоксидом углерода, содержащимся в атмосферном воздухе, как отмечалось выше, определяется температурой и парциальным давлением диоксида углерода в воздухе. Поскольку условия растворения аналогичны рассмотренным в примере 2.18, концентрация ионов кальция в воде будет такой же, какая была получена в этом примере:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0,469 \text{ моль/м}^3.$$

Объем дождевой воды, который выпадет на каждый квадратный метр поверхности плато за 100 лет, можно определить по уравнению:

$$V = 100H,$$

где V – объем дождевой воды, выпадающей на каждый квадратный метр плато за 100 лет, $\text{м}^3/\text{м}^2$; H – ежегодный уровень атмосферных осадков, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, или м/год .

Поскольку по условию задачи $H = 800 \text{ мм} = 0,8 \text{ м}$, объем воды, выпадающей на каждый квадратный метр плато за 100 лет, составит:

$$V = 100 \cdot 0,8 = 80(\text{м}^3/\text{м}^2).$$

Общее количество молей карбоната кальция, переходящих в раствор с поверхности плато, равно количеству молей ионов кальция в дождевой воде после установления равновесия. Поэтому общее количество молей карбоната кальция (M_{CaCO_3}) растворившихся за 100 лет на каждом квадратном метре плато, составит:

$$M_{\text{CaCO}_3} = V[\text{Ca}^{2+}] \cdot 10^3 = 80 \cdot 0,469 = 37,52 \text{ (моль/м}^2 \text{ за 100 лет)}.$$

Масса карбоната кальция (m_{CaCO_3}), растворившегося за 100 лет на каждом квадратном метре плато, составит (в г):

$$m_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3},$$

где M_{CaCO_3} – молярная масса кальцита,

$$\begin{aligned} M_{\text{CaCO}_3} &= 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100 \text{ г/моль.} \\ m_{\text{CaCO}_3} &= 37,52 \cdot 100 = 3752 \text{ (г/м}^2 \text{ за 100 лет)}. \end{aligned}$$

Объем карбоната кальция, растворившегося за 100 лет на каждом квадратном метре плато, можно найти, зная плотность кальцита. По условию задачи плотность кальцита равна $2,7 \text{ г/см}^3$, или $2,7 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$. Поэтому объем растворившегося кальцита будет равен:

$$u_{\text{CaCO}_3} = 3752 / (2,7 \cdot 10^6) = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ (м}^3/\text{м}^2\text{за 100 лет)}.$$

Уровень, на который опустится каждый квадратный метр плато за 100 лет, составит:

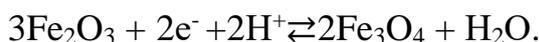
$$h = u_{\text{CaCO}_3} / S = 1,39 \cdot 10^{-3} / 1 = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ (м)}.$$

Ответ: уровень известнякового плато может опуститься в результате процесса растворения карбоната кальция за 100 лет на $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

2.5. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере

Пример 2.20. Постройте диаграмму $pe^- - pH$ для системы $Fe - O - H_2O$, принимая во внимание лишь следующие превращения: $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$; $Fe^{3+} - Fe_2O_3$; $Fe^{3+} - Fe^{2+}$; $Fe_2O_3 - Fe^{2+}$; опишите области устойчивого существования соединений железа при различных значениях pH .

Решение. Все области устойчивого существования соединений железа в рассматриваемой системе должны находиться между границами, определяющими устойчивое состояние воды. Уравнения, характеризующие верхнюю и нижнюю границы устойчивости воды, были рассмотрены ранее; начнем с границы $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$. Уравнение, описывающее это превращение, можно представить в следующем виде:



В случае если оксиды железа (II) и железа (III) не содержат примесей, их активность может быть принята равной единице. В этом случае константа равновесия может быть выражена уравнением:

$$K = 1 / [(\alpha_{e^-})^2 (\alpha_{H^+})^2]$$

Прологарифмируем это уравнение и выразим значение:

$$\begin{aligned} \lg K &= 2pe^- + 2pH; \\ pe^- &= 1/2 \lg K - pH. \end{aligned}$$

На диаграмме эта граница является прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным -1 . Точка пересечения с осью ординат задается величиной

константы равновесия, которую можно определить, предварительно рассчитав ΔG^0 реакции, описывающей данную границу:

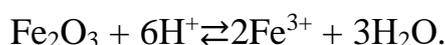
$$\Delta G_{5,25}^0 = 2\Delta G_{Fe_3O_4}^0 + \Delta G_{H_2O}^0 - 3\Delta G_{Fe_2O_3}^0 = -30,88 \text{ (кДж/моль)};$$

$$\lg K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} = \frac{30,88 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 5,42.$$

Следовательно, уравнение, определяющее границу, имеет вид:

$$pe^- = 2,71 - pH.$$

Уравнение, описывающее превращение $Fe^{3+} - Fe_2O_3$, можно представить в виде:



Константа равновесия этого процесса имеет вид:

$$K = \frac{\alpha_{Fe^{3+}}^2}{\alpha_{H^+}^6}$$

Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K = 2\lg \alpha_{Fe^{3+}} + 6pH$$

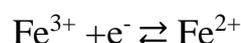
Очевидно, что на диаграмме эта граница является прямой, параллельной оси pe^- . Однако прежде чем представить графически границу между растворенной и нерастворенной формами трехвалентного железа, необходимо сделать произвольный выбор величины $\alpha_{Fe^{3+}}$. Обычно для объектов окружающей среды активность растворенной формы железа оценивают значением 10^{-6} . Тогда для уравнения получим:

$$pH = \frac{1}{6} \lg K_{\text{равн}} + 2$$

В ходе рассуждений, аналогичных проделанным ранее, легко вычислить, что $\lg K_{\text{равн}} = -2,23$, откуда

$$pH = 1,63.$$

Граница между Fe^{3+} и Fe^{2+} задается уравнением



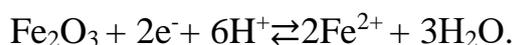
Выражения для константы равновесия и pe^- имеют вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{e^-}}$$

$$pe^- = \lg K_{\text{равн}} - \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} = 13,04 - \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Граница является прямой, параллельной оси рН. Соотношение активностей обычно в таких случаях принимается равным 1, но нужно иметь в виду, что выше этой границы могут наблюдаться отличные от нуля концентрации Fe^{2+} , а ниже ее – отличные от нуля концентрации Fe^{3+} .

Граница $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{2+}$ определяется реакцией



Выражения для константы равновесия и в этом случае имеют вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^2}{\alpha_{e^-}^2 \alpha_{\text{H}^+}^6}$$

$$pe^- = \frac{1}{2} \lg K_{\text{равн}} - \lg \alpha_{\text{Fe}^{2+}} - 3p\text{H}$$

Вновь встает вопрос о выборе значения $\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$. Если принять, что $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \alpha_{\text{Fe}^{3+}}$, то не нужно вычислять значение K , поскольку граница $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{3+}$ является прямой линией с тангенсом угла наклона, равным -3 , проходящей через точку пересечения границ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$. Однако при построении диаграмм рекомендуется все же вычислить $K_{\text{равн}}$ и проверить, пройдет ли новая граница через точку пересечения двух других. Если три границы не встретятся в одной точке, это будет свидетельствовать об арифметической ошибке. Неточности в величинах энергии Гиббса привели бы к ошибочному положению точки пересечения, но точка в любом случае должна быть одна.

Граница $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}^{2+}$ описывается уравнением



Выражения для константы равновесия и pe^- для этой реакции имеют вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{e^-}^2 \alpha_{\text{H}^+}^8}$$

$$pe^- = \frac{1}{2} \lg K_{\text{равн}} - \frac{3}{2} \lg \alpha_{\text{Fe}^{2+}} - 4p\text{H}$$

Вычисление $K_{\text{равн}}$ не является необходимым, поскольку известен тангенс угла наклона (-4) и общая точка – пересечение границ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}^{2+}$.

На рисунке 2.1 представлены в виде соответствующих отрезков прямых границы областей существования соединений железа в рассмотренной нами системе. Анализируя полученную диаграмму, можно сделать вывод о том, что Fe^{3+} является преобладающей формой только в крайне кислых средах, таких, например, которые имеют место в дренажных водах рудников. В щелочной среде железо должно быть нерастворимым при любых значениях pe^- ; в нейтральной и слабокислой средах железо должно быть нерастворимым в окислительных средах и растворимым (в форме Fe^{2+}) в восстановительных средах.

Ответ: см. диаграмму на рисунке 2.1.

Пример 2.21. На сколько единиц снизится редокс-уровень системы, определяемый верхней границей устойчивости воды, если парциальное давление кислорода в находящемся в равновесии с водой воздухе снизится с $P = 1$ атм до:

а) парциального давления, соответствующего средним значениям в приземном воздухе с относительной влажностью 90%, при температуре 298 К и общем давлении, равном 1 атм?

б) в миллион раз?

Какое значение будет иметь pe^- для случаев а) и б) при рН раствора, равном 7?

Решение. Верхняя граница устойчивости воды связана с возможностью протекания процесса ее окисления. Окислительно-восстановительная реакция, протекающая при этом, может быть представлена уравнением:

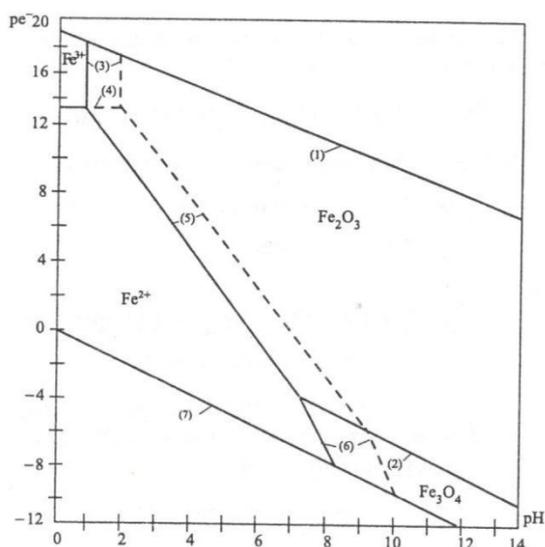
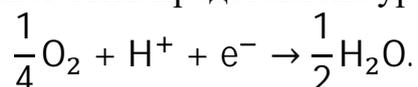


Рис. 2.1. Диаграмма pe^- -рН для системы $\text{Fe-O-H}_2\text{O}$ при 298 К

На диаграмме пунктирной линией обозначены границы, соответствующие активности ионов железа в растворе $\alpha_{Fe^{2+}} = \alpha_{Fe^{3+}} = 10^{-9}$ моль/л. Цифры в скобках соответствуют номерам следующих химических реакций:

1. $\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O;$
2. $Fe_2O_3 + 2e^- + 2H^+ = 2Fe_3O_4 + H_2O;$
3. $Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O;$
4. $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+};$
5. $Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 3H_2O;$
6. $Fe_3O_4 + 2e^- + 8H^+ = 3Fe^{2+} + 4H_2O;$
7. $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2.$

Зависимость величины редокс-потенциала системы от парциального давления кислорода в равновесном воздухе и от pH раствора описывается уравнением:

$$pe^- = 20,8 + \frac{1}{4} \lg P_{O_2} - pH$$

При парциальном давлении кислорода, равном 1 атм, и pH 7 значение составит:

$$pe^- = 20,8 - 7 = 13,8.$$

При относительной влажности 90% и температуре 298 К парциальное давление кислорода в приземном воздухе можно определить по уравнению:

$$P_{O_2} = (P_{\text{общ}} - j P_{H_2O}) C_{O_2}$$

Где P_{O_2} – парциальное давление кислорода; $P_{\text{общ}}$ и P_{H_2O} – общее давление и равновесное давление паров воды при заданной температуре (таблица 2 Приложения); j – относительная влажность воздуха; C_{O_2} – объемная доля кислорода в приземном слое воздуха (0,2095).

При условиях а) рассматриваемого примера P_{O_2} составит:

$$P_{O_2} = (1 - 0,9 \cdot 0,031) \cdot 0,2095 = 0,20 \text{ (атм)}.$$

Значение pe^- будет равно:

$$pe^- = 20,8 - \frac{1}{4} \lg(0,20) - 7 = 13,6.$$

Для случая а) изменение pe^- составит:

$$\Delta p e^{-} = 13,8 - 13,6 = 0,2.$$

В случае б) значение $p e^{-}$ будет:

$$p e^{-} = 20,8 - \frac{1}{4} \lg 10^{-6} - 7 = 12,3.$$

Для случая б) изменение $p e^{-}$ составит:

$$\Delta p e^{-} = 13,8 - 12,3 = 1,5.$$

Ответ: в случае а) редокс-уровень системы изменится на 0,2 единицы $p e^{-}$ и будет равен $p e^{-} = 13,6$; в случае б) $\Delta p e^{-} = 1,5$ и $p e^{-} = 12,3$.

Пример 2.22. Какое парциальное давление кислорода должно соответствовать редокс-уровню системы, в которой протекает анаэробный процесс восстановления диоксида углерода до метана ($p e^{-} = -4,2$), при наступлении равновесия, если рН раствора равен 7?

Решение. При установлении равновесия в системе редокс-потенциалы всех окислительно-восстановительных реакций должны быть равны друг другу. Поэтому окислительно-восстановительный потенциал реакции, определяющей верхнюю границу устойчивости воды, будет равен окислительно-восстановительному потенциалу реакции восстановления диоксида углерода:

$$p e^{-} = 20,8 + \frac{1}{4} \lg P_{O_2} - p H = -4,2.$$

Из этого равенства легко найти P_{O_2} ; при рН 7 получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \lg P_{O_2} &= -4,2 - 20,8 + p H = -4,2 - 20,8 + 7 = -18,0, \\ \lg P_{O_2} &= -72, = 10^{-72} \text{ атм.} \end{aligned}$$

Ответ: парциальное давление кислорода в воздухе $P_{O_2} = 10^{-72}$ атм.

Пример 2.23. Какое максимальное количество мг органических веществ общей формулой $\{C_nH_mO\}$ может быть окислено за счет растворенного кислорода (при высоких значениях $p e^{-}$) в каждом литре природной воды, находящейся в равновесии с приземным воздухом (температура 298 К, общее давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды $3,1 \cdot 10^3$ Па), если контакт с воздухом был прерван и поступление дополнительного кислорода в процессе окисления отсутствовало?

Решение. Процесс окисления органического вещества общей формулой $\{C_nH_mO\}$ можно представить следующим уравнением реакции:



В связи с отсутствием по условию Примера, дополнительного поступления кислорода максимальное количество органического

вещества, которое может быть окислено в воде, будет определяться содержанием кислорода в воде, которое, в свою очередь, будет соответствовать условиям равновесия с воздухом, устанавливаемым до начала процесса окисления. При равновесии с приземным воздухом это количество кислорода составит:

$$[C_{O_2}] = K_{Г(O_2)} P_{O_2}$$

Парциальное давление кислорода для условий данного примера составит (пример 2.21):

$$P_{O_2} = (101,3 - 3,1) \cdot 10^3 \cdot 0,2095 = 20,6 \cdot 10^3 \text{ (Па)}.$$

Концентрация растворенного кислорода в воде составит:

$$[C_{O_2}] = K_{Г(O_2)} P_{O_2} = 0,00130 \cdot 20,5 \cdot 10^3 / (101,3 \cdot 10^3) = 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)},$$

или

$$[C_{O_2}] = 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot M_{O_2} = 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 32 = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ (г/л)} = 8,4 \text{ (мг/л)}.$$

Количество органических соединений общей формулой $\{CH_2O\}$ (молярная масса которых равна 30 г/моль) можно определить по реакции окисления:

$$m_{орг} = M_{орг} m_{O_2} / M_{O_2},$$

где $M_{орг}$ и M_{O_2} – молярные массы органического вещества и кислорода соответственно; m_{O_2} – количество кислорода в мг, содержащееся в каждом литре воды;

$$m_{орг} = 30 \cdot 8,4 / 32 = 7,9 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: в каждом литре воды может быть окислено не более 7,9 мг органических соединений общей формулой $\{CH_2O\}$.

Пример 2.24. Какой объем природной воды, находившейся в равновесии с атмосферным воздухом, необходимо взять, чтобы после окисления 10 г сахара (среднее количество в стакане чая) содержание кислорода в этой воде составляло более 4 мг/л (количество, при котором рыбы еще не погибают)? Принять, что содержание кислорода в атмосферном воздухе соответствовало средней для приземного воздуха концентрации, температура была равна 298 К, общее давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – $3,1 \cdot 10^3$ Па. Сахар имеет молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Поскольку в растворе после окисления сахара, по условию Примера, остается растворенный кислород, процесс окисления протекает при высоких значениях окислительно-восстановительного уровня системы и может быть представлен следующим уравнением:



Количество кислорода (г), которое в этом случае потребуется для окисления сахара, составит:

$$m_{O_2} = 12M_{O_2}m_{\text{сахара}}/M_{\text{орг.соед.}}$$

где 12 – количество молекул кислорода, необходимое для окисления одной молекулы сахара; M_{O_2} и $M_{\text{орг.соед.}}$ – молярные массы кислорода и сахара соответственно; $m_{\text{сахара}}$ – количество сахара, вступившего в реакцию окисления;

$$m_{O_2} = 12 \cdot 32 \cdot 10/342 = 11,23 \text{ (г)} = 11,23 \cdot 10^3 \text{ (мг)}.$$

По условию примера, содержание кислорода в природной воде соответствует значениям, наблюдаемым при равновесии между водой и приземным воздухом. Эта величина составляет 8,4 мг/л.

Поскольку, по условию примера, остаточное содержание кислорода в воде не должно быть меньше 4 мг/л, на окисление сахара из каждого литра природной воды не должно расходоваться больше, чем

$$m'_{O_2} = C_{O_2} C_{O_2 \text{ ост}}$$

где m'_{O_2} – количество кислорода, которое может быть израсходовано на окисление сахара из каждого литра природной воды; C_{O_2} – концентрация кислорода в воде при равновесии с приземным воздухом; $C_{O_2 \text{ ост}}$ – минимальное содержание кислорода в воде после окисления сахара;

$$m'_{O_2} = 8,4 - 4 = 4,4 \text{ (мг/л)}.$$

Определим минимальный объем природной воды, кислород из которой будет расходоваться на окисление сахара:

$$V = m_{O_2}/m'_{O_2} = 11,23 \cdot 10^3/4,4 = 2500 \text{ (л)}.$$

Ответ: необходимо взять не менее 2500 л природной воды.

Пример 2.25. Какой минимальный объем природной воды необходим для растворения сероводорода, образовавшегося при окислении 10 г сахара в процессе сульфат-редукции, если весь выделившийся сероводород переходит в раствор, в котором концентрация H_2S не превышает значений подпороговой концентрации, определяемой по запаху ($ППК_{\text{орг}} = 0,05 \text{ мг/л}$)? Сахар имеет молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. В процессе сульфат-редукции при окислении органического вещества происходит образование сероводорода по реакции:



На каждые два моля углерода, связанных в органическое соединение, образуется молекула сероводорода.

Количество молей углерода (N_C), содержащихся в m г органических соединений, имеющих молярную массу $M_{\text{орг}}$ и содержащих n атомов углерода в каждой молекуле органического соединения, можно определить по уравнению:

$$N_C = mn/M_{\text{орг}}$$

Для условий примера количество молей углерода, содержащихся в 10 г сахара (молекулярная формула $C_{12}H_{22}O_{11}$), составит:

$$N_C = 10 \cdot 12/342 = 0,35 \text{ (молей)}$$

В процессе сульфат-редукции этого количества молей углерода может образоваться N_{H_2S} молей сероводорода:

$$N_{H_2S} = 1/2N_C = 0,175 \text{ (молей)}$$

Масса образующегося сероводорода составит:

$$m_{H_2S} = N_{H_2S} M_{H_2S}$$
$$m_{H_2S} = 0,175 \cdot 34 \cdot 10^3 = 5950 \text{ (мг)}$$

Объем природной воды, необходимый для растворения этого количества сероводорода при конечной концентрации ниже ППК_{орг}, составит:

$$V = m_{H_2S}/\text{ППК}_{\text{орг}} = 5950/0,05 = 120000 \text{ (л)} = 120 \text{ (м}^3\text{)}$$

Ответ: необходимый минимальный объем природной воды равен 120 м³.

Задачи для самостоятельного решения

1. Выразите содержание главных катионов и главных анионов для среднего состава речной воды в промилле и миллимолях на литр.

2. Представьте в виде формулы средний состав речной воды, в которой концентрация растворенного диоксида углерода составляет 1000 мг/л.

3. Сколько граммов поваренной соли (NaCl) содержится в 1 кг морской воды, отобранной в одном из заливов Северного моря, если ее хлорность равна 20‰?

4. К какому классу вод по минерализации следует отнести природные воды, состав которых соответствует среднему составу морской воды (таблица 2). При оценке принять: а) другие примеси в воде отсутствуют; б) плотность воды равна 1000 г/л; в) при экспериментальном определении минерализации все ионы гидрокарбоната перейдут в карбонат-ионы, а остальные ионы полностью переходят в безводные соли, устойчивые при 105°C.

5. Охарактеризуйте средний состав речной воды в соответствии с классификацией, разработанной О. А. Алекиным.

6. На сколько молей уменьшится равновесное содержание кислорода в каждом литре верхнего слоя воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха с 5 до 25°C, если парциальное давление кислорода не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

7. Какая из двух природных вод более агрессивна по отношению к гипсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), если активности катионов кальция и анионов SO_4^{2-} для первой и второй воды составляют:

$$\alpha_{1(\text{Ca}^{2+})} = 10^{-2,5} \text{ моль/л}; \alpha_{2(\text{Ca}^{2+})} = 10^{-2,7} \text{ моль/л};$$

$$\alpha_{1(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-1,7} \text{ моль/л}; \alpha_{2(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-2,3} \text{ моль/л}.$$

Активность гипса в твердой фазе принять равной единице.

8. Какой процесс – растворение или осаждение гипса – будет происходить при его контакте с природной водой, в которой активности катионов кальция и анионов SO_4^{2-} составляют $10^{-3,5}$ и $10^{-2,2}$ моль/л соответственно? Температура и давление соответствуют стандартным условиям.

9. Какой из минералов, не содержащих примесей, – гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрит (CaSO_4) – более устойчив в водном растворе при нормальном атмосферном давлении и температуре 60° С?

10. Сколько миллиграммов ионов фтора может содержаться при нормальных условиях в природной воде, находящейся в равновесии с флюоритом (CaF_2), не содержащим примесей, если в воде содержится хлорид натрия в концентрации 0,03 М? Сравните полученные значения с предельно допустимой концентрацией ионов фтора в водоемах рыбохозяйственного назначения, которая составляет ПДК_{р.х} = 0,75 мг/л.

11. Определите значение общей и карбонатной жесткости для среднего состава атмосферных осадков (Пример 2.1). Ответ дайте в молях на литр, немецких, французских и американских градусах жесткости. К какой группе вод по величине жесткости следует отнести эти воды? Принять плотность воды равной 1 кг/л.

12. Какое значение рН наблюдалось в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей («активных компонентов») лишь диоксид углерода, в эпоху оледенения, если его содержание в приземном воздухе составляло 200 млн⁻¹? На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании CO_2 в атмосферном

воздухе 0,035%(об.)? Принять температуру воздуха равной 298 К, давление равным 101,3 кПа, парциальное давление паров воды равным 0,031 атм.

13. Какое значение рН следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим 0,035% (об.) диоксида углерода, $1,5 \text{ млрд}^{-1}$ диоксида серы и $1,2 \text{ млрд}^{-1}$ аммиака? Температура воздуха равна 298 К, давление 101,3 кПа; парциальное давление паров воды принять равным 3,16 кПа. Какой вклад (в %) вносят эти примеси в процесс закисления дождевой воды?

14. Постройте зависимость доли соответствующего компонента от рН раствора (распределительную диаграмму) для системы $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Какие ионы или молекулы, характерные для этой системы, будут находиться в растворе, если его рН соответствует: а) значению рН идеального дождя? б) значению рН закисленного водоема (3-я стадия закисления)?

15. Проба природной воды имеет щелочность, равную 1,5 ммоль/л, значение рН этой воды равно 7, температура 298 К. Оцените концентрацию компонентов карбонатной системы в данной пробе. Каким будет парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этой водой? Какие значения концентраций компонентов карбонатной системы будут наблюдаться в этой воде, если контакт с воздухом будет нарушен (поступления CO_2 не будет), а в результате протекания фотосинтеза рН станет равным 10,5? Процессы растворения или осаждения карбонатов в системе не происходили. Принять коэффициенты активности компонентов карбонатной системы равными единице.

16. Какое количество мг/л органического вещества условной формулы $\text{C}_n\text{H}_2\text{O}$ могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? Щелочность воды в исходном растворе составляла $\text{Щ} = 1,5 \text{ ммоль/л}$, $\text{pH} = 7$. В процессе фотосинтеза рН увеличился до значения 10,5. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре 298К.

19. Какое значение рН будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди «активных» примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита (CaCO_3), в 2080 г.? Ожидается, что концентрация диоксида углерода в воздухе к 2080 г. достигнет 600 млн^{-1} . Температура равна 298 К, общее давление воздуха – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – 3160 Па. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

20. Какую жесткость и щелочность будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди «активных» примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита (CaCO_3)? Концентрация диоксида углерода в воздухе равна 600 млн^{-1} , температура равна 298 К, общее давление воздуха – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – 3160 Па. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

22. На какую максимальную глубину за счет растворения карбоната кальция в выпадающей на плато дождевой воде может опуститься уровень природного известнякового плато к 3000 году, если дождевая вода полностью стекает с поверхности плато, но лишь после установления равновесия между дождевой водой, карбонатом кальция (кальцитом) и атмосферным воздухом? Уровень осадков, выпадающих на плато в течение этого периода, принять одинаковым и равным 900 мм/год. Температура все время составляла 298 К, давление – 101,3 кПа; концентрация диоксида углерода в атмосферном воздухе стабилизируется на уровне 0,060%(об.). Плотность известняка принять равной 2,7 г/см³. В качестве «активной» примеси в воздухе присутствует только диоксид углерода.

23. Постройте диаграмму $pe^- - pH$ для системы Fe – O – H₂O, принимая во внимание лишь следующие превращения: Fe₂O₃ – Fe₃O₄; Fe³⁺ – Fe₂O₃; Fe³⁺ – Fe²⁺; Fe₂O₃ – Fe²⁺, и опишите области устойчивого существования соединений железа при различных значениях pH. Принять, что концентрации ионов трех- и двухвалентного железа равны 10⁻⁹ моль/л.

25. Какое значение будет иметь редокс-уровень системы, определяемый верхней границей устойчивости воды, если парциальное давление кислорода в находящемся в равновесии с подземной водой воздухе снизится с 1 атм до 0,01 атм, а pH раствора будет равен 5?

26. Какое парциальное давление кислорода должно соответствовать редокс-уровню системы, в которой протекает анаэробный процесс восстановления диоксида углерода до метана ($pe^- = -4,2$), при наступлении равновесия, если pH раствора равен 8,3?

27. Какое максимальное количество мг органических веществ общей формулы C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P может быть окислено за счет растворенного кислорода (при высоких значениях pe^-) в каждом литре природной воды, находящейся в равновесии с приземным воздухом (температура 298 К, общее давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – $3,1 \cdot 10^3$ Па), если контакт с воздухом был прерван и поступление дополнительного кислорода в процессе окисления отсутствовало?

28. Какой минимальный объем природной воды необходим для растворения сероводорода, образовавшегося при окислении 15 г сахара в процессе сульфат-редукции, если весь выделившийся сероводород переходит в раствор, в котором концентрация H₂S не превышает значений подпорговой концентрации, определяемой по запаху (ППК_(орг)=0,05 мг/л)? Сахар имеет брутто формулу C₁₂H₂₂O₁₁.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение, что понимают под гидросферой Земли?
2. С какими аномальными свойствами воды связано влияние гидросферы на климат?
3. Как выразить концентрацию примесей в воде в единицах промилле?
4. Какие способы классификации природных вод вы знаете?

5. Какие анионы и катионы, содержащиеся в природных водах, называют главными? Почему?

6. Как связаны между собой значения произведения растворимости и константы равновесия процесса растворения?

7. Что такое жесткость воды и в каких единицах она измеряется?

3. Физико-химические процессы в литосфере

На основании данных о скорости прохождения сейсмических волн земные недра разделяют на ряд слоев. Верхний слой – это земная кора – твердая внешняя оболочка Земли. При переходе от земной коры к внутренней оболочке происходит скачкообразное изменение в распространении сейсмических волн. Эта граница получила название раздела Мохоровича. По современным данным, глубина залегания поверхности Мохоровича, а, следовательно, и толщина земной коры, изменяется от 6 км под дном океана и до 70 км в горных районах.

Расположенную ниже поверхности Мохоровича толщу называют внутренней оболочкой, или мантией Земли. Мантия Земли почти в 40 раз толще земной коры и простирается до глубины 2900 км.

Плотность земного вещества с глубиной возрастает. На этом основании предполагается, что в составе мантии преобладают более тяжелые химические элементы, такие, как железо, хром, магний.

Наиболее изученной частью Земли является ее верхний слой – земная кора. Среднее содержание химических элементов в земной коре приведено в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Кларки важнейших химических элементов земной коры

Элемент	Кларк		Элемент	Кларк	
	Массовый, % (масс.)	Объемный, % (об.)		Массовый, % (масс.)	Объемный, % (об.)
Кислород	47,0	91,97	Калий	2,50	2,14
Кремний	29,5	0,89	Натрий	2,50	0,60
Алюминий	8,05	0,77	Магний	1,87	0,56
Железо	4,65	0,68	Титан	0,45	
Кальций	2,96	1,48			

Кислород, кремний и алюминий являются главными элементами земной коры. На их долю приходится 84,55% ее массы. Остальные элементы, встречающиеся в земной коре, или изоморфно входят в кристаллические решетки, образованные главными элементами земной коры, или остаются в твердом кристаллическом веществе в неупорядоченном, рассеянном состоянии.

Химические элементы в земной коре находятся преимущественно в виде химических соединений. Однородные по составу и строению природные

химические соединения или однородные структуры, возникающие при различных химических и физико-химических процессах в земной коре, принято называть минералами. В земной коре минералы встречаются в твердом, жидком и газообразном состоянии. Основную массу составляют твердые минералы. Каждый минерал характеризуется внутренней однородностью, определенными физическими свойствами и признаками, по которым один минерал можно отличить от других.

Процесс разрушения минералов и горных пород на поверхности Земли обычно называют выветриванием.

Физическое выветривание приводит к чисто механическому разрушению пород. Частые изменения температуры, морозное выветривание с образованием трещин и солевое растрескивание пород (возникновение трещин под давлением кристаллов образующихся солей) обуславливают разрыхление структуры и распад пород на минеральные зерна.

Химическое выветривание – разрыхление коренных пород под действием кислорода воздуха, CO_2 , H_2O , органических кислот, сопровождающееся изменением их состава.

Почвообразование называется сложный природный процесс перехода горной породы в качественно новое состояние. Этот процесс протекает при взаимодействии минерального вещества земной коры с живыми организмами и продуктами их жизнедеятельности. Почва представляет собой достаточно сложную многофазную полидисперсную систему. Она состоит из твердых частиц (твердая фаза почвы), воды (почвенного раствора) и почвенного воздуха. На долю твердой фазы приходится 40-65% объема почвенной массы. Объем почвенного раствора может изменяться в широком диапазоне. До 35% объема почвы обычно занимает почвенный воздух.

Решение типовых задач

3.1. Строение литосферы и структура земной коры

Пример 3.1. Используя данные таблицы 3.1, рассчитайте мольное соотношение атомов кислорода и кремния в земной коре.

Решение. Как видно из таблицы 3.1, массовые кларки кислорода и кремния в земной коре равны 47,0 и 29,5 % (мас.) соответственно. Атомные массы кислорода и кремния равны 16 и 28 соответственно. Количество молей атомов кислорода и кремния в 100 г земной коры определяется следующим выражением:

$$n = m/A,$$

где n – количество молей; m – масса элемента в 100 г земной коры, г;

A – молярная масса атомов кислорода, г/моль.

В соответствии с этим количество молей кислорода n_{O} и кремния n_{Si} составит:

$$n_{\text{O}} = 47,0/16 = 2,9 \text{ (моль);}$$

$$n_{\text{Si}} = 29,5/28,1 = 1,1 \text{ (моль)}.$$

Искомое соотношение равно:

$$n_{\text{O}}/n_{\text{Si}} = 2,9/1,1 = 2,6.$$

Ответ: мольное соотношение атомов кислорода и кремния в земной коре равно 2,6.

Пример 3.2. Определите содержание кислорода и кремния в % (мас.) в нефелине – $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$. Сравните полученные результаты с данными, приведенными в таблице 3.1.

Решение. Массовое содержание $W_{\text{Э}}$ [% (мас.)] элемента в минерале, в частности нефелине, определяется следующим выражением:

$$W_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{Э}}}{M_{\text{нефт}}} \cdot 100,$$

где $m_{\text{Э}}$ – общая масса элемента в молекуле; $M_{\text{нефт}}$ – молекулярная масса нефелина.

Значение $M_{\text{нефт}}$ определяется суммированием атомных масс всех составляющих данную молекулу элементов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$M_{\text{нефт}} = 1 \cdot A_{\text{K}} + 1 \cdot A_{\text{Al}} + 1 \cdot A_{\text{Si}} + 4A_{\text{O}} = 39 + 27 + 28 + 64 = 158.$$

Тогда содержание кислорода и кремния в % (мас.) будет равно:

$$W_{\text{O}} = \frac{64}{158} \cdot 100 = 40[\% \text{ (мас.)}];$$

$$W_{\text{Si}} = \frac{28}{158} \cdot 100 = 18[\% \text{ (мас.)}];$$

Полученные значения 40 и 18 % (мас.) отличаются от соответствующих значений, приведенных в таблице 3.1, поскольку, по определению, кларк есть среднее содержание элемента в земной коре, тогда как в задаче определено содержание элементов в конкретном минерале.

Ответ: содержание кислорода и кремния в нефелине составляет 40 и 18% (мас.) соответственно.

Пример 3.3. Глинистые и песчаные почвы имеют удельную поверхность 70 и 7 м²/г абс. сухой почвы соответственно. При условии, что воздушно-сухая почва адсорбирует воду только поверхностью однородного слоя толщиной 1 нм, вычислите содержание воды в каждой почве.

Решение. Рассмотрим случай почвы с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 70$ м²/г. Согласно условию задачи, вода и 1 г почвы равномерно адсорбирована на

поверхности 70 м^2 толщиной слоя $h = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Определим объем, который занимает вода в 1 г почвы этого образца:

$$V = S_{\text{уд}}h;$$
$$V = 70 \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 7 \cdot 10^{-8} (\text{м}^3/\text{г}).$$

Содержание воды M в 1 г образца определяется следующей формулой:

$$M = \rho V,$$

где ρ – плотность воды.

Табличное значение плотности воды при стандартных условиях составляет $10^3 \text{ кг/м}^3 = 10^6 \text{ г/м}^3$. Таким образом, содержание воды в 1 г воздушно-сухой почвы составит:

$$M = 10^6 \cdot 7 \cdot 10^{-8} = 7 \cdot 10^{-2} (\text{г H}_2\text{O/г почвы}).$$

Процентное содержание воды в почве есть отношение содержания воды в 1 г почвы к массе навески ($m_n = 1 \text{ г}$):

$$W = \frac{M}{m_n} \cdot 100 (\%);$$
$$W = \frac{7 \cdot 10^{-2}}{1} \cdot 100 = 7 (\%).$$

Таким образом, содержание и процентное содержание воды в образце почвы с удельной поверхностью $70 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет соответственно $7 \cdot 10^{-2} \text{ г H}_2\text{O/г почвы}$ и 7% .

Аналогичным образом рассчитываются содержание и процентное содержание воды для почвы с удельной поверхностью $7 \text{ м}^2/\text{г}$. После соответствующих вычислений получаем: $7 \cdot 10^{-3} \text{ г почвы}$ и $0,7 \%$ соответственно.

Ответ: содержание воды равно 70 и 7 мг/г абс. сухой почвы (глинистой и песчаной соответственно), или 7 и $0,7 \%$.

Пример 3.4. Радиус зоны истощения запасов фосфата вокруг корня растения увеличивается примерно пропорционально корню квадратному от времени: $r = 0,32 t^{1/2}$, где t – время, сут. Исходя из этого уравнения рассчитайте время, необходимое для развития зоны истощения радиусом 2 мм .

Решение. Из формулы, приведенной в условии задачи, следует:

$$t = (r/0,32)^2,$$

где $0,32$ – эмпирический коэффициент, $\text{мм/сут}^{1/2}$; $t = (2/0,32)^2 = 39 (\text{сут})$.

Ответ: время, необходимое для развития зоны истощения 2 мм , составляет 39 сут .

3.2. Состав почв

Пример 3.5. Карбонатная почва имеет следующий гранулометрический состав: 42% песка, 28% пыли и 20% глины. Содержание CaCO_3 в почве составляет: 5% в песке, 10% в пыли и 20% в глине. Рассчитайте гранулометрический состав почвы (%):

а) в ее начальном состоянии;

б) после удаления карбонатов реакцией с кислотой.

Решение. Определим массу карбоната кальция в каждой гранулометрической части почвы. Согласно условию задачи, в 100 г почвы содержится 42 г песка, 38 г пыли и 20 г глины. Соответственно, карбоната кальция содержится: в песке $42 \cdot 0,05 = 2,1$ г, в пыли $38 \cdot 0,10 = 3,8$ г, в глине $20 \cdot 0,20 = 4$ г. Таким образом, масса чистых компонентов после обработки кислотой (m_i) составит: $42 - 2,1 = 39,9$ г песка; $38 - 3,8 = 34,2$ г пыли; $20 - 4 = 16$ г глины. Процентное содержание компонентов в исходной почве (W_i) определяется соотношением:

$$W_i = \frac{m_i}{100} \cdot 100 = m_i(\%),$$

где m_i – масса соответствующих компонентов почвы.

Отсюда процентное содержание компонентов в исходной почве после округления составит:

$$W_{\text{песка}} = 40\%, W_{\text{пыли}} = 34\% \text{ и } W_{\text{глины}} = 16\%.$$

Процентное содержание компонентов в почве после удаления из нее карбонатов (W'_i) определяем с учетом изменения массы навески почвы:

$$\Delta m = \sum \Delta m_i = 2,1 + 3,8 + 4 = 9,9 \text{ (г);}$$

$$W'_i = \frac{m_i}{100 - \Delta m} = \frac{m_i}{100 - 9,9} \cdot 100 = \frac{m_i}{90,1} \cdot 100;$$

$$W'_{\text{песка}} = 44\%, W'_{\text{глины}} = 18\%, W'_{\text{пыли}} = 38\%,$$

Ответ: а) 40%, 34% и 16%; б) 44%, 38% и 18%.

Пример 3.6. Объем заполненных при стандартных условиях воздухом пор в почве равен $0,32 \text{ см}^3/\text{см}^3$ почвы. Содержание O_2 в почвенном воздухе составляет 18% (об.). Рассчитайте объем O_2 в $\text{м}^3/\text{м}^3$ почвы. Найдите массу O_2 в $\text{г}/\text{м}^3$ почвы, если температура почвы 17°C .

Решение. Для расчета содержания кислорода в почве необходимо принять, что объем воздуха в почве равен объему пор. Отсюда объем O_2 в почве (V_{O_2}) определяется следующим соотношением:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{возд}} \frac{W_{\text{O}_2}}{100} K = 0,32 \cdot 0,18 = 0,058 \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)},$$

где K – коэффициент, учитывающий переход от одной размерности к другой ($1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$), который в данной задаче равен единице.

Для ответа на второй вопрос следует иметь в виду, что объем пор в почве и давление воздуха остаются постоянными.

Используя уравнение Менделеева – Клапейрона

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

и постоянство давления и объема, можно показать, что

$$m_{1(O_2)}T_1 = m_{2(O_2)}T_2,$$

где T_1, T_2 – абсолютные температуры; $m_{1(O_2)}, m_{2(O_2)}$ – массы кислорода при температурах T_1 и T_2 .

Массу кислорода при стандартной температуре $T_1 = 273 \text{ К}$ определим из следующего соотношения:

$22,4 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ при стандартных условиях содержат 32 кг O_2

$0,058 \text{ м}^3/\text{м}^3$ содержат $m_{2(O_2)}$ $\text{кг}/\text{м}^3 \text{ O}_2$.

Отсюда

$$m_{2(O_2)} = \frac{0,058 \cdot 32 \cdot 273}{22,4 \cdot 290} = 78 \cdot 10^{-3} \text{ (кг O}_2/\text{м}^3) = 78 \text{ (г O}_2/\text{м}^3)$$

Ответ: объем кислорода, содержащегося в 1 м^3 почвы, составляет $0,058 \text{ м}^3$, масса – 78 г .

Пример 3.7. Если плотность пакета смектита равна $2,65 \text{ г}/\text{см}^3$, вычислите удельную поверхность слоев в 1 г глины, предполагая, что они имеют толщину 1 нм , и пренебрегая площадью боковой поверхности края пласта.

Решение. Для упрощения решения задачи будем считать, что смектит представляет собой пакет из множества слоев, толщина которых h , согласно условию задачи, равна 1 нм , или 10^{-9} м . Определим объем, занимаемый 1 г смектита:

$$V = 1/\rho,$$

где ρ – плотность смектита;

$$V = 1/2,65 = 0,377 \text{ (см}^3/\text{г)} = 0,377 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^3/\text{г)}.$$

Примем, что этот объем имеет форму параллелепипеда с основанием 1 м х 1 м . Тогда удельная площадь поверхности $S_{уд}$ будет определяться числом слоев, умноженным на площадь поверхности одного слоя, которая равна 2 м^2 , поскольку у слоя имеется две поверхности. Таким образом, искомая величина определяется следующим выражением:

$$S_{уд} = 2V/h,$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность смектита;

$$S_{уд} = 2 \cdot 0,377 \cdot 10^{-6}/10^{-9} = 750 \text{ (м}^2/\text{г)}.$$

Ответ: удельная поверхность глины составляет 750 м²/г.

Пример 8. Из пробы почвы взята навеска массой 10 г и обработана 25 мл 2 М HCl. По завершении реакции избыток кислоты оттитрован стандартным раствором NaOH. Расчеты показывают, что на реакцию с почвой расходуется 22,5 мл кислоты. При условии, что кислота реагирует только с CaCO₃, вычислите процентное содержание этого вещества (по массе) в почве. Если кислота реагирует с доломитом CaMg(CO₃)₂, найдите процентное содержание этого вещества в почве.

Решение. Соляная кислота взаимодействует с карбонатом кальция по уравнению:



Определим число молей кислоты, которое взаимодействует с CaCO₃:

$$n = C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}},$$

где C_{HCl} – концентрация соляной кислоты; V_{HCl} – объем кислоты, который пошел на взаимодействие с почвой ($V = 22,5 \text{ мл} = 22,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}$);

$$n = 2 \cdot 22,5 \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль)}.$$

Для полного завершения реакции, согласно стехиометрии уравнения, необходимо в 2 раза меньшее число молей карбоната кальция $2,25 \cdot 10^{-2}$.

Масса CaCO₃ в образце почвы составит:

$$m = Mn,$$

где M – молярная масса CaCO₃;

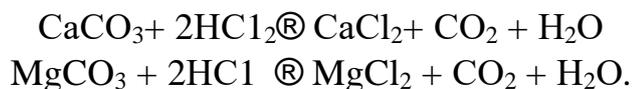
$$M = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ (г/моль)};$$

$$m^* = 100 \cdot 2,25 \cdot 10^{-2} = 2,25 \text{ (г)}.$$

Процентное содержание CaCO₃ в навеске почвы массой 10 г составит:

$$W = \frac{2,25}{10} \cdot 100 = 22,5 \text{ (\%)}.$$

Аналогично определяется содержание доломита, при этом примем, что соляная кислота взаимодействует как с карбонатом кальция, так и с карбонатом магния по следующим химическим уравнениям:



Учитывая, что в доломите карбонаты магния и кальция находятся в эквимольном соотношении, т. е. $n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{MgCO}_3}$ получим, что числа молей CaCO_3 и MgCO_3 равны и составляют $1,12 \cdot 10^{-2}$ молей.

Пересчитаем моли в граммы, используя ранее приведенное выражение:

$$\begin{aligned} m_{\text{CaCO}_3} &= 100 \cdot 1,12 \cdot 10^{-2} = 1,12 \text{ (г)}, \\ m_{\text{MgCO}_3} &= 84 \cdot 1,12 \cdot 10^{-2} = 0,94 \text{ (г)} \text{ (здесь 84 – молярная масса MgCO}_3\text{)}. \end{aligned}$$

Масса доломита будет определяться суммой его составляющих – карбонатов магния и кальция, и процентное содержание доломита в этом случае составит:

$$W = \frac{1,12 + 0,94}{10} \cdot 100 = 21 \text{ (\%)}.$$

Ответ: содержание в почве CaCO_3 – 22,5%, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – 21 %.

Пример 3.9. Почва содержит 5,2 г органического вещества на 100 г абс. сухой почвы. Вычислите содержание органического вещества в граммах на 100 г воздушно-сухой почвы, если в воздушно-сухом состоянии она содержала 2,3 г H_2O на 100 г абс. сухой почвы.

Решение. Для того чтобы получить 100 г абс. сухой почвы, необходимо взять 102,3 г воздушно-сухой почвы. Составим пропорцию:

5,2 г органического вещества содержится в 102,3 г воздушно-сухой почвы
 X г органического вещества содержится в 100 г воздушно-сухой почвы
 Отсюда

$$X = \frac{5,2 \cdot 100}{102,3} = 5,08 \approx 5,1 \text{ (г)}$$

Ответ: в 100 г воздушно-сухой почвы содержится 5,1 г органического вещества.

Пример 3.10. Почва содержит 3,1% органического вещества. Вычислите процентное содержание С и N в почве, если органическое вещество содержит 60 % С и массовое отношение С:N равно 10:1.

Решение. В соответствии с условием задачи, в 100 г почвы содержится 3,1 г органического вещества. Содержание углерода:

$$m_C = \frac{3,1}{100} \cdot 60 = 1,86 \text{ (г)}$$

По условию задачи, содержание азота в почве составляет одну десятую от содержания углерода, т. е. $m_N = 0,186 \text{ г}$.

Процентное содержание элементов равно:

$$W_C = \frac{m_C}{100} \cdot 100 = 1,9(\%); W_N = \frac{m_N}{100} \cdot 100 = 0,19(\%).$$

Ответ: процентное содержание углерода и азота в почве равно 1,9% и 0,19% соответственно.

Пример 3.11. В 1 м^2 пахотного слоя почвы содержится 6,5 кг органического С, а интенсивность дыхания почвы составляет $9 \text{ г CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Какая часть органического углерода теряется в сутки на дыхание? Средняя скорость выделения CO_2 в течение года - $2,5 \text{ г CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а содержание органического С поддерживается за счет поступления растительных остатков. Рассчитайте время оборота для С.

Решение. В первую очередь определим количество углерода (m_C), выделяющегося в виде CO_2 при дыхании почвы. При этом необходимо учесть количество углерода, которое содержится в одной молекуле диоксида углерода. Составим пропорцию:

В 44 г CO_2 содержится 12 г углерода

В $9 \text{ г CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ содержится m_C углерода/ $(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Отсюда

$$m_C = \frac{9 \cdot M_C}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{9 \cdot 12}{44} = 2,45 [\text{гC}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})],$$

где M_C и M_{CO_2} – молекулярные массы углерода и CO_2 .

Определим часть углерода (p , %), которая теряется в сутки с дыханием, при этом содержание органического углерода в почве ($C_{\text{орг}}$) необходимо перевести в граммы:

$$p = \frac{m_C}{C_{\text{орг}}} \cdot 100 = \frac{2,45 \cdot 100}{6,5 \cdot 10^3} = 0,038 (\%).$$

Для ответа на второй вопрос определим отношение общего содержания углерода в почве к среднему количеству углерода, выделяющегося с дыханием в течение года (365 дней):

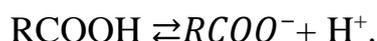
$$t_{\text{оборота}} = \frac{6500}{2,5 \cdot \frac{12}{44} \cdot 365} = 26 \text{ (лет)}.$$

Ответ: на дыхание теряется в сутки 0,038% углерода; время оборота С составляет 26 лет.

3.3. Поглощительная способность почв

Пример 3.12. Представьте, что чистый гумус имеет 60 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $pK_d = 4,0$. Рассчитайте долю групп, которые продиссоциируют при рН 3; 4; 5 и 6. Для продиссоциировавших фракций рассчитайте заряд, связанный с гумусом, при каждом значении рН.

Решение. Карбоксильные группы диссоциируют по следующему уравнению:



В соответствии с этим уравнением константа диссоциации (K_d) определяется следующим соотношением:

$$K_d = \frac{[RCOO^-] \cdot [H^+]}{[RCOON]}$$

где $[RCOO^-]$, $[H^+]$ и $[RCOON]$ – равновесные концентрации.

Примем, что x – равновесная концентрация продиссоциировавших карбоксильных групп ($x = [RCOO^-]$). Тогда, в соответствии с химическим уравнением, выражение для K_d можно записать следующим образом:

$$K_d = \frac{x[H^+]}{[C_{RCOON}^0 - x]}$$

откуда

$$x = \frac{K_d C_{RCOON}^0}{[H^+] + K_d}$$

где C_{RCOON}^0 – исходная концентрация карбоксильных групп.

Как видно из полученной формулы, концентрация продиссоциировавших карбоксильных групп зависит от концентрации присутствующих в системе ионов водорода (рН).

При рН 3, т. е. $[H^+] = 10^{-3}$ М, концентрация $[RCOO^-]$ составит:

$$[RCOO^-] = \frac{10^{-4} \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{10^{-3} + 10^{-4}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/кг)}$$

Аналогичным образом рассчитываются концентрации $[RCOO^-]$ при других значениях рН. Доля продиссоциировавших карбоксильных групп (p_3) при рН 3 есть отношение концентрации $[RCOO^-]$ к начальной концентрации карбоксильных групп:

$$p_3 = \frac{[RCOO^-]}{C_{RCOOH}^0};$$

$$p_3 = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{60 \cdot 10^{-2}} = 0,09.$$

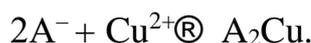
Аналогичным образом определяются доли продиссоциировавших карбоксильных групп при рН 4; 5 и 6. Они равны $p_4 = 0,50$; $p_5 = 0,91$; $p_6 = 0,99$ соответственно.

Поскольку заряд, связанный с гумусом, определяется карбокси-анионом, а общая величина заряда определяется его концентрацией, то искомый заряд, связанный с карбоксильными группами, при рН 3 равен 5,5 смоль_{зар}/кг. При рН 4 заряд составит 30 смоль_{зар}/кг, при рН 5 – 4 смоль_{зар}/кг и при рН 6 – 59 смоль_{зар}/кг.

Ответ: при рН 3; 4; 5 и 6 доля продиссоциировавших карбоксильных групп составит 0,09; 0,50; 0,91 и 0,99 соответственно; заряд, связанный с гумусом, составит 5,5; 30; 54 и 59 смоль_{зар}/кг соответственно.

Пример 3.13. Доза меди, рекомендуемая для внесения в конкретную почву, составляет 115 мг/кг почвы. (Медь входит в состав хлорофилла и играет важнейшую роль в процессах метаболизма и фотосинтеза. Дефицит меди приводит к снижению урожая). Если почва содержит 2,5% гумуса с отрицательным зарядом 65 смоль_{зар}/кг гумуса и вся медь прочно связывается гумусом при образовании хелатных комплексов, какой процент заряда гумуса нейтрализуется?

Решение. В соответствии с условием задачи, в почве протекает следующая реакция:



Таким образом, решение задачи сводится к определению избытка одного из реагентов. Количество молей вносимой меди равно (n_{Cu}):

$$n_{Cu} = \frac{m}{M_{Cu}}$$

где m – масса меди, вносимая в почву; M_{Cu} – 63,5 – молярная масса атомов меди;

$$n_{Cu} = \frac{115 \cdot 10^{-3}}{63,5} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/кг почвы).}$$

Поскольку заряд катиона меди равен +2, то суммарный заряд, вносимый с медью ($q_{зар}$), будет равен удвоенному числу молей атомов меди и составит $1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль_{зар}/кг. Заряд, связанный с гумусом ($q_{почв}$), составит:

$$q_{почв} = m_{гум} q_{гум}$$

где $m_{\text{гум}}$ – масса гумуса; $q_{\text{гум}}$ – заряд, связанный с гумусом в 1 кг почвы; $q_{\text{почв}} = 0,025 \cdot 1 \cdot 65 \cdot 10^{-2} = 16,25 \cdot 10^{-3}$ (моль_{зар}/кг).

Процент компенсированного заряда (r) составит:

$$r = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{16,25 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 22 (\%).$$

Ответ: нейтрализуется 22% заряда гумуса.

Пример 3.14. ЕКО почвы составляет 25 смоль_{зар}/кг; 65% ЕКО обусловлены ионами H^+ и Al^{3+} . Рассчитайте количество извести (г CaCO_3 /кг почвы), необходимое для нейтрализации этой обменной кислотности.

Решение. Согласно условию задачи, количество зарядов (q), обусловленное ионами H^+ и Al^{3+} , составляет:

$$q = \text{ЕКО} \cdot p,$$

где p – доля заряда, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} ; $q = 25 \cdot 10^{-2} \cdot 0,65 = 16,25 \cdot 10^{-2}$ (моль_{зар}/кг).

Необходимое количество CaCO_3 для нейтрализации с учетом того факта, что ионы кальция несут заряд $+2$, определяется из следующего равенства:

$$\frac{1}{2}q = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}},$$

Где M_{CaCO_3} – молярная масса карбоната кальция, равная 100 г/моль.

Отсюда

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{2}qM_{\text{CaCO}_3},$$
$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{2} \cdot 16,25 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 8,1 \text{ (г/кг почвы)},$$

Ответ: для нейтрализации необходимо 8,1 г CaCO_3 /кг почвы.

Пример 3.15. После встряхивания 10 мл почвы с 50 мл 1 М раствора NH_4NO_3 в течение 30 мин суспензию отфильтровали и установили, что содержание катионов K^+ в растворе составляет 18 мкг/мл. Определите содержание «подвижного» калия в почве. Сколько калийных удобрений потребуется внести для увеличения содержания экстрагируемого K^+ в этой почве до 180 мг/л почвы? Предположите, что весь внесенный K^+ остается в экстрагируемой форме, что плотность сухой почвы в измерительной чашке равен 1 г/см³ и что масса почвы составляет 2500 т/га.

Решение. Для решения этой задачи следует использовать методы расчета, применяемые в аналитической химии, в частности закон сохранения

эквивалентов. Тогда концентрация подвижного калия в почве (C_{K^+}) определяется следующим соотношением:

$$C_{K^+} = \frac{C_1 V_1}{V_H} V_0,$$

где C_1 – концентрация K^+ в анализируемом растворе, г/мл; V_H – объем навески почвы, мл; V_1 – аликвота водного раствора, мл; V_0 – требуемый объем (1000 мл);

$$C_{K^+} = \frac{18 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 1000}{10} = 0,09 \text{ (г/л почвы)}$$

Определим количество калия, необходимое для увеличения его содержания с 0,09 до 0,18 г/л почвы:

$$mD = 0,18 - 0,09 = 0,09 \text{ (г}K^+/\text{л почвы)}.$$

Пересчитаем эту величину на кг почвы, используя соотношение:

$$Dm = 0,18 - 0,09 = 0,09 \text{ (г}K^+/\text{кг почвы)},$$

где ρ – плотность почвы, кг почвы/л почвы.

Общее количество ионов калия (M_{K^+}) определим из следующего выражения:

$$M_{K^+} = Dm_m W,$$

где W – масса 1га почвы;

$$M_{K^+} = 0,09 \cdot 2500 \cdot 10^3 = 220 \cdot 10^3 \text{ (г }K^+/\text{га)} = 220 \text{ (кг}K^+/\text{га)}.$$

Ответ: содержание подвижного калия в почве – 0,09 г/л почвы; для увеличения содержания в почве ионов калия до требуемого уровня необходимо внести 220 кг K^+ /га.

Пример 3.16. В 100г дерново-подзолистой почвы в поглощенном состоянии содержится 240 мг подвижного кальция, 26 мг магния, 3,6 мг аммония, 1 мг подвижного водорода и 2,7 мг алюминия. Рассчитайте ЕКО.

Решение. Решение задачи сводится к нахождению суммарного заряда (ЕКО), определяемого перечисленными ионами, выраженного в молях:

$$EKO = \frac{1}{m_H} \sum \left(\frac{m_i}{M_i} \right),$$

где $m_{и}$ – количество ионов в навеске; $M_{и}$ – молярная масса ионов; $m_{н}$ – масса навески; k – коэффициент, учитывающий величину заряда соответствующего иона.

$$EKO = \frac{1}{0,1} \left(\frac{240 \cdot 10^{-3}}{40} \cdot 2 + \frac{26 \cdot 10^{-3}}{24} \cdot 2 + \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{18} \cdot 1 + \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1} \cdot 1 + \frac{2,7 \cdot 10^{-3}}{27} \cdot 3 \right) = 15 \cdot 10^{-2} \text{ (моль}_{зар}/\text{кг почвы)} = 15 \text{ (смоль}_{зар}/\text{кг почвы)}$$

Ответ: ЕКО = 15 смоль_{зар}/кг почвы.

3.4. Щелочность и кислотность почв

Пример 3.17. Для почвы с буферной емкостью $BE = 22$ ммоль H^+ /(кг · рН) рассчитайте буферную емкость в кг H^+ /(га · рН), полагая, что масса 1 га почвы равна 2500 т. Если почва первоначально имела $pH_1 = 5,0$, определите рН почвы после поступления ионов H^+ из атмосферы и продуцирования их в почве в количестве до 3,5 кг H^+ /(га · год) в течение 10 лет (pH_2) и последующего внесения 3,2 т/га порошка известняка, нейтрализующая способность которого составляет 80% таковой $CaCO_3$ (pH_3).

Решение. Решение задачи сводится к пересчету с учетом изменения размерности буферной емкости (BE):

$$BE = K \cdot BE^*;$$

$$BE^* = 22 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{рН}} \cdot M_{\text{почв}} M_H,$$

где $M_{\text{почв}}$ – масса почвенного слоя на 1 га, кг; M_H – молярная масса атомов водорода, г/моль;

$$BE^* = 22 \cdot 10^{-3} \cdot 2500 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} = 55 \text{ [кг}H^+/\text{(га} \cdot \text{рН)}].$$

Определение рН почвы основывается на уравнении баланса с учетом продуцирования и поступления ионов водорода из различных источников.

Количество поступивших в почву ионов водорода (M_{H^+}) в соответствии с условием задачи должно быть равно:

$$M_{H^+} = BE \cdot (pH_1 - pH_2).$$

Отсюда можно получить значение pH_2 :

$$pH_2 = \frac{BE \cdot pH_1 - M_{H^+}}{BE}$$

$$pH_2 = \frac{55 \cdot 5 - 3,5 \cdot 10}{55} = 4,4$$

На этой стадии внесение 3,2 т $CaCO_3$ на 1 га почвы приводит к повышению рН почвы до pH_3 :

$$m_{\text{CaCO}_3} W = \text{БЕ} \cdot K(\text{pH}_3 - \text{pH}_2)$$

где K – коэффициент, учитывающий величину заряда иона кальция, а также пересчет буферной емкости по водороду на карбонат кальция; W – учитывает реальную нейтрализующую способность карбоната кальция – 80%.

Отсюда получаем:

$$\text{pH}_3 = \frac{m_{\text{CaCO}_3} W}{\text{БЕ} \cdot K} + \text{pH}_2 = \frac{3,2 \cdot 10^3 \cdot 0,80 \cdot 2 \cdot 10^3}{22 \cdot 10^{-3} \cdot 2500 \cdot 10^3 \cdot 100} + 4,4 = 5,3$$

Ответ: $\text{БЕ} = 55 \text{ кг Н}^+ / (\text{га} \cdot \text{рН})$; $\text{pH}_2 = 4,4$; $\text{pH}_3 = 5,3$.

Пример 3.18. Потребность в извести почвы с $\text{pH} 5,2$, предназначенной для производства сельскохозяйственных культур, равна 8 т $\text{CaCO}_3 / \text{га}$. Рассчитайте, сколько времени должно было бы пройти после внесения этого количества извести до его следующего внесения, если предположить, что фермер позволил pH снизиться до 6,0. Примите, что после внесения в почву карбоната кальция значение pH должно достичь 6,7. Известно, что ежегодное поступление ионов водорода в почву составляет: в результате дыхания – 4,4, нитрификации – 2,0, поглощения питательных веществ – 0,7 и атмосферных поступлений – 1,3 кг $\text{H}^+ / (\text{га} \cdot \text{год})$.

Решение. В основе решения задачи лежит представление о существовании диапазона концентраций ионов водорода (pH), оптимальных для развития сельскохозяйственных растений. Примем для решаемой задачи оптимальную величину pH , равную 6,7. Тогда потребность

$$\text{CaCO}_3 = \text{БЕ} \cdot \text{DpH},$$

где БЕ – буферная емкость; DpH – изменение pH .

$$\text{БЕ} = \frac{8}{6,7 - 5,2} = 5,3 \text{ [т CaCO}_3 / (\text{pH} \cdot \text{га})]$$

В соответствии с условием задачи определим необходимое количество CaCO_3 для доведения pH почвы до 6:

$$\text{потребность CaCO}_3 (\text{pH } 6) = 5,3 \cdot (6 - 5,2) = 4,2 \text{ (т CaCO}_3 / \text{га}).$$

Таким образом, оставшаяся часть CaCO_3 [$m_{\text{ост}} = 8 - 4,2 = 3,8$ (т)] идет на взаимодействие с поступающими из различных источников ионами водорода по уравнению:



Количество молей CaCO_3 и H^+ составит:

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{ост}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{3800}{100} = 38 \text{ (кмоль)},$$

где M_{CaCO_3} – молярная масса карбоната кальция, равная 100 кг/кмоль.
Сумма всех поступлений ионов водорода в почву n_{H^+} равна:

$$n_{\text{H}^+} = \frac{4,4+2,0+0,7+1,3}{1} = 8,4 \text{ [кмольH}^+/\text{(га} \cdot \text{ год)]}.$$

Поскольку реагенты вступают в реакцию в стехиометрическом соотношении $\text{CaCO}_3:\text{H}^+ = 1:2$, с учетом материального баланса искомое выражение для определения времени можно записать следующим образом:

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{H}} + t,$$

где t – время до следующего внесения в почву CaCO_3 ;

$$t = \frac{2n_{\text{CaCO}_3}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{2 \cdot 38}{8,4} = 9 \text{ (лет)}.$$

Ответ: до следующего внесения извести в почву должно пройти 9 лет.

3.5. Соединения азота и фосфора в почве

Пример 3.19. Образец почвы был взят из верхнего горизонта влажной почвы. Из образца массой 50 г были экстрагированы 19-нитраты при помощи 200 мл 2 М КСl. Измеренная концентрация ионов NO_3^- составляла 6 мг/л. Содержание воды во влажной почве – 26 г/100 г абс. сухой почвы. Рассчитайте количество ионов NO_3^- в почве в миллиграммах на килограмм абс. сухой почвы (мг/кг). Какова концентрация нитрата в почвенном растворе? Рассчитайте количество ионов NO_3^- в верхнем слое почвы (2500 т/га) в килограммах на гектар (кг/га).

Решение. В качестве первого шага определим количество нитратов ($m_{\text{NO}_3^-}$), которое было экстрагировано:

$$m_{\text{NO}_3^-} = V_{\text{э}} C_{\text{NO}_3^-},$$

где $V_{\text{э}}$ – объем экстрагента, л; $C_{\text{NO}_3^-}$ – измеренная концентрация нитратов, г/л;

$$m_{\text{NO}_3^-} = 200 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Далее пересчитаем взятый образец влажной почвы на абсолютную сухую почву. Исходим из следующей пропорции:

126 г влажной почвы содержит 100 г абс. сухой почвы

50 г влажной почвы содержит X г абс. сухой почвы.

Таким образом, количество абсолютно сухой почвы в 50 г влажной почвы составит:

$$X = \frac{50 \cdot 100}{126} = 39,7 \text{ (г)}.$$

В 1 кг абс. сухой почвы будет содержаться ионов NO_3^- :

$$M_{\text{NO}_3^-} = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{X} \cdot 10^3;$$

$M_{\text{NO}_3^-} = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{X} \cdot 10^3 = 0,030 \text{ (г } \text{NO}_3^-/\text{кг абс. сухой почвы)} = 30 \text{ (мг } \text{NO}_3^-/\text{кг абс. сухой почвы)}$.

Примем, что объем почвенного раствора равен объему воды, присутствующей во влажной почве. Таким образом, концентрация нитратов в почвенном растворе ($C_{\text{NO}_3^-}^p$) составит:

$$C_{\text{NO}_3^-}^p = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{50 - 39,7} \cdot 10^3 \cdot \rho,$$

где ρ – плотность почвенного раствора, для упрощения в этой задаче принята равной 1 кг/л;

$$C_{\text{NO}_3^-}^p = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{50 - 39,7} \cdot 10^3 = 0,12 \text{ (г } \text{NO}_3^-/\text{л)}.$$

Общее количество нитратов $M_{\text{NO}_3^-}^{\text{общ}}$, содержащееся на 1 га почвы, может быть определено следующим образом:

$$M_{\text{NO}_3^-}^{\text{общ}} = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{обр}}} M_{\text{почв}}$$

$M_{\text{почв}}$ – масса почвы на площади 1 га; $m_{\text{обр}}$ – масса навески почвы (50 г); $m_{\text{NO}_3^-}$ – содержание нитратов в почве;

$$M_{\text{NO}_3^-}^{\text{общ}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}}{50 \text{ (г)}} \cdot 2500 \cdot 10^3 \text{ (кг/га)} = 60 \text{ (кг/га)}.$$

Ответ: в 1 кг абс. сухой почвы содержится 30 мг NO_3^- ; содержание NO_3^- в почвенном растворе – 0,12 г/л; содержание NO_3^- в верхнем слое почвы – 60 кг/га.

Пример 3.20. Раствор фосфата (4 мл) концентрацией 0,4 г/л смешали с 40 г почвы и инкубировали ее во влажном состоянии в течение 1 нед. Встряхивали 5 г этой почвы с 50 мл 10мМ раствора KCl. Суспензию отфильтровали и в фильтрате определили концентрацию фосфатов. Она составила 1,1 мкг PO_4^{3-} /мл. Сколько внесенного фосфата адсорбировалось на почве?

Решение. Определим общее количество фосфата (m_{ϕ}), взятое для эксперимента:

$$m_{\phi} = C_{\phi} V_{\phi}$$

где C_{ϕ} и V_{ϕ} – концентрация и объем раствора фосфата, взятого для эксперимента, соответственно;

$$m_{\phi} = 0,4 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

После адсорбции фосфата на почве его содержание в фильтрате (m'_{ϕ}) в аликвоте составляет:

$$m'_{\phi} = V' C'_{\phi},$$

где V' и C'_{ϕ} – объем раствора и концентрация фосфата в нем после экстракции;

$$m'_{\phi} = 1,1 \cdot 10^{-6} \cdot 50 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ (г)}.$$

Можно ожидать, что для всей обработанной почвы будет выполняться следующее соотношение:

$$m''_{\phi} = m'_{\phi} \frac{m_{\text{обр}}}{m_{\text{н}}},$$

где m''_{ϕ} – масса фосфата, способного экстрагироваться солевой вытяжкой из всего образца почвы; $m_{\text{обр}}$ – масса образца почвы (40 г), взятого на обработку; $m_{\text{н}}$ – масса навески (5 г), взятой для экстракции;

$$m''_{\phi} = 5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 40/5 = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ (г)}$$

Разность между общим количеством фосфата (m_{ϕ}) и количеством фосфата, способного к вымыванию (m''_{ϕ}), представляет собой количество фосфата, адсорбированного на почве:

$$m_{\phi} - m''_{\phi} = 1,6 \cdot 10^{-3} - 0,44 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Ответ: на почве адсорбировалось $1,2 \cdot 10^{-3}$ (г) фосфата.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите содержание кислорода и кремния в % (91 ас.) в мусковите – $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Сравните полученные результаты с данными, приведенными в таблице 3.1.

2. Глинистые и песчаные почвы имеют удельную поверхность 78 и 7,6 $\text{м}^2/\text{г}$ абс. Сухой почвы соответственно. При условии, что воздушно-сухая почва адсорбирует воду только поверхностью однородного слоя толщиной 1 нм, вычислите содержание воды в каждой почве.

3. Радиус зоны истощения запасов фосфата вокруг корня растения увеличивается примерно пропорционально корню квадратному от времени: $r = 0,325 t^{1/2}$, где t – время, сут. Исходя из этого уравнения рассчитайте время, необходимое для развития зоны истощения радиусом 2 мм.

4. Карбонатная почва имеет следующий гранулометрический состав: 45% песка, 33% пыли и 20% глины. Содержание CaCO_3 в почве составляет: 4% в песке, 9% в пыли и 21% в глине. Рассчитайте гранулометрический состав почвы (%):

а) в ее начальном состоянии;

б) после удаления карбонатов реакцией с кислотой.

5. Объем заполненных при стандартных условиях воздухом пор в почве равен $280 \text{ мм}^3/\text{мм}^3$ почвы. Содержание O_2 в почвенном воздухе составляет 16% (об.). Рассчитайте объем O_2 в $\text{м}^3/\text{м}^3$ почвы. Найдите массу O_2 в $\text{г}/\text{м}^3$ почвы, если температура почвы 15°C .

6. Если плотность пакета смектита равна $1,98 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{см}^3$, вычислите удельную поверхность слоев в 1 г глины, предполагая, что они имеют толщину $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, и пренебрегая площадью боковой поверхности края пласта.

7. Из пробы почвы взята навеска массой 0,018 кг и обработана 40 мл 2,2 М HCl . По завершении реакции избыток кислоты оттитрован стандартным раствором NaOH . Расчеты показывают, что на реакцию с почвой расходуется 26 мл кислоты. При условии, что кислота реагирует только с CaCO_3 , вычислите процентное содержание этого вещества (по массе) в почве. Если кислота реагирует с доломитом $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, найдите процентное содержание этого вещества в почве.

8. Почва содержит 6,4 г органического вещества на 100 г абс. Сухой почвы. Вычислите содержание органического вещества в граммах на 100 г воздушно-сухой почвы, если в воздушно-сухом состоянии она содержала 1,8 г H_2O на 100 г абс. Сухой почвы.

9. Почва содержит 4,2 % органического вещества. Вычислите процентное содержание C и N в почве, если органическое вещество содержит 58 % C и массовое отношение $\text{C}:\text{N}$ равно 9:1.

10. В 1500 дм^3 пахотного слоя почвы содержится 8200 г органического C , а интенсивность дыхания почвы составляет $9 \text{ г CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Какая часть органического углерода теряется в сутки на дыхание? Средняя скорость выделения CO_2 в течение года – $3,1 \text{ г CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а содержание органического C поддерживается за счет поступления растительных остатков. Рассчитайте время оборота для C .

11. Представьте, что чистый гумус имеет 71 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $\text{pK}_d = 4,0$. Рассчитайте долю групп, которые продиссоциируют при $\text{pH} 5$. Для продиссоциировавших фракций рассчитайте заряд, связанный с гумусом, при каждом значении pH .

12. Рассчитайте массу каждого из следующих веществ, которая могла бы обеспечить поступление 40 мг $\text{N}/\text{кг}$ сухой почвы: NH_4NO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; мочевины; сухой навоз, содержащий 1,6% N .

13. Если в почве имеется избыток азотных удобрений, то в плодах, ягодах и корнеплодах могут накопиться вредные для здоровья соли – нитраты. Среди овощей больше всего способны накапливать нитраты укроп, салат и петрушка, в меньшей степени – свекла, капуста и морковь. Картофель, помидоры и яблоки почти не накапливают нитратов: их содержание в этих продуктах редко превышает 100 мг/кг (в расчете на KNO_3) при допустимой норме 200 мг/кг. Можно ли употреблять в пищу капусту, содержащую $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{KNO}_3/\text{кг}$?

14. Если в почве не хватает фосфора, то листья яблони становятся мелкими, темно-зелеными с голубым, а иногда с бронзовым или пурпурным оттенком. Засыхающие листья – очень темные. Цветение яблонь, голодающих без фосфора, задерживается, а плоды получаются кислыми. Норма внесения в почву двойного суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ составляет 32 г/м², а площадь фруктового сада – 700 м². Какой объем воды потребуется для приготовления 4%-го раствора всего $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, вносимого в почву по этой норме?

15. При недостатке азота в почве листва яблонь становится бледно-зеленой, рано желтеет и опадает, рост веток замедляется. Какой объем 2%-го раствора нитрата аммония (плотность раствора 1006 г/л) следует использовать для подкормки яблоневого сада площадью 200 м² при норме внесения этого удобрения на суглинистых почвах, равной 50 г/м²?

16. Радиус зоны истощения запасов фосфата вокруг корня растения увеличивается примерно пропорционально корню квадратному из времени: $r = 0,32 t^{1/2}$, где t – время, сутки. Исходя из этого уравнения, рассчитайте время, необходимое для развития зоны истощения радиусом 5 мм.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные элементы структуры земной коры.
2. В чем отличие понятий «горная порода» и минерал?
3. В чем сходство и различие процессов выветривания и почвообразования?
4. Почему величина емкости катионного обмена для большинства почв зависит от pH?
5. Каковы главные особенности физико-химических процессов, происходящих в почве?
6. Охарактеризуйте основные элементы структуры земной коры.
7. Охарактеризуйте основные элементы структуры земной коры.
8. Дайте определение емкости катионного обмена.
9. Какой показатель может охарактеризовать кислотность или щелочность почв?
10. Назовите основные источники ионов водорода в почвах.
11. Охарактеризуйте основные источники и пути трансформации соединений фосфора в почвах.
12. Какие факторы определяют оптимальное значение pH почвы?

Библиографический список

1. Хаханина, Т. И. Химия окружающей среды: учебник для вузов / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, И. Н. Петухов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Юрайт, 2022. — 233 с.
2. Топалова О. В. Химия окружающей среды : учеб.пособие / Пимнева Людмила Анатольевна. - 2-е изд., стер. - СПб. : Лань, 2013. - 160с.
3. Гусакова Н.Г. Химия окружающей среды: учебное пособие – Ростов н/Д: Феникс. 2004. – 192 с.
4. Муравьев А.Г., Каррыев Б.Б., Ляндсберг А.Р. Оценка экологического состояния почвы. Практ. рук. / Изд.2-е, перераб. доп.- СПб.: Крисмас+, 2008. – 216 с.
5. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А., Максимова И.Н. Химия загрязняющих веществ и экология. - М.:Изд. Палеотип, 2005.- 240 с.
6. Химия окружающей среды / под ред. Д.О.М. Бокриса.- М.: Химия, 1982. –672 с.
7. Шустов С.Б., Шустова Л.В. Химические основы экологии.- М.: Просвещение, 1985. – 239 с.
8. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. – М.: Мир,1999. – 271 с.
9. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М : Высшая школа, 1979.- 350 с.
10. ГолдовскаяЛ. Ф. Химия окружающей среды. – М.: Мир, 2005. - 296 с.
11. Черных Н. А. Баева Ю. И. Краткий курс экологической химии. – М.: Мир науки, 2020. – 258 с.
12. МанаганС. Е. Химия окружающей среды. – СПб.: Профессия, 2018. – 123 с.
13. Жилин Д.М. Химия окружающей среды. – М., 2013. – 144 с.
14. Химия окружающей среды: Учебное пособие /Е. А. Зилов. – Иркутск: Иркут.ун-т, 2006. – 148 с.
15. Химия окружающей среды: учеб.пособие / Я.И. Вайсман, Т.В. Нурисламова, Л.В. Рудакова, Т.С. Уланова, И.С. Глушанкова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. –325 с.
16. И. В. Вольф, М. А. Синякова. Химия окружающей среды. Химия гидросферы: учебное пособие; СПбГТУРП.- СПб., 2013. - 90 с.
17. Заварзин, Г. А. Становление биосферы / Г. А. Заварзин // Вестник РАН. – 2001. – Т. 71, № 11. – С. 988–1001.
18. Заварзин, Г. А. Эволюция геосферно-биосферной системы / Г. А. Заварзин // Природа. – 2003. – № 1. – С. 27–35.
19. Добрецов, Н. Л. О ранних стадиях зарождения и эволюции жизни / Н. Л. Добрецов // Информ. вестник ВОГиС. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 43–54.
20. Акимова, Т. А. Экология: Человек – Экономика – Биота – Среда: учебник для вузов / Т. А. Акимова, В. В. Хаскин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2000. – 566 с.

21. Вернадский, В. И. Биосфера и ноосфера / В. И. Вернадский. – М.: Айрис-пресс, 2004. – 576 с.
22. Вернадский, В. И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения / В. И. Вернадский. – 2–е изд. – М.: Наука, 1987. – 340 с.
23. Фюлленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фюлленберг; пер. с нем. А. В. Очкина; под ред. К. Б. Заборенко. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
24. Банников, А. Г. Основы экологии и охрана окружающей среды: учебник для вузов / А. Г. Банников, А. А. Вакулин, А. К. Рустамов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1999. – 304 с.
25. Гарин, В. М. Экология для технических вузов / В. М. Гарин, И. А. Кленова, В. И. Колесников; под ред. В. И. Колесникова. – Ростов н/Д: Феникс, 2001. – 384 с.

И.И. Антонова, Р.М. Мухаметшина

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

**к практическим занятиям по дисциплине
«Химия окружающей среды»**

для бакалавров по направлению подготовки 20.03.01
Техносферная безопасность

Редактор

Издательство

Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать

Формат 60×84/16

Заказ №

Печать ризографическая Усл.-печ.л.

Тираж

Бумага офсетная №1

Уч.-изд.л.

Отпечатано в полиграфическом секторе

Издательства КГАСУ.

420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1