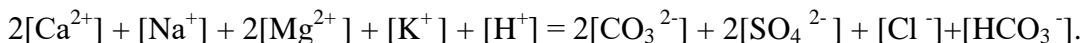


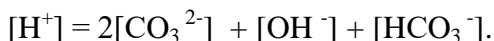
## Практическая работа № 4

### Кислотно – основное равновесие в природных и загрязненных водоемах

Соблюдению электронейтральности растворов в природных поверхностных водах соответствует уравнение:

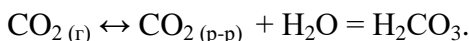


В отсутствие процессов растворения и образования новых фаз ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  не будут оказывать влияния на pH образующихся растворов. Кислотно – основное равновесие будет определяться присутствием ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . 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.

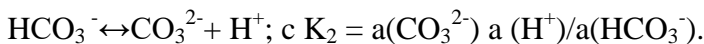
В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



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



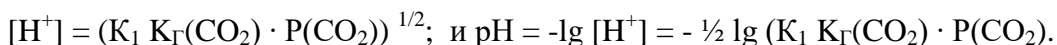
Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат–иона:



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  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и значительные трудности разделения этих двух составляющих при экспериментальном определении их в растворе, под концентрацией  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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:  $K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_2]_{\text{р-р}}$ ;



#### 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:

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

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

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

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

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

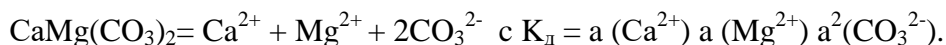
Решая эту систему методом подстановок, получим:

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

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

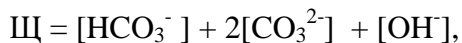
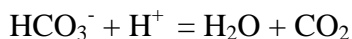
Коэффициенты активности ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в морской воде, вычисленные по константам диссоциации угольной кислоты при различных значениях хлорности.

Ионы	Значение $\gamma$ при хлорности ‰					
	2	6	10	14	18	20
$\text{HCO}_3^-$	0,833	0,647	0,519	0,460	0,428	0,412
$\text{CO}_3^{2-}$	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:

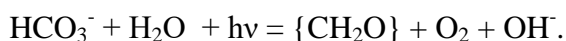
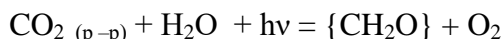


где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

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

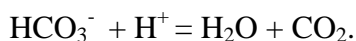
Щелочность же показывает как бы резервную емкость воды, способность нейтрализовать определенное количество ионов водорода.

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:

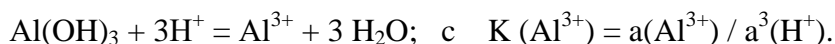


## Процессы закисления поверхностных водоемов

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



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:  $(a_{\text{Al}})_{\text{сум}} = a(\text{Al}^{3+}) + a(\text{Al}(\text{OH})_2^+) + a(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ .

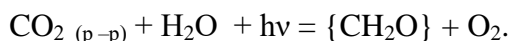
Изменение видового состава водных экологических систем при закислении водоемов во многом связано именно с увеличением содержания ионов  $\text{Al}^{3+}$  в растворе, которые переходя в нерастворимые соединения в организме рыб

(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  $\text{CO}_2$  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:  $\text{pH} = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,6$ .

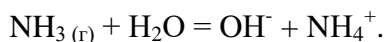
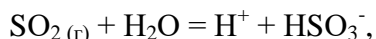
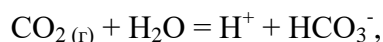
При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе рН атмосферных осадков составит:  $\text{pH}^1 = -\lg (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 7,0 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,5$ .

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

**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 рН<sup>1</sup> =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<sup>-1</sup> диоксида серы и 1 млрд<sup>-1</sup> 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:

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_{1i}\text{K}_{Гi} \text{P}_i)^{1/2}$$

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

где  $\text{K}_{1i}$  и  $\text{K}_1(\text{NH}_4\text{OH})$  - константы диссоциации угольной или сернистой кислоты первой степени и гидроксида аммония соответственно;  $\text{K}_{Гi}$  и  $\text{K}_{Г}(\text{NH}_3)$  – константы Генри для диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно;  $\text{P}_i$  и  $\text{P}(\text{NH}_3)$  – 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:

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

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

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

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

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

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

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<sup>-1</sup>, поэтому для перевода их в объёмные доли необходимо умножить соответствующее значение концентрации на 10<sup>-9</sup>.

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

- 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:

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

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

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

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

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  $\text{H}^+$ , 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  $\text{CO}_2$ ), 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:

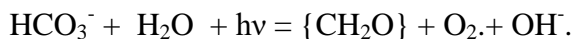
$$[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}, [\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)};$$

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  $\text{Щ} = 1,1 \text{ ммоль/л}$ . 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  $\text{HCO}_3^-$  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  $\text{CH}_2\text{O}$ , молярная масса которых составляет

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

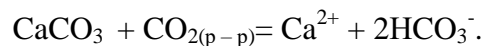
Количество органических соединений, синтезированных в каждом литре воды, составит:

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

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

**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/см<sup>3</sup>. В качестве “активной” примеси в воздухе присутствует только диоксид углерода. Концентрация ионов кальция в воде 0,469 моль/м<sup>3</sup>.

**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/м<sup>3</sup>.

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, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> 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,  $M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100$  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/см<sup>3</sup>, или  $2,7 \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup>. 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 рН следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим **X** % (об.) диоксида углерода, **Y** млрд<sup>-1</sup> диоксида серы и **Z** млрд<sup>-1</sup> 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 <sup>0</sup> 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 рН в водоеме в результате процесса фотосинтеза, если поступление CO<sub>2</sub> отсутствует? Температура водоема 25°C, щелочность воды **a** ммоль/л, начальное значение **рН = б**. В процессе фотосинтеза в каждом литре воды образовалось **m** мг органических соединений условной формулы CH<sub>2</sub>O.

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  $200 \text{ млн}^{-1}$ ? На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании  $\text{CO}_2$  в атмосферном воздухе  $0,035\%$ (об.)? Принять температуру воздуха равной  $298 \text{ K}$ , 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  $298 \text{ K}$ , 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  $298 \text{ K}$ . 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{мг/л}$  органического вещества условной формулы  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$  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  $298 \text{ K}$ .