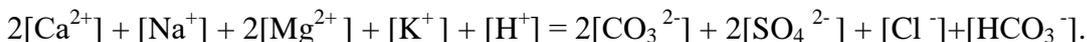


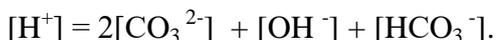
Практическая работа № 4

Кислотно – основное равновесие в природных и загрязненных водоемах

Соблюдению электронейтральности растворов в природных поверхностных водах соответствует уравнение:

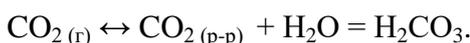


В отсутствие процессов растворения и образования новых фаз ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} не будут оказывать влияния на pH образующихся растворов. Кислотно – основное равновесие будет определяться присутствием ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Поэтому для большинства природных вод концентрация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



Карбонатная система и pH атмосферных осадков.

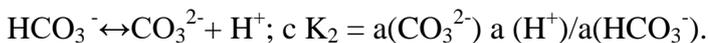
В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



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



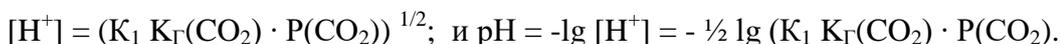
Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат–иона:



Анализ трех вышеприведенных уравнений, описывающих процесс растворения диоксида углерода в воде, позволяет вывести уравнение зависимости концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе.

Учитывая малую долю недиссоциированной угольной кислоты в растворе (не более 1% суммы концентраций CO_2 и H_2CO_3) и значительные трудности разделения этих двух составляющих при экспериментальном определении их в растворе, под концентрацией H_2CO_3 обычно подразумевают концентрацию растворенного диоксида углерода, которая в соответствии с законом Генри равна: $[\text{CO}_2]_{\text{р-р}} = K_{\text{Г}}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2)$, где $[\text{CO}_2]_{\text{р-р}}$ - концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л; $K_{\text{Г}}(\text{CO}_2)$ - константа Генри для углекислого газа, моль/(л ·Па) или моль/(л ·атм); $P(\text{CO}_2)$ – парциальное давление диоксида углерода в воздухе (Па или атм).

Тогда: $K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]_{\text{р-р}}}$;



Растворимость карбоната и pH подземных и поверхностных вод

Процесс непосредственного растворения карбоната кальция по уравнению:

$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ практически не играет роли при переходе малорастворимых карбонатов в раствор. Соли угольной кислоты в природных водоемах могут переходить в раствор и существовать в нем в заметных количествах только при наличии растворенного диоксида углерода:



Для определения зависимости концентрации ионов водорода в растворе карбоната кальция от парциального давления углекислого газа над раствором необходимо решить систему уравнений:

$$a(\text{CO}_2)_{p-p} = K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2)$$

$$K_1 = a(\text{HCO}_3^-) a(\text{H}^+) / a(\text{CO}_2)_{p-p}$$

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

$$K(\text{CaCO}_3) = a(\text{CO}_3^{2-}) a(\text{Ca}^{2+})$$

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} a(\text{HCO}_3^-) \cdot \left\{ \frac{\gamma(\text{Ca}^{2+})}{\gamma(\text{HCO}_3^-)} \right\}$$

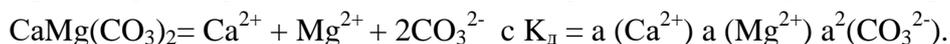
Решая эту систему методом подстановок, получим:

$$a(\text{H}^+) = \left\{ P^2(\text{CO}_2) K_1^2 K_{\Gamma}(\text{CO}_2) K_2 \gamma(\text{Ca}^{2+}) \right\} / \left\{ 2 K(\text{CaCO}_3) \gamma(\text{HCO}_3^-) \right\}$$

Для большей части поверхностных вод на Земле парциальное давление диоксида углерода над растворами колеблется от 10^{-7} до $10^{-8,5}$ Па. При равновесии с карбонатными породами в этих условиях рН поверхностных вод должен составлять 7,3 – 8,4.

Помимо кальцита в литосфере достаточно широко распространены породы, содержащие кальций и магний, - это доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Процесс растворения доломита можно представить следующим образом:



В природе возможно взаимное преобразование кальцита и доломита



Карбонатное равновесие в океане

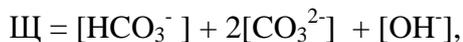
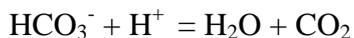
Коэффициенты активности ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в морской воде, вычисленные по константам диссоциации угольной кислоты при различных значениях хлорности.

Ионы	Значение γ при хлорности ‰					
	2	6	10	14	18	20
HCO_3^-	0,833	0,647	0,519	0,460	0,428	0,412
CO_3^{2-}	0,292	0,085	0,042	0,027	0,020	0,017

При расчетах карбонатных равновесий для морской воды следует использовать данные об активности ионов.

Щелочность природных вод

Основные химические реакции, протекающие в водоеме при нейтрализации ионов водорода, можно представить уравнениями:

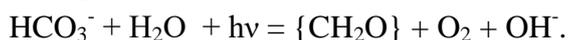
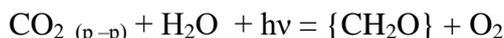


где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

Основность раствора характеризует лишь концентрацию ионов гидроксила в данный момент времени.

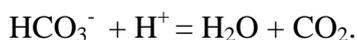
Щелочность же показывает как бы резервную емкость воды, способность нейтрализовать определенное количество ионов водорода.

Величина щелочности природных вод имеет большое значение и с точки зрения фотосинтеза, протекающего в водоемах. В упрощенном виде процесс фотосинтеза может быть представлен следующим образом:



Процессы закисления поверхностных водоемов

В нормальном водоеме, несмотря на поступление кислых осадков, рН практически не меняется. Гидрокарбонат – ионы, присутствующие в поверхностных водах, успевают полностью нейтрализовать поступающие ионы H^+ :



При растворении или осаждении соединений алюминия также происходит связывание или выделение ионов водорода. Одним из распространенных соединений алюминия является гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$. Процесс растворения гидроксида можно представить уравнением:



Суммарная активность форм растворенного алюминия равна сумме активностей основных ионов: $(a_{\text{Al}})_{\text{сум}} = a(\text{Al}^{3+}) + a(\text{Al}(\text{OH})_2^+) + a(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$.

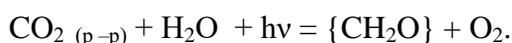
Изменение видового состава водных экологических систем при закислении водоемов во многом связано именно с увеличением содержания ионов Al^{3+} в растворе, которые переходя в нерастворимые соединения в организме рыб

(наиболее часто в жабрах), являются причиной их гибели. При уменьшении рН воды природного водоема (особенно при переходе в третью стадию закисления) резко возрастает содержание и других примесей, в частности ионов тяжелых металлов, что как и в случае с алюминием, может ускорить процесс гибели экосистемы.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Какое рН следует ожидать в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода в количестве 0,035%(об.)? на сколько единиц рН оно может измениться при прогнозируемом увеличении содержания CO_2 в атмосферно 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, к изменению рН воды, может быть представлен следующим уравнением;



Воспользуемся уравнением, связывающим рН образующегося раствора и диоксида углерода: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg (K_1 K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2))$.

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.3 Приложения: $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $K_{\Gamma}(\text{CO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·атм).

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

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

При увеличении содержания диоксида углерода в воздухе в два раза его парциальное давление удвоится и составит: $P^1(\text{CO}_2) = 2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} = 7 \cdot 10^{-4}$ атм.

В настоящее время рН атмосферных осадков в присутствии в воздухе только диоксида углерода составляет: $\text{pH} = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,6$.

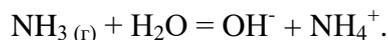
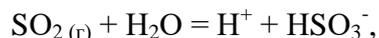
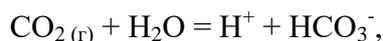
При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе рН атмосферных осадков составит: $\text{pH}^1 = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 7,0 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,5$.

$$\text{Изменение рН составит: } \Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}^1 = 5,6 - 5,5 = 0,1.$$

Ответ: в настоящее время рН атмосферных осадков в присутствии в воздухе в качестве примеси только диоксида углерода должен составлять рН =5,6. При удвоении содержания диоксида углерода рН дождевой воды изменится на 0,1 единиц рН и составит рН¹ =5,5.

Пример 2. Какое значение рН следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим 0,035% (об.) диоксида углерода, 1 млрд⁻¹ диоксида серы и 1 млрд⁻¹ аммиака? Температура воздуха равна 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды принять равным 3,16 кПа. Какой вклад (%) вносят эти примеси в процесс закисления воды?

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



Для этих процессов, как было отмечено выше, можно рассчитать концентрацию образующихся ионов водорода (гидроксила для случая аммиака) по уравнению:

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_{1i}\text{K}_{\Gamma i} P_i)^{1/2}$$

или - при растворении аммиака – $[\text{OH}^-] = (\text{K}_1(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \text{K}_{\Gamma}(\text{NH}_3) \cdot P(\text{NH}_3))^{1/2}$,

где K_{1i} и $\text{K}_1(\text{NH}_4\text{OH})$ - константы диссоциации угольной или сернистой кислоты первой ступени и гидроксида аммония соответственно; $\text{K}_{\Gamma i}$ и $\text{K}_{\Gamma}(\text{NH}_3)$ – константы Генри для диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно; P_i и $P(\text{NH}_3)$ – парциальные давления диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно.

Значения констант диссоциации кислот и гидроксида аммония, а также соответствующих констант Генри приводятся в справочной литературе; при 298 К значения этих величин, как следует из табл.3 Приложения, равны:

$$\text{K}_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$\text{K}_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{K}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

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

$$\text{K}_{\Gamma}(\text{SO}_2) = 5,34 \text{ моль/(л·атм)};$$

$$\text{K}_{\Gamma}(\text{NH}_3) = 89,1 \text{ моль/(л·атм)}.$$

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

-концентрация диоксида серы и аммиака в воздухе выражены в млрд⁻¹, поэтому для перевода их в объёмные доли необходимо умножить соответствующее значение концентрации на 10⁻⁹.

- концентрация диоксида углерода выражена в % (об.); для перевода в объёмные доли необходимо ее значение умножить на 10⁻²;

- общее давление смеси, давление паров воды и значение соответствующих констант Генри, которые будут использованы в дальнейших расчетах, приведены в различных единицах измерения давления; для выражения их в одних и тех же единицах в данном случае достаточно разделить значение давления, выраженное в кПа, на 101,3 .

Парциальное давление соответствующих примесей в воздухе составит:

$$P_i = (P_{\text{общ}} - P(\text{H}_2\text{O}))\alpha_i;$$

$$P(\text{CO}_2) = (101,3 - 3,16) 0,035 \cdot 10^{-2} / 101,3 = 33,9 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)};$$

$$P(\text{SO}_2) = (101,3 - 3,16) 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} \text{ (атм)};$$

$$P(\text{NH}_3) = (101,3 - 3,16) 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} \text{ (атм)};$$

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

$$[\text{H}^+](\text{H}_2\text{CO}_3) = (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 33,9 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л);}$$

$$[\text{H}^+](\text{H}_2\text{SO}_3) = (2,7 \cdot 10^{-2} \cdot 5,34 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л);}$$

Концентрация ионов гидроксила, образующихся при растворении аммиака, составит: $[\text{OH}^-](\text{NH}_4\text{OH}) = (1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 89,1 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л).}$

Ионы гидроксила, образующиеся при растворении аммиака, могут связывать ионы водорода с образованием молекул воды: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

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

$$[\text{H}^+]_{\text{общ.}} = [\text{H}^+](\text{H}_2\text{CO}_3) + [\text{H}^+](\text{H}_2\text{SO}_3) - [\text{OH}^-](\text{NH}_4\text{OH});$$

$$[\text{H}^+]_{\text{общ.}} = 2,23 \cdot 10^{-6} + 1,18 \cdot 10^{-5} - 1,17 \cdot 10^{-6} = 1,29 \cdot 10^{-5};$$

Значение pH этого раствора составит:

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

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

$$\alpha_i = \pm [\text{H}^+]_i \cdot 100 / [\text{H}^+]_{\text{общ.}} \text{ (%);}$$

$$\alpha(\text{CO}_2) = 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / 1,29 \cdot 10^{-5} = +17\text{(%);}$$

$$\alpha(\text{SO}_2) = 1,18 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 1,29 \cdot 10^{-5} = +91\text{(%);}$$

$$\alpha(\text{NH}_3) = - [1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / 1,29 \cdot 10^{-5} = -9,1\text{(%).}$$

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

Пример 3. Проба природной воды имеет щелочность, равную 1,1 ммоль/л; значение pH этой воды равно 6; температура 298 К. Оцените концентрации компонентов карбонатной системы в данной пробе. Каким будет парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этой водой? Какими будут концентрации компонентов карбонатной системы в этой воде, если контакт с воздухом будет нарушен (прекратится поступление CO_2), а в результате протекания фотосинтеза pH станет равным 10? Процессов растворения или осаждения карбонатов в системе не происходило. Принять коэффициенты активности компонентов карбонатной системы равными единице.

Решение. По условию задачи предлагается оценить концентрацию компонентов карбонатной системы ($[\text{CO}_2_{\text{p-p}}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$) при двух значениях pH.

Рассмотрим первый случай: $pH = 6$. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-6} моль/л. В соответствии с распределительной диаграммой в этом случае в растворе практически отсутствуют $[CO_3^{2-}]$ – ионы. Концентрация ионов гидроксила, которую можно оценить из ионного произведения воды, тоже очень низкая ($[OH^-] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ моль/л), поэтому щелочность раствора практически полностью связана с присутствием в растворе гидрокарбонат – ионов:

$$Щ = [HCO_3^-] = 1,1 \text{ ммоль/л} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Помимо ионов $[HCO_3^-]$ из компонентов карбонатной системы в растворе присутствует растворенный диоксид углерода. Его концентрацию можно найти из уравнения диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$(K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}): \quad K_1 = [H^+] [HCO_3^-] / [CO_{2\text{ p-p}}],$$

$$[CO_{2\text{ p-p}}] = [H^+] [HCO_3^-] / K_1;$$

$$[CO_{2\text{ p-p}}] = 10^{-6} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} / 4,45 \cdot 10^{-7} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этим раствором, можно найти, используя закон Генри: $[(CO_2)_{\text{p-p}}] = K_H(CO_2) \cdot P(CO_2)$,

$$P(CO_2) = K_H(CO_2) \cdot [(CO_2)_{\text{p-p}}].$$

Значение константы Генри для диоксида углерода при 298 К равно (см. табл.3 Приложения): $K_H(CO_2) = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л·атм)}$.

$$\text{В рассматриваемом случае: } P(CO_2) = 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)} = 8,0 \text{ (Па)}.$$

Рассмотрим случай, когда в результате фотосинтеза pH раствора увеличился до 10. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-4} моль/л. В этом случае в растворе практически отсутствует растворенный диоксид углерода (см. распределительную диаграмму), карбонатная система представлена ионами $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$, и для определения их концентраций в растворе необходимы два уравнения.

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

$$Щ = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Концентрация ионов гидроксила равна:

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

Подставим это значение в выражение щелочности:

$$[HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

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

$$K_2 = [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

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

$$[HCO_3^-] / [CO_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} / 10^{-10} = 0,469.$$

$$\text{Отсюда } [HCO_3^-] = 0,469 [CO_3^{2-}].$$

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

$$[\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] = 2,469 [\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3};$$

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

Концентрация гидрокарбонат – ионов составит:

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

Ответ: при pH = 6 концентрации компонентов карбонатной системы составят:

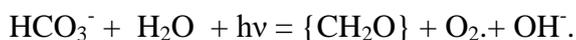
$$[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = 2,4 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л}), [\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л});$$

парциальное давление диоксида углерода в воздухе $P(\text{CO}_2) = 8,0 (\text{Па})$; при pH = 10 концентрации компонентов карбонатной системы составят:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Какое количество мг/л органических соединений условной формулы $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? В исходном растворе pH = 6 щелочность воды составляла $\text{Щ} = 1,1$ ммоль/л. В процессе фотосинтеза pH увеличился до значения pH = 10. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре 298 К.

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



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

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

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

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

Отсюда количество атомов углерода, входящих в состав органических соединений, составит: $\sum [C(\text{орг.})] = \sum [C^1(\text{карб. сист.})] - \sum [C^2(\text{карб. сист.})]$.

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

$$m(\text{орг. соедин}) = \sum [C(\text{орг.})] \cdot M \cdot 10^3,$$

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

Для решения задачи необходимо найти суммарную концентрацию компонентов карбонатной системы при pH 6 и при pH 10.

В карбонатной системе при pH = 6 присутствует лишь ионы HCO_3^- и молекулы растворенного диоксида углерода, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1 ммоль/л, составляют (см. предыдущую задачу): $[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ (моль/л), $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)

при pH = 10 карбонатная система представлена лишь гидрокарбонат- и карбонат – ионами, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1,1 ммоль/л, равны

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

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

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

$$\sum [C(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2_{\text{(p-p)}}].$$

Для исходного раствора, имеющего щелочность 1,1 ммоль/л, суммарные концентрации атомов углерода в составе всех карбонатных систем, образующихся в растворе при pH = 6 и pH = 10, составят:

$$\sum [C^1(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2_{\text{(p-p)}}] = 1,1 \cdot 10^{-3} + 2,4 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л),}$$

$$\sum [C^2(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-4} + 4,0 \cdot 10^{-4} = 5,95 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

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

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

Поскольку по условию задачи в воде синтезировались лишь органические соединения общей формулой CH_2O , молярная масса которых составляет

$$M = 12 + 1 \cdot 2 + 16 = 30 \text{ (г/моль),}$$

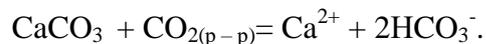
Количество органических соединений, синтезированных в каждом литре воды, составит:

$$m(\text{орг. соедин}) = \sum [C(\text{орг.})] \cdot M \cdot 10^3 / n = 2,90 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 10^3 / 1 = 87 \text{ (мг/л).}$$

Ответ: в водоеме могло образоваться 87 мг/л органических соединений общей формулы CH_2O .

Пример 4. На какую максимальную глубину может опуститься уровень природного известнякового плато за 100 лет за счет растворения карбоната кальция в выпадающей на плато дождевой воде, если дождевая вода полностью стекает с плато, но лишь после установления равновесия между дождевой водой, карбонатом кальция (кальцитом) и атмосферным воздухом? Уровень осадков, выпадающих ежегодно на плато в течение 100 лет, принять одинаковым и равным 800 мм/год. Температура все время составляла 298 К, давление – 101,3 кПа, концентрация диоксида углерода в атмосферном воздухе – 0,035% (об.). Плотность известняка принять равной 2,7 г/см³. В качестве “активной” примеси в воздухе присутствует только диоксид углерода. Концентрация ионов кальция в воде 0,469 моль/м³.

Решение. Уменьшение уровня поверхности известнякового плато произойдет вследствие растворения карбоната кальция в дождевой воде:



Концентрация ионов кальция в воде при равновесии с карбонатом кальция (известняковое плато) и диоксидом углерода, содержащемся в атмосферном воздухе, определяется температурой и парциальным давлением диоксида углерода в воздухе и равна 0,469 моль/м³.

Объём дождевой воды, который выпадет на каждый квадратный метр поверхности плато за 100 лет, можно определить по уравнению: $V = 100H$,

где V – объём дождевой воды, выпадающей на каждый квадратный метр плато за 100 лет, м³/(м² год), или м/год.

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

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

Общее количество молей карбоната кальция, переходящих в раствор с поверхности плато, равно количеству молей ионов кальция в дождевой воде после установления равновесия.

Поэтому общее количество молей карбоната кальция ($n(\text{CaCO}_3)$), растворившихся за 100 лет на каждом квадратном метре плато, составит:

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

Масса карбоната кальция ($m(\text{CaCO}_3)$) растворившегося за 100 лет на каждом квадратном метре плато, составит (в г):

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3),$$

где $M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса кальцита, $M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100\text{ г/моль}$.

$$m(\text{CaCO}_3) = 37,52 \cdot 100 = 3753 (\text{г}/\text{м}^2 \text{ за } 100 \text{ лет}).$$

Объём карбоната кальция, растворившегося за 100 лет на каждом квадратном метре плато, можно найти, зная плотность кальцита. По условию задачи плотность кальцита равна 2,7 г/см³, или $2,7 \cdot 10^6\text{ г}/\text{м}^3$. Объём растворившегося кальцита будет равен:

$$V(\text{CaCO}_3) = 3753 / (2,7 \cdot 10^6) = 1,39 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ за } 100 \text{ лет}).$$

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

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

Ответ: уровень известнякового плато может опуститься в результате процесса растворения карбоната кальция за 100 лет на $1,39 \cdot 10^{-3}$ м.

Индивидуальное задание № 1

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

Вариант	Задание 1	
	T ⁰ C	
1	4	
2	10	
3	15	
4	5	
5	12	
6	18	
7	22	
8	17	
9	13	
10	6	

Задание 2. Как изменится pH в водоеме в результате процесса фотосинтеза, если поступление CO₂ отсутствует? Температура водоема 25°C, щелочность воды **a** ммоль/л, начальное значение **pH = б**. В процессе фотосинтеза в каждом литре воды образовалось **m** мг органических соединений условной формулы CH₂O.

Вариант	Задание 2		
	a	б	m
1	1,5	7,0	20
2	1,0	7,8	15
3	1,8	7,5	25
4	1,3	7,2	30
5	1,2	7,5	10
6	1,6	7,0	24
7	1,0	7,6	25

8	1,5	7,5	20
9	2,0	7,8	10
10	1,4	7,7	30

Контрольные задачи

1. Какое значение рН наблюдалось в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей («активных компонентов») лишь диоксид углерода, в эпоху оледенения, если, его содержание в приземном воздухе составляло 200 млн^{-1} ? На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании CO_2 в атмосферном воздухе $0,035\%$ (об.)? Принять температуру воздуха равной 298 K , давление равным $101,3 \text{ кПа}$, парциальное давление паров воды равным $0,031 \text{ атм}$.

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 равна 298 K , давление $101,3 \text{ кПа}$; парциальное давление паров воды принять равным $3,16 \text{ кПа}$. Какой вклад(в %) вносят эти примеси а процесс закисления дождевой воды?

3. Проба природной воды имеет щелочность, равную $1,5 \text{ ммоль/л}$, значение рН этой воды равно 7 , температура 298 K . Оцените концентрацию компонентов карбонатной системы в данной пробе. Каким будет парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этой водой? Какие Значения концентраций компонентов карбонатной системы будут наблюдаться в этой воде, если контакт с воздухом будет нарушен (поступления CO_2 не будет), а в результате протекания фотосинтеза рН станет равным $10,5$? Процессы растворения или осаждения карбонатов в системе не происходили. Принять коэффициенты активности компонентов карбонатной системы равными единице.

4. Какое количество мг/л органического вещества условной формулы $\text{C}_n\text{H}_2\text{O}$ могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? Щелочность воды в исходном растворе составляла $\text{Щ} = 1,5 \text{ ммоль/л}$, $\text{pH} = 7$. В процессе фотосинтеза рН увеличился до значения $10,5$. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре 298 K .