



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**Белорусский национальный
технический университет**

Кафедра экологии

**Г. И. Морзак
А. А. Хрипович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Учебно-методическое пособие

**Минск
БНТУ
2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

Кафедра экологии

Г. И. Морзак
А. А. Хрипович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Учебно-методическое пособие
для студентов специальности 1-57 01 02
«Экологический менеджмент и аудит в промышленности»

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по образованию в области природопользования и лесного хозяйства*

Минск
БНТУ
2017

УДК 504.06.005 (075.8)

ББК 65.052.852.8я7

М79

Рецензенты:

зав. кафедрой «Металлургические технологии» БНТУ,
д-р техн. наук, профессор *И. А. Трусова*;
заведующий НИЛ «Экопром» канд. техн. наук *В. И. Глуховский*

Морзак, Г. И.

М79 Физико-химические процессы в окружающей среде : учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит в промышленности» / Г. И. Морзак, А. А. Хрипович. – Минск : БНТУ, 2017. – 67 с.
ISBN 978-985-550-553-3.

Методическое пособие содержит примеры решения типовых задач, связанных с физико-химическими процессами, происходящими в атмосфере, гидросфере и почве. Каждому разделу предпослано теоретическое введение.

Для студентов, магистрантов и аспирантов, изучающих вопросы охраны окружающей среды и рационального природопользования.

УДК 504.06.005 (075.8)

ББК 65.052.852.8я7

ISBN 978-985-550-553-3

© Морзак Г. И., Хрипович А. А., 2017

© Белорусский национальный
технический университет, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

1. Физико-химические процессы в атмосфере.....	4
1.1. Химия стратосферы.....	9
1.2. Превращения примесей в тропосфере.....	17
1.3. Химические превращения органических соединений в тропосфере.....	20
2. Физико-химические процессы в гидросфере.....	32
2.1. Жесткость и щелочность воды.....	33
2.2. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере.....	42
3. Физико-химические процессы в почвах.....	46
3.1. Органическое вещество почвы.....	46
3.2. Поглощительная способность почв.....	48
3.3. Соединения азота в почве.....	54
3.4. Соединения фосфора в почве.....	58
Задачи.....	61
Список литературы.....	66
Приложение.....	67

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

Усиление техногенного воздействия на природную среду вызвало деградацию качества окружающей среды и породило целый ряд связанных с этим проблем, наиболее острая из которых – состояние атмосферного воздуха.

По сравнению с другими земными оболочками атмосфера имеет присущие только ей особенности: высокую подвижность и изменчивость компонентов, своеобразие физико-химических процессов. Состояние атмосферы определяет тепловой режим поверхности Земли, ее озоновый слой защищает все живое на планете от жесткого ультрафиолетового излучения.

По вертикали атмосфера имеет слоистое строение. Наиболее распространенное деление атмосферы на слои основано на изменении температуры с высотой. По мере удаления от поверхности земли температура сначала снижается (тропосфера), затем практически не меняется (тропопауза). В дальнейшем температура начинает повышаться (стратосфера), на определенном участке опять остается неизменной (стратопауза), вновь начинает падать (мезосфера), сохраняется почти неизменной (мезопауза) и далее увеличивается (термосфера). Ионизированная часть верхних слоев атмосферы называется ионосферой.

При нормальных условиях газы, входящие в атмосферу, по своему поведению мало отличаются от идеального газа, поэтому для реальной атмосферы справедлива формула, представляющая собой уравнение состояния идеального газа:

$$P = nkT,$$

где P – давление газа;

n – концентрация частиц;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Распределение давления по высоте H описывается так называемой барометрической формулой:

$$P_H = P_0 \exp(-\rho_0 g H / P_0),$$

где ρ_0 и P_0 – плотность и давление при $H = 0$ (т. е. на уровне моря), причем $P_0 = 101,3$ кПа;

g – ускорение силы тяжести.

Если выражать высоту в километрах, то барометрическую формулу удобно представить (принимая $T = 273$ К) в следующем виде:

$$P_H = P_0 \exp(-H/7,99).$$

Распределение концентрации составляющих атмосферу компонентов по высоте имеет вид

$$n_H = n_0 \exp(-mgH/(kT)) = n_0 \exp(-MgH/(RT)),$$

где n_0 – количество молекул в единице объема на высоте $H = 0$ (на уровне моря);

m – масса молекулы компонента;

k – постоянная Больцмана;

M – молярная масса газа;

R – универсальная газовая постоянная.

Пример 1.1

Во сколько раз будет превышено значение максимально разовой ПДК для уксусной кислоты, равное $0,2$ мг/м³, 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 °С.

Решение

Для решения задачи найденную концентрацию уксусной кислоты в воздухе и ПДК_{м.р} необходимо выразить в одних и тех же единицах измерения и определить их соотношение.

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 миллиграммах на метр кубический:

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

где M – молярная масса, г/моль; для уксусной кислоты $M = 60$ г/моль;

10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы;

10^3 – коэффициент перевода литров в кубические метры.

$$C' = 1,23 \cdot 10^{-6} \cdot 60 \cdot 1\,000\,000 = 74,7 \text{ мг/м}^3.$$

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

$$\alpha = C' / \text{ПДК}_{\text{м.р}} = 74,7 / 0,2 = 370.$$

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 максимальной разовой ПДК для аммиака, равное $0,2 \text{ мг/м}^3$, при обнаружении его запаха, если порог обнаружения запаха для аммиака составляет $46,6 \text{ ppm}$? 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:

$$C' = C''MT_0P/(V_mTP_0),$$

где C' и C'' – концентрация аммиака, выраженная в мг/м³ и ppm соответственно;

M – молярная масса аммиака (17 моль/л);

V_m – объем, занимаемый одним молем газа при нормальных условиях: температура $T_0 = 273$ К, давление $P_0 = 101,3$ кПа, $V_m = 22,4$ л;

T и P – температура, К, и давление воздуха, кПа, в рассматриваемых условиях.

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

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 ПДК_{м.р}.

Пример 1.3

Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения ПДК_{м.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 ПДК_{м.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 можно определить по уравнению

$$N = C \cdot 10^{-6} N_A, \text{ см}^{-3},$$

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 ПДК_{м.р.}, в каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $7,0 \cdot 10^{11}$ молекул CH₂O.

Пример 1.4

Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если в 12 ч дня температура снизилась с 30 до 15 °С? 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 при 30 °С $P_{\text{абс}} = 0,04187$ атм.; при 15 °С $P_{\text{абс}} = 0,01683$ атм.

Определим парциальное давление паров воды в полдень:

$$P(30\text{ }^{\circ}\text{C}) = P(30\text{ }^{\circ}\text{C})_{\text{абс}} \varphi = 0,0487 \cdot 40/100 = 0,01675 \text{ атм.}$$

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

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

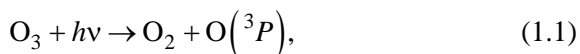
Следовательно, пары воды конденсироваться не будут и роса не образуется.

Ответ. Выпадения росы не произойдет.

1.1. Химия стратосферы

Наиболее важные физико-химические процессы, протекающие в стратосфере, связаны с наличием в этой зоне атмосферы области с повышенным содержанием озона, часто называемой *озоновым слоем*.

Озон O_3 – аллотропная модификация кислорода, высокотоксичный газ, его токсичность примерно на порядок превышает токсичность диоксида серы, сильнейший окислитель, вступающий в реакцию практически с любыми веществами. Важной особенностью озона является его способность поглощать излучение:

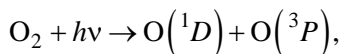


где $\text{O}({}^3P)$ – атом в основном состоянии.

Озон разрушается, поглощая излучение с длиной волны менее 1130 нм (инфракрасное излучение), но максимум поглощения наблюдается при длине волны короче 320 нм (ультрафиолетовое излучение). Озон поглощает ультрафиолетовое излучение в тысячи раз лучше, чем кислород, и количества озона в стратосфере достаточно для практически полного поглощения жесткого ультрафиолетового излучения Солнца. Поэтому озон стратосферы выполняет защитную функцию, и уменьшение его количества в этой области атмосферы может представлять опасность для биоты и, прежде всего, человека.

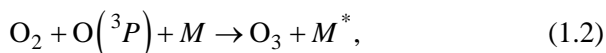
1.1.1. Образование и разрушение озона в атмосфере

При взаимодействии с излучением с длиной волны менее 240 нм молекула кислорода диссоциирует с образованием двух атомов кислорода. В зависимости от величины энергии поглощенного кванта один или оба образующихся атома кислорода могут находиться в возбужденном состоянии:



где $\text{O}({}^1D)$ – атом в возбужденном состоянии.

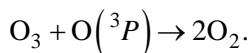
Лишь атом, находящийся в основном состоянии, способен вступить в реакцию синтеза озона. Этот процесс может быть представлен следующим уравнением:



где M – так называемое «третье тело», присутствие которого необходимо для отвода части энергии, выделяющейся в процессе.

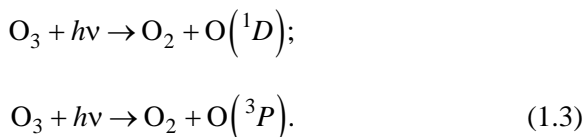
Участие возбужденных атомов кислорода в реакции (1.2) не приводит к синтезу озона, поскольку в этом случае молекулу озона не удастся стабилизировать даже перераспределением энергии при участии третьего тела.

Молекула озона может взаимодействовать с атомом кислорода с образованием двух молекул кислорода:



Эта реакция, часто называемая реакцией с участием «нечетного кислорода», приводит к стоку озона из стратосферы. Однако скорость этой реакции значительно ниже скорости реакции образования озона, поэтому вклад реакций с участием «нечетного кислорода» в процессы вывода озона из атмосферы незначителен. Основное количество озона в атмосфере разлагается в результате поглощения излучения по реакции (1.1). В зависимости от энергии поглощенно-

го кванта образующийся атом кислорода может находиться в возбужденном или в основном состоянии:

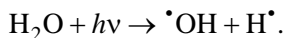


Атом кислорода в основном состоянии может вновь принять участие в синтезе озона. Реакции образования (1.2) и разложения (1.3) озона часто называют *нулевым циклом озона*.

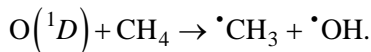
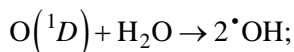
Значительный вклад в процесс разрушения озона вносят цепные процессы, протекающие с участием гидроксидных радикалов (водородный цикл), оксидов азота (азотный цикл), соединений хлора и брома (хлорный и бромный циклы).

1.1.2. Водородный цикл

При поглощении кванта света с $\lambda = 240$ нм молекулы воды могут распадаться с образованием гидроксидного радикала и атомарного кислорода:

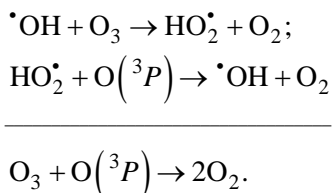


Гидроксидные радикалы образуются и при взаимодействии молекул воды или метана с возбужденным атомом кислорода:



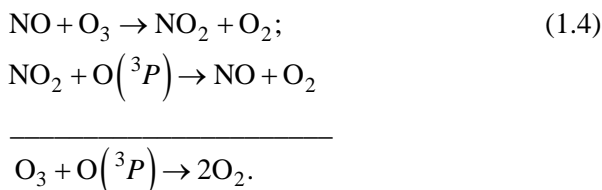
Образовавшийся в этих процессах гидроксидный радикал может вступить в реакцию с озоном. Продуктами этого взаимодействия являются гидроперекисный радикал и молекула кислорода. Гидроперекисный радикал при взаимодействии с атомарным кислородом в основном состоянии образует молекулу кислорода и гидроксидный ра-

дикал. Водородный цикл замыкается, но при этом полностью нарушается нулевой цикл озона:



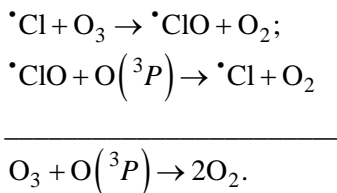
1.1.3. Азотный цикл

Оксид азота при взаимодействии с озоном окисляется до диоксида азота, который вновь образует оксид азота, реагируя с атомарным кислородом в невозбужденном состоянии. Азотный цикл замыкается, но при этом нарушается нулевой цикл озона:

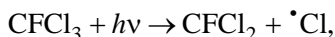


1.1.4. Хлорный цикл

Атом хлора при взаимодействии с молекулой озона образует оксид хлора и молекулу кислорода. Оксид хлора способен взаимодействовать с атомарным кислородом, находящимся в невозбужденном состоянии, с образованием атомарного хлора и молекулы кислорода. Хлорный цикл замыкается, а нулевой цикл озона нарушается:



Атомарный хлор появляется в стратосфере при фотохимическом разложении ряда хлорфторуглеводородов, которые благодаря малой химической активности и большому времени жизни успевают достигнуть зоны максимального содержания озона в стратосфере. Наибольшую опасность среди хлорфторуглеводородов представляют фреоны (техническое название группы насыщенных алифатических галогенсодержащих углеводородов). Попадая в стратосферу, эти соединения могут взаимодействовать с излучением с длиной волны менее 240 нм, при этом происходит образование атомарного хлора, как, например, в случае фреона R-11 (CFCl₃):

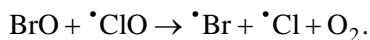
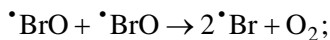
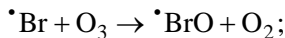


и может начаться разрушение озонового слоя.

Введение в молекулу хлорфторуглеводорода атомов водорода делает соединение более реакционноспособным, его время существования в тропосфере значительно уменьшается, и такие соединения уже не способны достичь стратосферы и повлиять на содержание в ней озона.

1.1.5. Бромный цикл

Атом брома подобно атому хлора способен при взаимодействии с озоном образовывать оксид брома и молекулу кислорода. Однако в отличие от оксида хлора BrO может вступать в реакцию с другой молекулой оксида брома или с оксидом хлора, при этом образуются два атома соответствующего галогена и молекула кислорода:



Во всех рассмотренных циклах нарушения озонового слоя реакция с участием атомарного кислорода является наиболее медленной, и ее скорость лимитирует соответствующие циклы. В случае

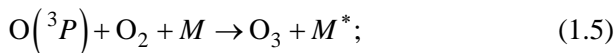
бромного цикла процесс значительно ускоряется, и бром потенциально наиболее опасен для озонового слоя. Основными источниками брома являются бромсодержащие органические соединения, используемые для тушения пожаров (галоны).

Пример 1.5

Оценить, 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 $k_{\text{обр}} = 6,9 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$, если третье тело – молекулы кислорода. Константа скорости процесса разрушения озона $k_{\text{гиб}} = 8,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$.

Решение

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



где M – третье тело, участвующее в реакции образования озона.

Скорости процессов образования и гибели озона по реакциям (1.5) и (1.6) можно выразить уравнениями

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

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

Отношение скоростей реакций образования и гибели озона можно определить как

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

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

В случае когда третье тело в процессе образования озона – молекулы кислорода ($[\text{O}_2] = [\text{M}]$), отношение скоростей реакций (1.5) и (1.6) 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 1 см^3 воздуха. Среднее значение температуры приземного воздуха соответствует средней температуре нижней границы тропосферы и равно $15 \text{ }^\circ\text{C}$. При нормальном атмосферном давлении количество молекул кислорода составит

$$N = N_A T_0 P_1 C_K^* / (T_1 P_0 V_m),$$

где N_A – число Авогадро;

T_0 , P_0 и T_1 , P_1 – значения температуры, K , и давления соответственно при стандартных условиях и в рассматриваемом случае;

C_K^* – объемная доля кислорода в воздухе приземного слоя, равная 0,2095 объемных долей;

V_m – молярный объем газа при стандартных условиях: $V_m = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$.

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

Отношение скоростей реакций (1.5) и (1.6) 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 в $5,9 \cdot 10^6$ раз больше, чем в реакции гибели озона.

Пример 1.6

Какой из фреонов, R-11 или R-152, представляет бóльшую опасность для озонового слоя планеты?

Решение

Для ответа на поставленный вопрос следует прежде всего представить молекулярные формулы хлорфторуглеводородов, отвечающие фреонам R-11 и R-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 R-11 будет означать:

$$11 + 90 = 101,$$

т. е. в состав соединения входят один атом углерода, ноль атомов водорода и один атом фтора. Поскольку углерод в органических соединениях всегда имеет валентность, равную четырем, в состав молекулы фреона R-11 должно входить три атома хлора. Поэтому молекулярная формула R-11 отвечает соединению CFCl_3 .

В случае фреона R-152 имеем

$$152 + 90 = 242,$$

т. е. в состав хлорфторуглеводорода входят два атома углерода, четыре атома водорода и два атома фтора. Атомы углерода во хлорфторуглеводородах, если это не оговаривается особо, связаны между собой одинарной связью, поэтому в данном соединении может быть только шесть неуглеродных атомов. Все «вакантные» места заняты атомами водорода и фтора, поэтому в этом фреоне нет атомов хлора. Его молекулярная формула имеет вид $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$.

Поскольку фреон R-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 R-11, содержащий три атома хлора в каждой молекуле, представляет бóльшую опасность для озонового слоя, чем фреон R-152, молекулы которого не содержат хлора.

Пример 1.7

Какой из фреонов, CF_2Cl_2 или CHF_2Cl , более опасен для озонового слоя? Представить кодовые формулы соответствующих фреонов.

Решение

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

Согласно условиям кодирования, изложенным в примере 1.6, для дифтордихлорметана можно записать:



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

Для дифторхлорметана имеем: $\text{CHF}_2\text{Cl} - 112$;

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

Ответ. Хлорфторуглеводороды CF_2Cl_2 и CHF_2Cl – это фреоны R-12 и R-22 соответственно. Бóльшую опасность для озонового слоя представляет дифтордихлорметан (R-12).

1.2. Превращения примесей в тропосфере

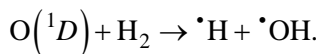
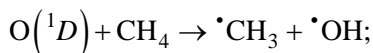
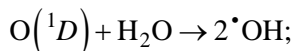
Большинство газообразных примесей в атмосфере находится в восстановленной форме или в виде оксидов с низкой степенью

окисления (сероводород, аммиак, метан, гемиоксид и оксид азота и т. д.). В то же время анализ атмосферных осадков показывает, что возвращаемые на поверхность планеты примеси представлены в основном соединениями с высокой степенью окисления (серная кислота и сульфаты, азотная кислота и нитраты, диоксид углерода). Таким образом, тропосфера играет на планете роль глобального окислительного резервуара. Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать:

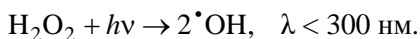
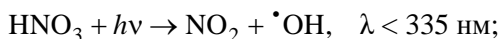
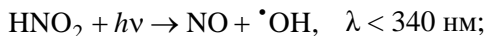
- 1) непосредственно в газовой фазе;
- 2) в растворе с предварительной абсорбцией частицами воды;
- 3) на поверхности взвешенных в воздухе твердых частиц, адсорбирующих примеси.

Основную роль в процессах окисления, протекающих в газовой фазе, играют свободные радикалы. Имея по одному неспаренному электрону на внешней орбите, свободные радикалы являются сильнейшими окислителями и принимают самое активное участие в процессах окисления примесей в газовой фазе тропосферы. Среди свободных радикалов атмосферы прежде всего следует выделить гидроксидный радикал.

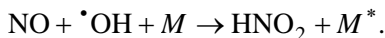
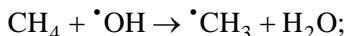
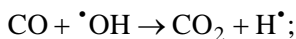
Наибольшее значение среди процессов имеют превращения с участием молекул воды, метана и водорода:



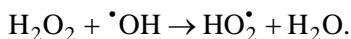
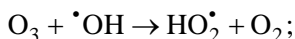
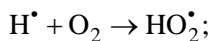
Гидроксидный радикал образуется также при протекании других реакций:



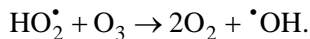
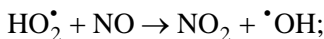
Главные пути стока ОН-радикала связывают с его взаимодействием с оксидом углерода, метаном и оксидам азота:



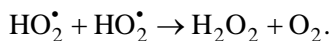
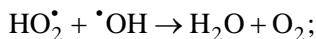
Образующийся водород может реагировать с кислородом с образованием гидропероксидного радикала, который также образуется при взаимодействии озона или пероксида с гидроксидным радикалом:



В результате реакции гидропероксидного радикала с оксидом азота или озоном в атмосфере вновь может появиться гидроксидный радикал:

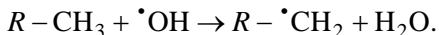


Гидроксидный радикал может также замкнуть цепочку превращений, протекающих с участием свободных радикалов:

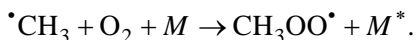


1.3. Химические превращения органических соединений в тропосфере

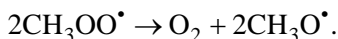
Фотохимическое окисление метана и его гомологов в тропосфере протекает в основном по радикальному механизму:



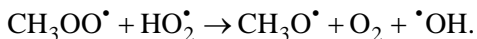
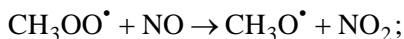
В случае метана образовавшийся на первой стадии метильный радикал при столкновении с молекулой кислорода в присутствии третьего тела дает другую неустойчивую частицу – метилпероксидный радикал:



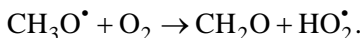
Метилпероксидный радикал в атмосфере разлагается с образованием метильного радикала по реакции



Возможными являются процессы взаимодействия с оксидом азота и гидропероксидным радикалом:

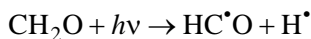


При взаимодействии метоксильного радикала с кислородом происходит образование формальдегида:

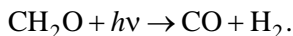


Молекулы CH_2O значительно более устойчивы в атмосфере и являются промежуточным продуктом окисления метана, как и соответствующие альдегиды, образующиеся при окислении его гомоло-

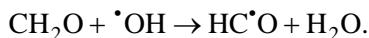
гов. Формальдегид может подвергнуться фотолизу при поглощении света в ближней ультрафиолетовой области:



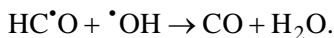
или по реакции



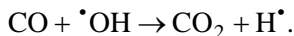
Формильный радикал ($\text{HC}^{\bullet}\text{O}$) образуется также при взаимодействии формальдегида с гидроксидным радикалом:



Реагируя с OH-радикалом, формильный радикал образует оксид углерода, который является еще одним устойчивым промежуточным продуктом окисления метана и его гомологов:



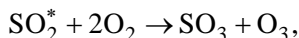
Оксид углерода при взаимодействии с гидроксидным радикалом образует диоксид углерода, который является конечным продуктом окисления метана и его гомологов в атмосфере:



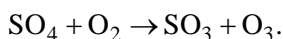
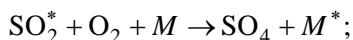
1.3.1. Трансформация соединений серы в атмосфере

Основным окислителем соединений серы в тропосфере выступают свободные радикалы. Сероводород, например, последовательно, в несколько стадий окисляется до SO_2 . Полученный в результате диоксид серы, как и поступающий из других источников, окисляется далее. Окисление диоксида серы может протекать в газовой, твердой (окислению предшествует адсорбция) и в жидкой фазе (окислению предшествует абсорбция).

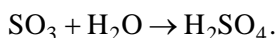
Основной механизм процесса окисления диоксида серы связывали с образованием диоксида серы в возбужденном состоянии, который, реагируя с молекулярным кислородом, образует SO_3 :



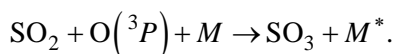
или реакцией с участием третьего тела:



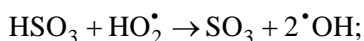
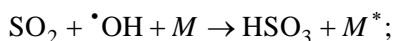
Образующийся SO_3 вступает во взаимодействие с молекулой воды:

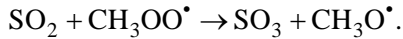
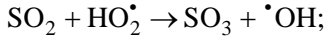


Реакция окисления SO_2 значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота или углеводороды. В этом случае становится возможным протекание процессов с участием атомарного кислорода и свободных радикалов. Атомарный кислород окисляет молекулу SO_2 при участии третьего тела:

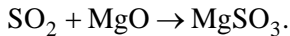
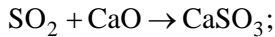


Так как время существования диоксида серы в приземном слое воздуха невелико, следует, что данная реакция не играет существенной роли в трансформации соединений серы в тропосфере, а ведущая роль в этом процессе принадлежит свободным радикалам. Взаимодействие протекает по следующим реакциям:





Получающийся серный ангидрид легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты, которые, реагируя с аммиаком или ионами металлов, частично переходят в соответствующие сульфаты. Образование сульфатов происходит и в процессе окисления на поверхности твердых частиц, присутствующих в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией (второй путь окисления диоксида серы):

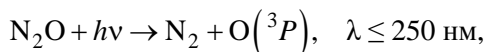


Третий путь окисления диоксида серы в тропосфере связан с предварительной абсорбцией SO_2 каплями атмосферной влаги. В качестве окислителя в природных условиях часто выступает пероксид водорода. При высоких значениях pH, когда в растворе в основном находятся ионы SO_3^{2-} , скорость окисления заметно возрастает. Конечным продуктом окисления, как и в случае окисления в газовой фазе, является серная кислота, которая в дальнейшем может перейти в сульфаты.

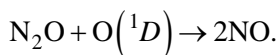
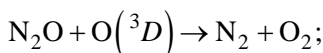
1.3.2. Соединения азота в тропосфере

Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота, аммиаком и солями аммония, а также азотной кислотой и нитратами. Среди оксидов азота следует выделить гемиоксид N_2O , оксид NO и диоксид азота NO_2 . Другие соединения азота с кислородом (NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) в условиях тропосферы являются неустойчивыми. Поэтому под общей формулой оксидов азота NO_x обычно подразумевают NO , NO_2 и N_2O .

Общее количество гемииоксида азота, поступающего в атмосферу в основном в результате процессов денитрификации, составляет 100 млн т в год, время пребывания его в воздухе 20 лет. Основные процессы вывода N_2O из атмосферы связывают с протеканием процессов фотодиссоциации:



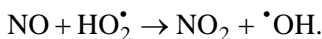
или с взаимодействием с синглетно возбужденным атомом кислорода:



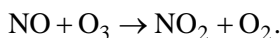
Поскольку в тропосфере концентрация синглетно возбужденных атомов кислорода является низкой и практически нет излучения с длиной волны менее 250 нм, молекулы N_2O обладают большим временем существования и успевают переместиться в стратосферу.

Оксид и диоксид азота в тропосфере подвергаются взаимным превращениям. Как известно, NO в присутствии кислорода окисляется до NO_2 .

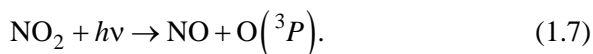
В тропосфере NO, взаимодействуя с гидропероксидным радикалом, переходит в оксид азота:



Другой возможный путь окисления азота – взаимодействие с озоном:



Диоксид азота в тропосфере в присутствии излучения с длиной волны менее 398 нм разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:

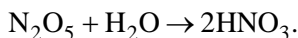


Образующийся оксид азота вновь подвергается процессу окисления, а атомарный кислород приводит к появлению в тропосфере озона.

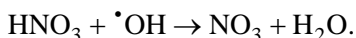
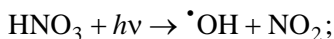
Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты. Примерно 44 % азотной кислоты в тропосфере образуется в результате взаимодействия диоксида азота с гидроксидным радикалом:



Около 24 % HNO_3 появляется в атмосфере в результате взаимодействия пентаоксида азота с молекулами воды:



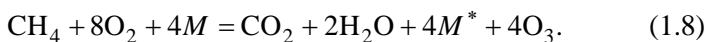
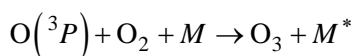
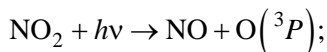
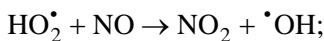
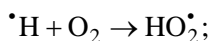
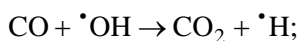
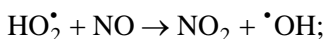
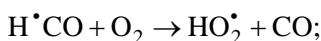
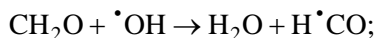
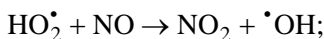
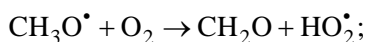
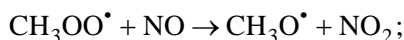
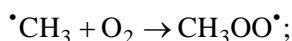
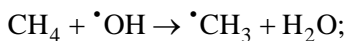
До 28 % всей выделяющейся в атмосфере азотной кислоты образуется при взаимодействии триоксида азота с органическими кислородсодержащими радикалами. Часть азотной кислоты разлагается с образованием диоксида или триоксида азота, которые вновь включаются в атмосферный цикл соединений азота:



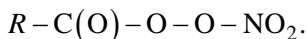
Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов азотной кислоты и ее солей.

Загрязнение воздуха городов дымом, содержащим диоксид серы, или выхлопами автотранспорта, содержащими оксиды азота, приводит к появлению в периоды температурных инверсий смога – сильно загрязненного тумана. Смог, вызванный оксидами азота, обусловлен протеканием фотохимических реакций с образованием озона по реакциям (1.7) и (1.2) и его разрушением (1.4). В стационарных условиях скорости реакций разрушения и образования озона равны. Таким образом, концентрация озона в тропосфере будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO_2 . В атмосфере

городов такое ускорение связано с наличием в воздухе органических соединений. Так, в случае окисления метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить следующими реакциями:



Таким образом, при полном окислении метана в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана в воздухе может образоваться до четырех молекул озона. С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений типа:



Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат – первый член гомологического ряда, часто сокращенно называемый ПАН.

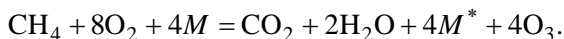
Другим необходимым условием возникновения смога является присутствие пыли в атмосфере городов.

Пример 1.8

Какое максимальное количество молекул озона может образоваться в каждом кубическом сантиметре приземного воздуха при полном окислении метана в присутствии оксидов азота, если концентрация метана уменьшилась с 20 до 1,6 млн⁻¹. Давление равно 10,3 кПа, температура воздуха 288 К.

Решение

При полном окислении метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить следующим суммарным уравнением реакции (см. уравнение (1.8)):



Таким образом, при полном окислении каждой молекулы метана в присутствии оксидов азота может образоваться до четырех молекул озона.

При уменьшении концентрации метана в воздухе с 20 до 1,6 млн⁻¹ концентрация образовавшегося озона при отсутствии его стока составит

$$[O_3] = 4 \cdot (20 - 1,6) = 73,6 \text{ млн}^{-1}.$$

Таким образом, в каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться $n(\text{O}_3)$ молекул озона:

$$n(\text{O}_3) = N_A \alpha(\text{O}_3) T_0 / (V_m \cdot 10^3 T_3), \text{ см}^{-3},$$

где N_A – число Авогадро;

$\alpha(\text{O}_3)$ – объемная доля озона в воздухе: $\alpha(\text{O}_3) = [\text{O}_3] \cdot 10^{-6}$, млн⁻¹;

V_m – молярный объем газа при нормальных условиях, л;

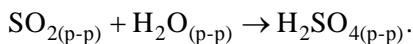
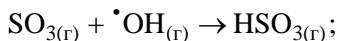
T_0 и T_3 – температура воздуха при нормальных условиях и средняя у поверхности Земли (273 и 288 К соответственно);

$$n(\text{O}_3) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 73,6 \cdot 10^{-6} \cdot 273 / (22,4 \cdot 10^3 \cdot 288) = 19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}.$$

Ответ. В каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться до $19 \cdot 10^{14}$ молекул озона.

Пример 1.9

Определить соотношение скоростей процессов газофазного и жидкофазного окисления SO_2 при условии, что основной вклад в эти процессы вносят следующие реакции:



Константы скоростей реакций окисления $k_1 = 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Концентрации примесей в газовой фазе составляют $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; $[\text{SO}_2] = 10^{-4} \%$ (об.); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-7} \%$ (об.).

Расчеты привести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25 °С и содержащего: а) 0; б) 0,0001; в) 0,01 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется. Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Генри. Давление принять равным 1 атм.

Решение

Скорость окисления SO_2 в газовой фазе можно определить по уравнению

$$v_1 = k_1[\text{OH}][\text{SO}_2],$$

где k_1 – константа скорости реакции;

$[\text{OH}]$ и $[\text{SO}_2]$ – концентрации реагентов в газовой фазе.

Для определения скорости реакции переведем размерность концентрации SO_2 из объемных процентов в см^{-3} :

$$\begin{aligned} [\text{SO}_2](\text{см}^{-3}) &= [\text{SO}_2][\%(\text{об.})]N_A T_0 / (100V_m T_1) = \\ &= 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 / (100 \cdot 22,4 \cdot 10^3 \cdot 298) = 2,46 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}. \end{aligned}$$

Скорость газофазного окисления составит

$$v_1 = 9 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot 2,46 \cdot 10^{13} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В случае отсутствия свободной (капельно-жидкой) воды в атмосфере (вариант «а») окисление в жидкой фазе происходит не может и скорость процесса полностью определяется скоростью газофазного окисления. В случае присутствия капельно-жидкой воды в воздухе окислению в жидкой фазе предшествует растворение газов в воде. Концентрацию компонентов в растворе, в соответствии с законом Генри, можно определить по уравнению

$$C_i = K_{\Gamma i} P_i,$$

где C_i – концентрация i -го компонента в растворе;

$K_{\Gamma i}$ – значение константы Генри для i -го компонента (приводится в справочной литературе);

P_i – парциальное давление i -го компонента в газовой фазе.

Окислению SO_2 в жидкой фазе предшествует растворение SO_2 и H_2O_2 в воде. Константы Генри для этих газов при 25°C составляют (см. табл. П2 приложения)

$$K_{\Gamma}(\text{SO}_2) = 5,4 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм});$$

$$K_{\Gamma}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^5 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм}).$$

Парциальное давление легко найти, зная объемную долю соответствующего компонента в газовой фазе и общее давление воздуха:

$$P(\text{SO}_2) = 10^{-4} \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-6} \text{ атм};$$

$$P(\text{H}_2\text{O}_2) = 10^{-7} \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-9} \text{ атм}.$$

Концентрации компонентов в растворе составят

$$[\text{SO}_2] = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-9} = 10^{-4} \text{ моль}/\text{л}.$$

Скорость процесса окисления SO_2 в жидкой фазе можно определить по уравнению

$$v_2 = k_2[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^3 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Полученное значение скорости окисления SO_2 в жидкой фазе показывает, что в каждом литре раствора в секунду будет окисляться $5,4 \cdot 10^{-7}$ молей SO_2 .

Эту величину трудно сравнить с полученным выше значением скорости окисления SO_2 в газовой фазе, которое показывает количество молекул, окисляющихся в каждом кубическом сантиметре воздуха в секунду. Поэтому, зная содержание свободной воды в воздухе и принимая плотность раствора равной плотности воды, приведем значение скорости окисления SO_2 в жидкой фазе к сопоставимым единицам измерения:

$$v_2 = [\text{мол.}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})] = v_2[\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]nN_A/\gamma,$$

где n – содержание капельножидкой воды в воздухе, γ (воды)/ см^3 (воздуха);

N_A – число Авогадро»;

γ – плотность воды, г/л.

Подставив соответствующие численные значения, получим зависимость скорости окисления от содержания влаги в воздухе:

$$v_2 = 5,4 \cdot 10^{-7} n \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 1000 = 32,5 \cdot 10^{13} n.$$

В случае когда содержание воды в воздухе $n = 0,0001$ г/л (вариант «б»), соотношение скоростей окисления SO_2 в газовой и жидкой фазах составит

$$\alpha = v_1/v_2 = 1,1 \cdot 10^8 / (3,25 \cdot 10^{14} \cdot 0,0001 \cdot 10^{-3}) = 3,4.$$

В случае $n = 0,01$ г/л (вариант «в») это соотношение будет

$$\alpha = v_1/v_2 = 1,1 \cdot 10^8 / (3,25 \cdot 10^{14} \cdot 0,01 \cdot 10^{-3}) = 0,034.$$

Ответ. а) При отсутствии капельно-жидкой воды в воздухе скорость окисления диоксида серы определяется процессом окисления в газовой фазе; б) при содержании влаги в воздухе, равном 0,0001 г/л, скорость окисления SO_2 в газовой фазе будет превышать скорость жидкофазного окисления в 3,4 раза; в) при содержании влаги в воздухе, равном 0,01 г/л, окисление будет протекать с большей скоростью в жидкой фазе, а соотношение скоростей окисления SO_2 в газовой и жидкой фазах будет равно 0,034.

Пример 1.10

Сколько частиц пыли присутствует в каждом кубическом метре воздуха рабочей зоны при концентрации, равной ПДК_{р.з} = 6 мг/м³? Плотность пыли принять 4 г/см³, диаметр частиц 0,5 мкм, все частицы имеют сферическую форму.

Решение

По условию задачи в каждом кубическом метре воздуха содержится 6 мг пыли, состоящей из одинаковых сферических частиц. Поэтому для решения общую массу пыли, содержащейся в 1 м³, достаточно разделить на массу одной частицы. Массу одной частицы можно найти, зная объем частицы V и плотность пыли ρ :

$$m_{\text{ч}} = V\rho.$$

Для частиц сферической формы

$$V = \pi d^3/6,$$

где d – диаметр частицы.

$$m_{\text{ч}} = 3,14 \cdot (0,5 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4 \cdot 10^6/6 = 0,26 \cdot 10^{-12} \text{ г} = 0,26 \cdot 10^{-9} \text{ мг}.$$

Количество частиц в кубическом метре воздуха

$$n_{\text{ч}} = C / m_{\text{ч}},$$

где C – концентрация частиц, $\text{мг}/\text{м}^3$: по условию задачи $C = \text{ПДК}_{\text{р.з}} = 6 \text{ мг}/\text{м}^3$.

$$n_{\text{ч}} = 6 / (0,26 \cdot 10^{-9}) = 23 \cdot 10^9 \text{ частиц}/\text{м}^3.$$

Ответ. В кубическом метре воздуха содержится порядка $2 \cdot 10^{10}$ частиц пыли.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОСФЕРЕ

В большинстве случаев природные воды представляют собой неравновесные, открытые (с точки зрения термодинамики) системы. Однако для описания процессов, протекающих в природных водах, часто используют законы равновесной термодинамики. Когда идеальный газ находится в равновесии с растворителем, то количество газа, которое растворено, пропорционально парциальному давлению данного газа. Это утверждение, известное как закон Генри, может быть записано следующим образом:

$$C_{i,\text{р-р}} = K_{\text{Г}i} P_i, \quad (2.1)$$

где $C_{i,\text{р-р}}$ – концентрация i -й примеси в растворе, моль/л;

$K_{\text{Г}i}$ – константа Генри для данной температуры раствора, моль/(л·Па) или моль/(л·атм);

P_i – парциальное давление i -й примеси в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором, Па или атм.

При нагревании растворов растворимость газов в них понижается. Растворенное состояние более упорядоченно, чем газ. Повышенные температуры способствует переходу растворенных газов в газообразное состояние.

2.1. Жесткость и щелочность воды

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 является моль (жесткости) на кубический метр – моль/м³ (обычно дополнение «жесткости» после слова «моль» опускается). Числовое значение жесткости, выраженной в моль на кубический метр, равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-эquiv./л); 1 мг-эquiv./л соответствует содержанию в воде 20,04 мг/л ионов Ca²⁺ или 12,16 мг/л ионов Mg²⁺. Величину жесткости можно определить по уравнению

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

где Ж – жесткость воды, моль/л;

[Ca²⁺] и [Mg²⁺] – концентрации ионов кальция и магния, мг/л;

f_{Ca²⁺} и f_{Mg²⁺} – факторы эквивалентности ионов кальция и маг-

ния: f_{Ca²⁺} = f_{Mg²⁺} = 1/2;

M_{Ca²⁺} и M_{Mg²⁺} – молярные массы ионов кальция и магния:

M_{Ca²⁺} = 40,08 г/моль и M_{Mg²⁺} = 24,32 г/моль.

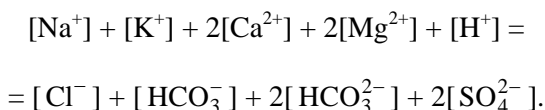
Определяемую по уравнению (2.2) жесткость принято называть **общей жесткостью воды**, поскольку в воде различают карбонатную, некарбонатную, устранимую и неустраиваемую жесткость воды.

Под **карбонатной жесткостью** понимается количество ионов кальция и магния, связанных с карбонат- и гидрокарбонат-ионами.

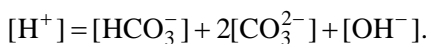
Поэтому численное значение карбонатной жесткости равно сумме концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, выраженных в мг-экв./л. Если эта величина оказывается больше значения общей жесткости, т. е. карбонат- и гидрокарбонат-ионы связаны с другими катионами, то значение карбонатной жесткости принимается равным значению общей жесткости воды.

Некарбонатная жесткость определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости. *Устраняемая жесткость* представляет собой часть карбонатной жесткости, которая удаляется при кипячении воды. Устраняемую жесткость определяют экспериментально. *Неустраняемая жесткость* воды определяется как разность значений общей и устраняемой жесткости.

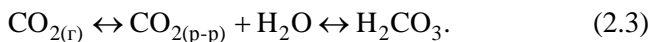
В соответствии с необходимостью соблюдения электронейтральности растворов в природных поверхностных водах выполняется равенство



При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} не будут оказывать влияния на pH образующихся растворов. Кислотно-основное равновесие будет определяться присутствием ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. В этих растворах при pH = 7 будет соблюдаться равенство



Неорганические соединения углерода, находящиеся в природных водах в виде производных угольной кислоты, тесно взаимосвязаны друг с другом и образуют карбонатную систему. В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



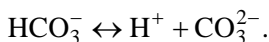
Угольная кислота диссоциирует по первой ступени с образованием ионов водорода и гидрокарбоната:



Константа равновесия этого процесса

$$K_1 = a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{CO}_3}. \quad (2.4)$$

Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат-ионов:



Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени имеет вид

$$K_2 = a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}.$$

Так как разница между константами диссоциации угольной кислоты по второй и первой ступеням составляет четыре порядка, процесс диссоциации по второй ступени можно не принимать во внимание. Поскольку рассматриваемый раствор (уравнение (2.3)) имеет низкую концентрацию ионов, можно принять, что коэффициенты активности ионов водорода и гидрокарбонат-ионов равны единице, поэтому и активности этих ионов будут равны между собой, а выражение (2.4) можно представить в виде

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (2.5)$$

Учитывая малую долю недиссоциированной угольной кислоты в растворе (не более 1 %), под концентрацией последней обычно подразумевают концентрацию растворенного диоксида углерода, которая в соответствии с законом Генри будет

$$[\text{CO}_2]_{\text{p-p}} = K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2},$$

где $[\text{CO}_2]_{\text{p-p}}$ – концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л;

$K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ – константа Генри для углекислого газа, моль/(л·Па) или моль/(л·атм);

P_{CO_2} – парциальное давление диоксида углерода в воздухе, Па или атм.

Учитывая это, уравнение (2.5) можно представить в виде

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_2]_{\text{p-p}};$$

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / (K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2}),$$

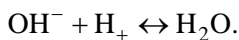
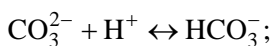
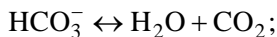
отсюда

$$[\text{H}^+] = (K_1 K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})^{1/2};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(K_1 K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})^{1/2}. \quad (2.6)$$

Одной из важнейших особенностей большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется *щелочностью* воды.

Основными компонентами, ответственными за процессы связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . Другие ионы, источниками которых являются органические кислоты, фосфаты, бораты и т. д., вносят незначительный вклад в процессы нейтрализации ионов водорода и начинают играть определенную роль лишь после связывания гидроркарбонат-ионов. Основные химические реакции, протекающие в водоеме, можно представить следующими уравнениями:



При экспериментальном определении щелочности до рН-перехода 8,3 связываются все ионы гидроксила и практически все ионы карбоната переходят в HCO_3^- . Израсходованное при этом количество кислоты соответствует карбонатной щелочности воды. При дальнейшем титровании пробы (до рН-перехода 4,5) связываются все карбонат-ионы, поэтому суммарный расход кислоты эквивалентен содержанию ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- и представляет общую щелочность воды. Таким образом, численное значение щелочности можно определить как сумму концентраций ионов HCO_3^- , OH^- и удвоенной концентрации ионов CO_3^{2-} :

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

где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

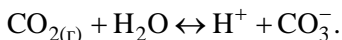
Величина щелочности природных вод имеет большое значение и с точки зрения фотосинтеза, протекающего в водоемах. При связывании углерода и синтезе органических соединений в случае отсутствия дополнительного поступления диоксида углерода возрастает рН воды, а количество синтезируемых органических соединений зависит от содержания CO_2 и HCO_3^- или от щелочности воды. Иногда в природных водоемах в связи с бурным протеканием процессов фотосинтеза и недостаточной скоростью поступления диоксида углерода рН поднимается до 10 и выше. Такие высокие значения рН, как и закисление, отрицательно сказываются на состоянии водных экосистем.

Пример 2.1

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 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:



Проведенный анализ возникающих в этом процессе равновесий позволил вывести уравнение, связывающее рН образующегося раствора и парциальное давление диоксида углерода (см. уравнение (2.6)):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(K_1 K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})^{1/2}.$$

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. Для условий задачи они приведены в табл. П2:

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

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

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

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

При увеличении содержания диоксида углерода в воздухе в два раза его парциальное давление удвоится и составит $7,0 \cdot 10^{-4}$ атм.

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

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

При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе рН 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 рН

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

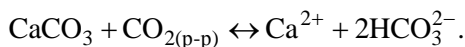
Ответ. В настоящее время рН атмосферных осадков при присутствии в воздухе в качестве примеси только диоксида углерода составляет 5,6. При удвоении содержания диоксида углерода рН дождевой воды изменится на 0,1 и составит 5,5.

Пример 2.2

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? Концентрация диоксида углерода в воздухе составляет 0,035 % (об.), температура равна 298 К, общее давление воздуха 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3160 кПа. При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Решение

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



Для этого равновесного состояния при условии равенства коэффициентов активности всех компонентов раствора единице зависимость концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе представима 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 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 ($4,45 \cdot 10^{-7}$ и $4,69 \cdot 10^{-11}$ моль/л);

$K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ – константа Генри для диоксида углерода: $K_{\Gamma(\text{CO}_2)} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·атм);

K_{CaCO_3} – константа равновесия процесса растворения кальцита.

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

$$P_{\text{CO}_2} = (P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}})C_{\text{CO}_2}[\%(\text{об.})]/100 =$$

$$= (101,3 - 3,16) \cdot 0,035/100 = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ кПа} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

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

$$\lg K_{\text{реакции}}^{\circ} = -\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} / (2,3RT_0) = -48,1 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,34 \cdot 298) = -8,41.$$

$$K_{\text{реакции}}^{\circ} = K_{\text{CaCO}_3} = 3,9 \cdot 10^{-9}.$$

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

$$= 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л).}$$

Такая концентрация ионов водорода соответствует

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

Щелочность раствора будет равна концентрации гидрокарбонат-ионов:

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

Значение жесткости поверхностных вод в данном случае будет определяться лишь концентрацией ионов кальция в растворе, поскольку вода находится в контакте только с кальцитом и атмосферным воздухом (см. уравнение (2.2)):

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

где Ж – жесткость воды, моль/м³;

$[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрация ионов кальция, мг/л;

$f_{\text{Ca}^{2+}}$ – фактор эквивалентности ионов кальция: $f_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2$;

$M_{\text{Ca}^{2+}}$ – молярная масса ионов кальция: $M_{\text{Ca}^{2+}} = 40,08$ г/моль.

В случае если концентрация ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}]$ выражена в моль на литр, жесткость будет

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

Таким образом, для определения жесткости и щелочности раствора, находящегося в равновесии с карбонатными породами и атмосферным воздухом, необходимо определить равновесное значение концентрации ионов кальция. Эта концентрация зависит от температуры и парциального давления диоксида углерода в воздухе:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}](\text{моль/л}) &= \left(\frac{P_{\text{CO}_2} K_{\Gamma(\text{CO}_2)} K_{\text{CaCO}_3}}{4K_2} \right)^{1/3} = \\ &= \left(\frac{3,39 \cdot 10^{-4} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} \right)^{1/3} = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Щелочность поверхностных вод будет

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

Жесткость поверхностных вод

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

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

2.2. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере

Окислительно-восстановительные реакции играют исключительно важную роль в описании процессов, протекающих в природных водоемах. Качество природных вод в значительной мере зависит от вида окислительно-восстановительных реакций, их кинетических характеристик и величины окислительно-восстановительного потенциала, который соответствовал бы данной системе при установлении равновесия.

В общем виде окислительно-восстановительный процесс можно представить следующим уравнением:

Окисленные формы + $ne^- \leftrightarrow$ Восстановленные формы,

где ne^- – количество электронов, принимающих участие в данной окислительно-восстановительной реакции.

Константа равновесия этого процесса может быть записана в виде

$$K = \frac{\prod_{a_i}^{\text{восст}}}{\prod_{a_i}^{\text{окисл}} a_{e^-}^n},$$

где $\prod_{a_i}^{\text{восст}}$ и $\prod_{a_i}^{\text{окисл}}$ – произведения активности восстановленных и окисленных форм соответственно;

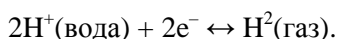
n – количество электронов, участвующих в процессе;

$a_{e^-}^n$ – активность электронов.

Под *активностью электронов* понимается способность системы поставлять электроны для окислительно-восстановительного процесса. Устойчивые водные системы могут характеризоваться величинами a_{e^-} , различающимися на 20 порядков, поэтому удобным путем выражения активности свободных электронов является шкала pe^- . По аналогии с величиной рН величина pe^- определяется соотношением

$$pe^- = -\lg(a_{e^-}).$$

Строгое термодинамическое обоснование концепции pe^- базируется на рассмотрении реакции



Параметр $(pe^-)^\circ$ связан с величиной стандартного электродного потенциала E_h° соотношением

$$(pe^-)^\circ = 16,9E_h^\circ.$$

Необходимо отметить, что E_h° и pe^- являются вполне определенными величинами, когда оба члена данной редокс-пары присутствуют в растворе или в контакте с ним. В то же время в реальных природных водах практически всегда содержится более одной редокс-пары. Каждая пара будет определять присущее ей значение pe^- (или E_h), однако для разных пар эти две величины могут оказаться неодинаковыми, поскольку для природы характерно скорее отсутствие равновесия каждой из форм со всеми другими формами, чем его наличие. Если не все редокс-пары находятся в равновесии, нельзя говорить о pe^- (или E_h) раствора. Можно говорить лишь о значении pe^- (или E_h), определяемом отдельной парой в растворе. Таблицы стандартных электродных потенциалов $(pe^-)^\circ$ и E_h° приведены в справочной литературе, их значения могут быть легко вычислены из стандартных свободных энергий образования соединений.

Пример 2.3

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 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:

$$pe^- = 20,8 + \frac{1}{4} \lg P_{O_2} - pH = -4,2.$$

Из этого равенства легко найти P_{O_2} . При рН = 7 получим

$$\frac{1}{4} \lg P_{O_2} = -4,2 - 20,8 + pH = -4,2 - 20,8 + 7 = -18,0;$$

$$\lg P_{O_2} = -72. \quad P_{O_2} = 10^{-72} \text{ атм.}$$

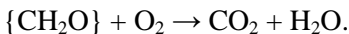
Ответ. Парциальное давление кислорода в воздухе равно 10^{-72} атм.

Пример 2.4

Какое максимальное количество миллиграмм органических веществ общей формулой $\{CH_2O\}$ 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?

Решение

Процесс окисления органического вещества общей формулой $\{CH_2O\}$ можно представить следующим уравнением реакции:



В связи с отсутствием, по условию, 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, устанавливающимся до начала процесса окисления. При равновесии с приземным воздухом это количество кислорода составит (см. уравнение (2.1)):

$$[C_{O_2}] = K_{\Gamma(O_2)} P_{O_2}.$$

Парциальное давление кислорода для условий данной задачи составит (примеры 1.1–1.4)

$$P_{O_2} = (101,3 - 3,1) \cdot 10^3 \cdot 0,2095 = 20,6 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

Концентрация растворенного кислорода в воде

$$\begin{aligned} [C_{O_2}] &= K_{\Gamma(O_2)} P_{O_2} = 0,00130 \cdot 20,5 \cdot 10^3 / (101,3 \cdot 10^3) = \\ &= 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

или

$$[C_{O_2}] = 2,63 \cdot 10^{-4} M_{O_2} = 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 32 = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 8,4 \text{ мг/л.}$$

Количество органических соединений общей формулой $\{CH_2O\}$ (молярная масса которых равна 30 г/моль) можно определить по реакции окисления:

$$m_{\text{орг}} = M_{\text{орг}} m_{O_2} / M_{O_2},$$

где $M_{\text{орг}}$ и M_{O_2} – молярные массы органического вещества и кислорода соответственно;

m_{O_2} – количество кислорода, мг, содержащееся в каждом литре воды:

$$m_{\text{орг}} = 30 \cdot 8,4/32 = 7,9 \text{ мг/л.}$$

Ответ. В каждом литре воды может быть окислено не более 7,9 мг органических соединений общей формулой $\{\text{CH}_2\text{O}\}$.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

Почвенный покров Земли представляет собой тончайшую оболочку планеты на суше и дне мелководий, которая значительно уступает по массе другим геосферам. Это природное образование является источником существования множества живых организмов, включая и человека. Почва тесно взаимодействует со всеми геосферами: атмосферой, гидросферой, литосферой, а также с биосферой. Процессы, протекающие в почвенном слое, являются частью глобальных и региональных круговоротов вещества в природе.

3.1. Органическое вещество почвы

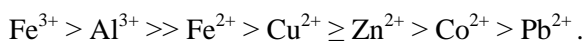
На долю органических веществ приходится от 5 до 95 % общей массы твердой фазы почв. **Органическим веществом почвы** называют всю совокупность органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, входящих в состав живых организмов. Все органические вещества по своему происхождению, характеру и функциям делятся на две группы: органические остатки и гумус.

Гумус – часть органического вещества почвы, представленная совокупностью ее специфических и неспецифических веществ, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Неспецифические гумусовые соединения синтезируются в живых организмах и поступают в почву в составе растительных и животных остатков. Специфические гумусовые вещества образуются непосредственно в почве в результате протекания процессов гумификации. Среди них выделяют прогуминовые вещества, гуминовые

кислоты и негидролизующий остаток. Среди неспецифических органических веществ, поступающих в почву с остатками растительного происхождения, преобладают углеводы, лигнин, белки и липиды.

Гуминовые кислоты представляют собой группу веществ, извлекаемых из почвы щелочами в виде темно-коричневого раствора гуматов натрия, аммония или калия и осаждаемых минеральными кислотами в виде аморфного осадка. Гуминовые кислоты имеют следующий элементный состав: 50–60 % углерода, 2–6 % водорода, 31–40 % кислорода и 2–6 % азота. Колебания в элементном составе объясняются тем, что они не являются химически индивидуальными кислотами определенного строения, а представляют собой группу высокомолекулярных соединений, сходных по составу и свойствам. До настоящего времени формулы гуминовых кислот установлены лишь гипотетически. Светлоокрашенные вещества, остающиеся в растворе после осаждения гуминовых кислот, принято называть *фульвокислотами*.

Количественно и качественно установлено присутствие в составе гуминовых кислот и фульвокислот различных функциональных групп: аминокислот, амидных, альдегидных, карбоксильных, карбоксилатных, кетонных, метоксильных, фенольных, хинонных, гидроксихинонных, пептидных, а также спиртовых и фенольных ОН-групп. Общую кислотность гуминовых соединений обуславливает присутствие в молекулах карбоксильных и фенольных ОН-групп. Гуминовые кислоты способны образовывать комплексные соединения со всеми переходными металлами, находящимися в почве в виде микроэлементов или поступающими с антропогенными выбросами. По способности образовывать соединения с гуминовыми кислотами катионы можно расположить в ряд:



Образование комплексных соединений и гетерополярных солей гуминовых кислот играет важную роль в процессах миграции и трансформации минеральных компонентов почвы. Эти процессы частично снижают опасность загрязнения почв, поскольку при достаточном количестве органических веществ в почве происходит связывание токсичных металлов.

Пример 3.1

Почва содержит 3,1 % органического вещества. Вычислить 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

$$W_C = \frac{m_C}{100} \cdot 100 = 1,9 \%; \quad W_N = \frac{m_N}{100} \cdot 100 = 0,19 \%.$$

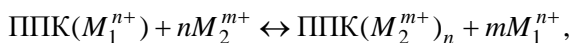
Ответ. Процентное содержание углерода и азота в почве равно 1,9 и 0,19 % соответственно.

3.2. Поглощительная способность почв

Поглощительная способность почвы – это свойство почвы поглощать газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы.

Практически во всех почвах количество отрицательно заряженных центров значительно больше, чем положительно заряженных, поэтому для почв характерна преимущественно катионообменная способность.

Катионообменную способность почв относят к числу фундаментальных свойств почвы. *Катионный обмен* – это обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Реакцию обмена в общем виде можно представить следующим уравнением:



где M_1^{n+} и M_2^{m+} – обменные катионы;

ППК – почвенно-поглощающий комплекс.

Почвенно-поглощающий комплекс – материальный носитель катионообменной способности почв, т. е. совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой фазы почвы, обладающих ионообменной способностью. Катионы, входящие в состав ППК и замещающиеся в процессе ионного обмена, называют *обменными катионами*. Наиболее часто в реакции обмена принимают участие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Одной из важнейших характеристик ППК является емкость катионного обмена (ЕКО). В настоящее время различают стандартную, реальную и дифференциальную ЕКО.

Стандартная ЕКО – общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. При определении стандартной ЕКО почву насыщают ионами бария из буферного раствора с $\text{pH} = 6,5$, после насыщения емкость определяют по количеству поглощенного почвой иона бария и выражают в сантимольях положительных зарядов в 1 кг почвы (смоль(p^+)/кг).

Реальную или эффективную ЕКО определяют при обработке почвы небуферными растворами солей. О реальной емкости катионного обмена можно судить по сумме обменных катионов.

Дифференциальную ЕКО характеризует приращение емкости катионного обмена с увеличением pH равновесного раствора: $\Delta\text{ЕКО}/\Delta\text{pH}$. Для определения дифференциальной ЕКО почву насыщают катионами одного рода из буферных растворов с различными значениями pH (например, 6,5 и 8,2), а затем рассчитывают приращение ЕКО на единицу pH .

Влияние pH на ЕКО особенно заметно для органической части почв, поскольку в нейтральной и кислой средах в реакциях обмена будет участвовать только водород карбоксильных групп, а в щелочной среде становится подвижным и водород фенольных групп. Величина ЕКО зависит от механического состава почв, преобладающей группы минералов и в первую очередь от содержания гуминовых веществ в ППК. Численное значение ЕКО меняется в широких

пределах: от нуля (главным образом для обломков кварца) до 500–900 смоль (p^+)/кг (для гуминовых кислот).

В зависимости от содержания катионов H^+ и Al^{3+} все почвы можно разделить на две группы: почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}).

Степень насыщения почв основаниями определяется по формуле

$$V = \frac{S}{EKO} \cdot 100 \%,$$

где V – степень насыщения почв основаниями, % от ЕКО;

S – сумма концентраций обменных оснований (катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+);

ЕКО – стандартная емкость катионного обмена.

Почвы, не насыщенные основаниями, содержат некоторые количества обменных катионов H^+ и Al^{3+} , и для них всегда $S < EKO$. В эту группу почв входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы влажных субтропиков.

Насыщенные основаниями почвы – это преимущественно степные почвы (черноземы, сероземы, каштановые, бурые и серо-бурые степные), а также почвы, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах. Среди этой группы следует выделить почвы, в значительных количествах содержащие обменный катион Na^+ . К ним относятся солонцы и солонцеватые почвы.

Пример 3.2

Пусть чистый гумус имеет 60 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $pK_d = 4,0$. Рассчитать долю групп, которые продиссоциируют при рН 3; 4; 5; и 6. Для продиссоциировавших фракций рассчитать 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:

$$K_d = \frac{[RCOO^-] \cdot [H^+]}{[RCOOH]},$$

где $[RCOO^-]$, $[H^+]$ и $[RCOOH]$ – 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:

$$K_d = \frac{x[H^+]}{[C_{RCOOH}^0 - x]},$$

откуда

$$x = \frac{K_d C_{RCOOH}^0}{[H^+] + K_d},$$

где C_{RCOOH}^0 – исходная концентрация карбоксильных групп.

Как видно из полученной формулы, концентрация продиссоциировавших карбоксильных групп зависит от концентрации присутствующих в системе ионов водорода pH.

При pH = 3, т. е. $[H^+] = 10^{-3} M$, концентрация $[RCOO^-]$ составит

$$[RCOO^-] = \frac{10^{-4} \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{10^{-3} + 10^{-4}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг.}$$

Доля продиссоциировавших карбоксильных групп (p_3) при pH = 3 есть отношение концентрации $[RCOO^-]$ к начальной концентрации карбоксильных групп:

$$p_3 = \frac{[RCOO^-]}{C_{RCOOH}^0} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{60 \cdot 10^{-2}} = 0,09.$$

$$p_4 = 0,50, \quad p_5 = 0,91, \quad p_6 = 0,99.$$

Поскольку заряд, связанный с гумусом, определяется карбоксионом, а общая величина заряда – его концентрацией, то искомый заряд, связанный с карбоксильными группами, при $\text{pH} = 3$ равен $5,5 \text{ смоль}_{\text{зар}}/\text{кг}$, при $\text{pH} = 4-30$, $\text{pH} = 5-54$, $\text{pH} = 6-59$.

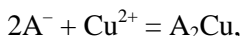
Ответ. При $\text{pH} = 3$ доля продиссоциировавших карбоксильных групп составит $0,09$, заряд, связанный с гумусом, – $5,5 \text{ смоль}_{\text{зар}}/\text{кг}$.

Пример 3.3

Доза меди, рекомендованная для внесения в конкретную почву, составляет $115 \text{ мг}/\text{кг}$ почвы. (Медь входит в состав хлорофилла и играет важнейшую роль в процессах метаболизма и фотосинтеза. Дефицит меди приводит к снижению урожайности.) Если почва содержит $2,5 \%$ гумуса с отрицательным зарядом $65 \text{ смоль}_{\text{зар}}/\text{кг}$ 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:



где A – какой-либо анион.

Таким образом, решение задачи сводится к определению избытка одного из реагентов. Количество молей вносимой меди

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M_{\text{Cu}}},$$

где m – масса меди, вносимая в почву;

$M_{\text{Cu}} = 63,5$ – молярная масса атомов меди.

$$n_{\text{Cu}} = \frac{115 \cdot 10^{-3}}{63,5} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{кг} \text{ почвы.}$$

Поскольку заряд катиона меди равен +2, то суммарный заряд, вносимый с медью ($q_{\text{зар}}$), будет равен удвоенному числу молей атомов меди и составит

$$1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}_{\text{зар}}/\text{кг}.$$

Заряд, связанный с гумусом:

$$q_{\text{почв}} = m_{\text{гум}} q_{\text{гум}},$$

где $m_{\text{гум}}$ – масса гумуса;

$q_{\text{гум}}$ – заряд, связанный с гумусом в 1 кг почвы.

$$q_{\text{почв}} = 0,025 \cdot 1 \cdot 65 \cdot 10^{-2} = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}_{\text{зар}}/\text{кг}.$$

Процент компенсированного заряда составит

$$r = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{16,25 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 22 \text{ \%}.$$

Ответ. Нейтрализуется 22 % заряда гумуса.

Пример 3.4

ЕКО почвы составляет 25 смоль_{зар}/кг; 65 % ЕКО обусловлены ионами H^+ и Al^{3+} . Рассчитать 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

$$q = \text{ЕКО}p,$$

где p – доля заряда, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} .

$$q = 25 \cdot 10^{-2} \cdot 0,65 = 16,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль}_{\text{зар}}/\text{кг}.$$

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.

3.3. Соединения азота в почве

Основное количество соединений азота в почве представлено органическими соединениями и сосредоточено в верхних слоях. В среднем на долю азота приходится около 5 % массы органического вещества почвы, что обычно составляет 0,02–0,4 % от массы пахотного слоя почв. Среди органических соединений азота в почве от 29 до 50 % составляют аминокислоты, присутствуют также амиды, аминоксахара и гетероциклические соединения. Почвенные органические соединения азота являются основным резервом питания растений. Главными источниками образования газообразных соединений азота в почве являются протекающие при участии микроорганизмов процессы аммонификации, нитрификации и денитрификации.

Аммонификация – это процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов. В результате этого процесса в почвенном воздухе появляется газообразный аммиак, а в почвенном растворе – ионы аммония, которые вступают во взаимодействие с почвенно-поглощающим комплексом, причем часть ионов аммония теряет подвижность.

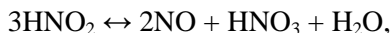
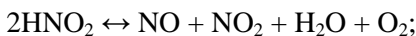
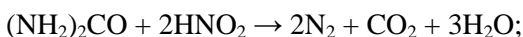
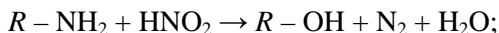
Неорганические соединения азота присутствуют в почве в виде NH_4^+ и NO_3^- , лишь в некоторых щелочных почвах могут встречаться небольшие количества ионов NO_2^- . Соотношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ в почве определяется наличием условий для нитрификации, которая угнетается при низких значениях рН и анаэробных условиях в почве. Там где нет препятствий для нитрификации, большая часть азота представлена нитратами, и их содержание в почве изменяется от 50 до 150 мг/л.

В процессе нитрификации в почву поступают ионы водорода:



поэтому процессы нитрификации сопровождаются закислением почв, и при длительном применении аммонийных удобрений необходимо предусматривать компенсирующее известкование.

Денитрификация – это процесс восстановления, в результате которого происходит образование газообразных соединений азота, выделяющихся в атмосферу. Различают два пути денитрификации: косвенный (химический) и прямой (биологический). Первый связан с протеканием химических реакций:



где R – органические радикалы.

Различают два типа процессов биохимической денитрификации: специфическую, или диссимиляторную, и неспецифическую денитрификацию. В первом случае происходит восстановление нитратов до молекулярного азота с высвобождением необходимой для микробов энергии. В процессе неспецифической денитрификации нитраты восстанавливаются до нитритов либо до аммония. Денитрификация протекает с участием микроорганизмов родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Thiobacillus*.

Пример 3.5

Образец почвы был взят из верхнего горизонта влажной почвы. Из образца массой 50 г были экстрагированы нитраты при помощи 200 мл 2М КСl. Измеренная концентрация ионов NO_3^- составляла 6 мг/л. Содержание воды во влажной почве 26 г/100 г абс. сухой почвы. Рассчитать количество ионов NO_3^- в почве в миллиграммах на килограмм абсолютно сухой почвы (мг/кг). Какова концентрация нитрата в почвенном растворе? Рассчитать 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:

$$m_{\text{NO}_3^-} = V_3 C_{\text{NO}_3^-},$$

где V_3 – объем экстрагента, л;

$C_{\text{NO}_3^-}$ – измеренная концентрация нитратов, г/л.

$$m_{\text{NO}_3^-} = 200 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Далее пересчитаем взятый образец влажной почвы на абсолютно 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 абсолютно сухой почвы будет содержаться ионов NO_3^- :

$$M_{\text{NO}_3^-} = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{X} \cdot 10^3 = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{39,7} \cdot 10^3 =$$
$$= 0,030 \text{ г } \text{NO}_3^- / \text{кг абс. сухой почвы} =$$
$$= 30 \text{ мг } \text{NO}_3^- / \text{кг абс. сухой почвы}.$$

Примем, что объем почвенного раствора равен объему воды, присутствующей во влажной почве. Таким образом, концентрация нитратов в почвенном растворе

$$C_{\text{NO}_3^-}^p = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{50 - 39,7} \cdot 10^3 \rho,$$

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:

$$M_{\text{NO}_3^-}^{\text{общ}} = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{обр}}} M_{\text{почв}},$$

где $m_{\text{NO}_3^-}$ – содержание нитратов в почве;

$M_{\text{почв}}$ – масса почвы на площади 1 га;

$m_{\text{обр}}$ – масса навески почвы (50 г).

$$M_{\text{NO}_3^-}^{\text{общ}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{50} \cdot 2500 \cdot 10^3 \text{ кг/га} = 60 \text{ кг/га}.$$

Ответ. В 1 кг абсолютно 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.

3.4. Соединения фосфора в почве

Общее количество фосфора в верхнем слое почвы в среднем составляет около 1000 кг/га. Главный источник его поступления – почвообразующие породы. Соединения фосфора в почве содержатся в почвенном растворе, находятся в адсорбированном состоянии на поверхности неорганических компонентов, присутствуют в твердой фазе почвы в виде минералов и входят в состав органических соединений почвы. В зависимости от вида почвы содержание фосфора в органических соединениях изменяется от 10–20 (дерново-подзолистые) до 70–80 % (черноземные) от его общего содержания в почве.

Фосфаты принимают участие и в образовании органо-минеральных соединений.

Минеральная часть твердой фазы почвы представлена в основном минералами апатитовой группы. Все встречающиеся в почве ортофосфаты относятся к труднорастворимым соединениям. Трансформация соединений фосфора в почве связана с протеканием процессов минерализации органических фосфорсодержащих веществ, а также процессов иммобилизации, фиксации и мобилизации его органических соединений.

Минерализация – процесс превращения органических соединений фосфора в минеральные, он протекает в результате деятельности микроорганизмов.

Иммобилизация – превращение неорганических соединений фосфора в органические формы в процессе развития живых организмов.

Фиксация фосфора – переход растворимых фосфорных соединений в менее растворимое состояние за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы. Фиксация протекает в результате образования труднорастворимых минералов и в процессе хемосорбции фосфат-ионов из почвенного раствора.

Мобилизация – увеличение подвижности соединений фосфора, связанное с превращением труднорастворимых соединений в более растворимые, или их переход в почвенный раствор. Главный путь

мобилизации можно выразить следующими переходами соединений фосфора:



Эти превращения протекают в присутствии свободных кислот, образующихся, в частности, при трансформации компонентов почвы.

Пример 3.6

Раствор фосфата (4 мл) концентрацией 0,4 мг/л смешали с 40 г почвы и инкубировали ее во влажном состоянии в течение семи суток. Встряхивали 5 г этой почвы с 50 мл 10 мМ 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 содержание фосфата, взятое для эксперимента:

$$m_{\text{ф}} = C_{\text{ф}}V_{\text{ф}},$$

где $C_{\text{ф}}$ и $V_{\text{ф}}$ – концентрация и объем раствора фосфата, взятого для эксперимента.

$$m_{\text{ф}} = 0,4 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

После адсорбции фосфата на почве его содержание в фильтрате в аликвоте составляет

$$m'_{\text{ф}} = V'C'_{\text{ф}},$$

где V' и $C'_{\text{ф}}$ – объем раствора и концентрация фосфата в нем после экстракции.

$$m'_{\text{ф}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \cdot 50 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

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 на экстракцию.

$$m_{\phi}'' = 5,5 \cdot 10^{-3} \frac{40}{5} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

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

Задачи к главе 1

1.1. Минимальное количество газов, определяемое по запаху средним человеком (порог запаха), составляет для уксусной кислоты 1 млн^{-1} . Превышается ли значение ПДК_{м.р.}, равное $0,2 \text{ мг/м}^3$? Какое парциальное давление паров уксусной кислоты достигается в помещении при обнаружении ее запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.2. Минимальное количество газов, определяемое по запаху средним человеком (порог запаха), для аммиака составляет $46,6 \text{ млн}^{-1}$. Превышается ли значение ПДК_{м.р.}, равное $0,4 \text{ мг/м}^3$? Какое парциальное давление паров аммиака достигается в помещении при обнаружении его запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.3. Сколько молекул аммиака и уксусной кислоты присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при обнаружении их запаха? Температура и давление воздуха отвечают стандартным значениям.

1.4. Следует ли ожидать выпадения росы летним вечером, если температура снизится с $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в 12 часов дня до $10 \text{ }^\circ\text{C}$ вечером? В полдень относительная влажность воздуха составила 60% .

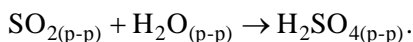
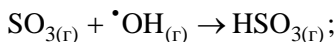
1.5. Определить максимальную концентрацию (в см^{-3} , мг/м^3 и млн^{-1}) молекул формальдегида в помещении кухни и его парциальное давление, если единственным источником его является трансформация 2 л метана. Площадь кухни 10 м^2 и высота стен 3 м; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферное давление равно 730 мм рт. ст.

1.6. Какого максимального значения могут достигнуть концентрация и парциальное давление озона в приземном воздухе, если он образовался при окислении метана в присутствии оксидов азота (концентрация метана равна $1,6 \text{ млн}^{-1}$)? При оценке следует считать, что озон из атмосферы не выводился. Температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, давление воздуха 710 мм рт. ст. Ответ дать в см^{-3} , мг/м^3 и млн^{-1} и Па.

1.7. Какую максимальную концентрацию молекул формальдегида можно ожидать в воздухе, в котором содержание метана упало с 200 до 60 млн^{-1} . Какого максимального значения могло достигнуть парциальное давление формальдегида? Давление воздуха равно $1,1 \text{ атм}$, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ответ дать в см^{-3} , мг/м^3 и млн^{-1} и Па.

1.8. Какое максимальное количество молекул формальдегида может быть обнаружено в каждом см^{-3} помещения ($V = 40 \text{ м}^3$), если произошла утечка 5 л газа, содержащего 98 % метана? Каково в этом случае максимальное парциальное давление формальдегида? Давление воздуха равно 1,1 атм, температура 20°C .

1.9. Определить соотношение скоростей процессов газофазного и жидкофазного окисления SO_2 при условии, что основной вклад в эти процессы вносят следующие реакции:



Константы скоростей реакций окисления $k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации примесей в газовой фазе составляют: $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; $[\text{SO}_2] = 10^{-4} \%$ (об.); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-7} \%$ (об.).

Расчеты привести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25°C и содержащего: а) 0,00001; б) 0,001; в) 0,1 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется. Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Генри. Давление принять равным 1 атм.

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

1.11. В контейнер, площадь внутренней поверхности которого равна 4 м^2 , поместили 50 л загрязненного воздуха, в котором концентрация однородных частиц сферической формы составляла 10^6 см^{-3} . Какую часть поверхности покрыл бы аэрозоль, если бы частицы распределялись в виде мономолекулярного слоя, а диаметр частиц составлял $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$? Концентрацию частиц в пробе загрязненного воздуха выразить в миллиграммах на кубический метр, если их плотность равна 1 г/см^3 .

Задачи к главе 2

2.1. Какое значение рН наблюдалось в эпоху оледенения в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом,

содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода, если его содержание в приземном воздухе составляло 200 млн^{-1} ? На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании диоксида углерода 0,035 % (об.)? Температура воздуха 298 К, давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 0,031 атм.

2.2. 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 298 К, давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3,16 кПа.

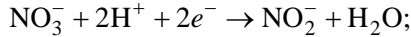
2.3. Какое значение рН будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода, и кальцитом CaCO_3 ? Температура воздуха 298 К, давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3160 кПа, концентрация диоксида углерода в воздухе равна 600 млн^{-1} . При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

2.4. 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 рН раствора равен 8,3?

2.5. Какое максимальное количество миллиграмм органических веществ общей формулы $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$ 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 кПа), если контакт с воздухом был прерван и поступление дополнительного кислорода в процессе окисления отсутствовало?

Задачи к главе 3

3.1. Первой стадией денитрификации является восстановление нитратов до нитритов. Нитриты характеризуются малым временем существования, восстанавливаясь далее до N_2 и N_2O . Уравнения этой первой стадии таковы:



$$E_h = 0,83 - 0,0311\lg([\text{NO}_2^-]/[\text{NO}_3^-]) - 0,059\text{pH}.$$

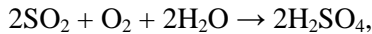
Рассчитать соотношение между E_h и pH для случая, когда половина NO_3^- будет восстановлена и $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$.

3.2. Пусть чистый гумус имеет 60 смоль карбоксильных групп на 1 кг, причем все они имеют $\text{pK}_d = 4,0$. Рассчитать долю групп, которые продиссоциируют при pH 4; 5 и 6. Для продиссоциировавших фракций рассчитать заряд, связанный с гумусом, при каждом значении pH.

3.3. Используя данные задачи 3.2, а также зная, что одна четверть карбоксильных групп имеет $\text{pK}_a = 3,0$ и три четверти – $\text{pK}_a = 5,5$, пересчитать заряд, связанный с гумусом, в зависимости от pH.

3.4. Рассчитать потери P , S и N на 1 га в 250 мм дренажной воды, если концентрации этих элементов составляли соответственно 0,02; 2,5 и 12 мг/л.

3.5. Рассчитать поступление серы в килограммах $S/(\text{га}\cdot\text{год})$, если годовое количество осадков составляет 980 мм, общая концентрация серы в них равна 1,5 мг/л, при условии, что поступление диоксида серы в виде сухих выпадений и осадков составляет 12 кг $S/(\text{га}\cdot\text{год})$ и его окисление в почве происходит по уравнению



Рассчитать поступление ионов водорода, связанное с диоксидом серы, в килограммах $\text{H}^+(\text{га}\cdot\text{год})$.

3.6. В почву были внесены азотные удобрения NH_4NO_3 в количестве 110 кг N/га. Какова масса использованного удобрения, если оно содержит 96 % действующего вещества?

3.7. Урожай сельскохозяйственной культуры равен 12 т сухого вещества на 1 га. Культура содержит 16 N/кг сухого вещества. Какую массу азотного удобрения необходимо внести на гектар, чтобы компенсировать вынос азота с урожаем?

3.8. При выжигании некоторого участка леса образовалось 18 т/га золы. Она содержала 7,9 % Ca^{2+} ; 1,6 % Mg^{2+} ; 2,6 % K^+ . Рассчитать

поступление этих питательных элементов в килограммах на гектар. Зола заделывают в слой почвы 0–15 см, масса которого 2000 кг/га. Если питательные вещества растворились и стали обменными, считать их поступление в смоль (p^+)/кг.

3.9. Рассчитать количество K_2SO_4 , которое необходимо внести в почву, чтобы обеспечить содержание в ней экстрагируемого K^+ , равное 36 кг/га.

3.10. Для понижения кислотности почву подвергают известкованию. В результате известкования почвы в ней протекают химические реакции. Приняв, что ионы водорода вступают в реакцию с $CaCO_3$ только в стехиометрическом соотношении 2 : 1, рассчитать объем газа при нормальных условиях, который выделится при обработке 250 л воды с $pH = 3,3$ избытком $CaCO_3$.

3.11. 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?

3.12. Норма внесения в почву двойного суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ составляет 32 г/м², а площадь фруктового сада 700 м². Какой объем воды потребуется для приготовления 4%-го раствора всего $Ca(H_2PO_4)_2$, вносимого в почву по этой норме?

Список литературы

1. Голдовская, Л. Ф. Химия окружающей среды / Л. Ф. Голдовская. – М. : Мир, 2005. – 290 с.
2. Панин, М. С. Химическая экология / М. С. Панин. – Семипалатинск, 2002. – 852 с.
3. Исидоров, В. А. Экологическая химия / В. А. Исидоров. – СПб. : Химия, 2001. – 287 с.
4. Исидоров, В. А. Органическая химия атмосферы / В. А. Исидоров. – СПб. : Химиздат, 2001. – 351 с.
5. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000. – 626 с.
6. Химия окружающей среды / под ред. Дж. О. М. Бокриса. – М. : Химия, 1982. – 672 с.
7. Богдановский, Г. А. Химическая экология / Г. А. Богдановский. – М. : Изд-во МГУ, 1994. – 237 с.
8. Экологическая химия / под ред. Ф. Корте. – М. : Мир, 1997. – 396 с.
9. Вернадский, В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 339 с.
10. Сорохтин, О. Г. Глобальная эволюция Земли / О. Г. Сорохтин, С. А. Ушанов. – М. : МГУ, 1991. – 423 с.
11. Тарасова, Н. П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н. П. Тарасова, В. А. Кузнецов, Ю. В. Сметанников. – М. : Мир, 2002. – 368 с.
12. Гусакова, Н. В. Химия окружающей среды / Н. В. Гусакова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2005.
13. Трифонов, К. И. Физико-химические процессы в техносфере / К. И. Трифонов, В. А. Девисилов. – М. : Форум-Интра-М, 2007.
14. Андрианова, М. Ю. Физико-химические основы природных и антропогенных процессов в техносфере : учебное пособие / М. Ю. Андрианова. – СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2010. – 190 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Равновесные парциальные давления паров воды в воздухе
при различных температурах

Температура, °С	Парциальное давление паров воды		
	мм рт. ст.	атм	Па
0	4,58	$6,02 \cdot 10^{-3}$	607,81
5	6,54	$8,60 \cdot 10^{-3}$	871,78
10	9,21	$12,12 \cdot 10^{-3}$	1227,69
15	12,79	$16,83 \cdot 10^{-3}$	1704,91
20	17,54	$23,08 \cdot 10^{-3}$	2338,08
25	23,76	$31,26 \cdot 10^{-3}$	3167,21
30	31,82	$41,87 \cdot 10^{-3}$	4241,61

Таблица П.2

Константы Генри K_G для некоторых газов
при температуре 298 К

Газ	K_G , моль/(л·атм)
CO ₂	$3,3 \cdot 10^{-2}$
SO ₂	5,34
NH ₃	89,1
H ₂ O ₂	$1 \cdot 10^5$

Учебное издание

МОРЗАК Галина Иосифовна
ХРИПОВИЧ Анна Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Учебно-методическое пособие
для студентов специальности 1-57 01 02
«Экологический менеджмент и аудит в промышленности»

Редактор *Т. Н. Микулик*
Компьютерная верстка *Н. А. Школьниковой*

Подписано в печать 17.03.2017. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 3,95. Уч.-изд. л. 3,09. Тираж 100. Заказ 611.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.