

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬЗ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ
«ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ»

для студентів денної та заочної форми навчання
спеціальності 101 «Екологія»

Затверджено
на засіданні групи
забезпечення спеціальності
Протокол № 1 від «8» вересня 2020р.

ОДЕСА•2020

Методичні вказівки до практичних занять з навчальної дисципліни «Екологічна хімія» для студентів III року навчання денної та III-IV року навчання заочної форми за спеціальністю 101 «Екологія», рівень вищої освіти бакалавр. / Костік В.В. – Одеса, ОДЕКУ, 2020. 95 с.

ЗМІСТ

ВСТУП

I. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ АТМОСФЕРИ

1. Структура, склад та деякі фізичні властивості атмосфери

Завдання для самостійної роботи студента (СРС)

2. Окислювальні процеси в атмосфері

2.1. Вільні радикали в атмосфері

2.2. Утворення і руйнація озону в атмосфері

2.3. Оксиди азоту і сполуки сірки в тропосфері

Завдання для СРС

II. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ ГІДРОСФЕРИ

1. Структура гідросфери, хімічний склад і класифікація вод

1.1. Середній іонний склад природних вод

1.2. Класифікація по мінералізації природних вод

1.3. Класифікація по переважаючим аніонам і катіонам

Завдання для СРС

2. Процеси при формуванні хімічного складу природних вод

2.1. Розчинення газів в природних водах

2.2. Розчинення твердих речовин в природних водах

2.3. Жорсткість природних вод

Завдання для СРС

3. Рівноважні кислотно-основні процеси в гідросфері

3.1. Карбонатна система і рН природних вод

3.2. Процеси закислення водою. Лужність природних вод

Завдання для СРС

III. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ ЛІТОСФЕРИ

1. Будова літосфери і земної кори та фізичні характеристики ґрунтів

1.1. Класифікація ґрунтів за гранулометричним складом

1.2. Загально фізичні властивості ґрунтів

Завдання для СРС

2. Хімічний склад літосфери, земної кори та ґрунтів

2.1. Поширеність елементів в земній корі і ґрунтах

2.2. Органо-мінеральні сполуки у ґрунтах

Завдання для СРС

3. Кислотно-основні властивості ґрунтів

3.1. Кислотність ґрунтів і ступень насичення ґрунту основами

3.2. Лужність і буферність ґрунту

Завдання для СРС

Приклад варіанту домашнього індивідуального завдання

Приклад варіанту контрольної роботи (ЗМ-П1)

ДОДАТКИ

ЛІТЕРАТУРА

ВСТУП

Методичні вказівки до практичних занять, розроблені відповідно до Робочої програми навчальної дисципліни "Екологічна хімія" за спеціальністю 101 «Екологія» для студентів природоохоронного факультету ОДЕУ, призначені для аудиторної і самостійної роботи студентів III року навчання денної та III-IV року заочної форми навчання.

Актуальні екологічні проблеми сучасності вимагають від професіоналів вміння знаходити компромісні рішення при організації природокористування, віддаючи пріоритет збереженню навколишнього середовища. Матеріали методичних вказівок спрямовані на розвиток у студентів високого рівня екологічного мислення і оволодіння практичними навичками і вмінням проводити розрахунки при дослідженні процесів у геосферах та аналізувати їх стан і властивості. Це дозволить майбутнім фахівцям знаходити раціональні рішення для усунення проблемних екологічних ситуацій, при збереженні оптимальних параметрів середовища проживання людини.

Поточний контроль набуття вмінь та навичок з практичної складової дисципліни здійснюється в аудиторії. Він передбачає перевірку виконання завдань для СРС (по темі попереднього заняття) і підготовку до аудиторної роботи, в ході якої розбираються методичні підходи при вирішенні типових задач і оцінюється ступінь засвоєння студентами теоретичного матеріалу по темі та вміння застосовувати його на практиці. Максимально, при успішному засвоєнні практичної складової дисципліни протягом семестру, студент може отримати 50 балів, які включають: 10 балів – за активну участь в обговоренні теоретичних питань і рішення типових задач під час аудиторних занять; 20 балів – за виконання ДІЗ (п'ять розрахункових завдань), спрямованих на оцінку навичок набутих під час вирішення завдань для СРС; 20 балів – за виконання контрольної роботи (ЗМ-П1), що включає п'ять задач, вміст яких охоплює всі теми практичної частини дисципліни.

Методичні вказівки містять три розділи (по числу геосфер Землі), які поділені на шість тим практичного змістовного модуля – «Розрахунки при дослідженні процесів в геосфері». Питанням за темами передують необхідні теоретичні передумови, наводяться докладні методичні рекомендації вирішення типових задач і дається добірка завдань для СРС – всього понад 100 еколого-хімічних задач.

Наприкінці методичних вказівок наведені приклади варіанту ДІЗ і варіанту контрольної роботи (ЗМ-П1), та Додатки і список літератури, що містять довідкові матеріали, необхідні при вирішенні запропонованих завдань для СРС і ДІЗ, а також можуть бути корисними для осмислення теоретичних положень дисципліни та виконання курсових і дипломних проектів.

I. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ АТМОСФЕРИ

1. Структура, склад та деякі фізичні властивості атмосфери

Структура атмосфери по вертикалі має шарувату будову, в якій в залежності від зміни температури по висоті, виділяють оболонки з характерними властивостями (табл.1). Слід відзначити, що межі окремих оболонок мають вузькі перехідні зони (так звані **паузи** – тропопауза, стратопауза і ін.), які зазвичай суворо не фіксують, тому що їх положення залежить головним чином від зовнішнього фактора – активності сонця і рівня радіації, котра надходить від нього.

Таблиця 1.

Основні оболонки атмосфери

Оболонки атмосфери	Межа над рівнем моря, км		Температура (°C) в оболонці атмосфери		Температурний градієнт (ΔT), °C/км
	нижня	верхня	нижньої	верхньої	
Тропосфера	0	8–18	15	–56	–6,45
Стратосфера	8–18	50–55	–56	–2	+1,38
Мезосфера	50–55	80–85	–2	–90	–2,56
Термосфера	80–85	1000	–90	1200	+3,13

Склад атмосфери зазнавав серйозні зміни в різні геологічні епохи. Вважають, що в даний час склад атмосфери знаходиться в стані динамічної рівноваги, який підтримується в результаті дії живих організмів, геохімічних явищ і господарської діяльності людини. Маса газової оболонки нашої планети складає приблизно млн^{-1} від маси Землі – це становить $5,14 \cdot 10^{15}$ т. Об'ємні концентрації постійних компонентів атмосфери, серед яких виділяють головні гази – **азот, кисень і аргон**, залишаються практично незмінними аж до висоти 100 км. Вміст інших газів і аерозолів (так званих «активних» домішок) істотно змінюється в залежності від сезону, географічного положення, висоти над рівнем моря і антропогенного впливу. До «активних» компонентів атмосфери відносяться: **водяна пара, оксиди вуглецю і азоту, двоокис сірки, метан і озон** (див. Додаток 1) Антропогенний вплив на склад атмосфери позначається, в основному, на змінах концентрацій «активних» газів і аерозолів.

Для вимірювання вмісту домішок в атмосфері крім %(об.) часто застосовують інші одиниці виміру концентрації газоподібних компонентів в суміші. Так, для вираження об'ємної концентрації домішки використовують величину **рпм** – проміле (‰),

$$1 \text{ ‰} = 1/1000 = 0,1\% = 0,001 = 10^{-3},$$

ррм – млн^{-1} (parts pro million – пі-пі-ем)

$$1 \text{ ррм} = 1 / 1000000 = 0,000001 = 1 \cdot 10^{-6} = 0,001 \text{ ‰} = 0,0001\%$$

або **ррб** – млрд^{-1} (parts per billion – пі-пі-бі)

$$1 \text{ ppb} = 0,000001 \text{ ‰} = 0,0000001\% = 10^{-9}.$$

Масові концентрації домішок вказують на масу відповідної домішки в одиниці об'єму газової суміші. Найбільш часто для вираження масових концентрацій «активних» домішок в газовій фазі використовуються такі одиниці, як мг/м^3 або мкг/м^3 . Вміст домішок у повітрі вимірюють і за кількістю молекул відповідних газів в кубічному сантиметрі або кубічному метрі повітря – молек./см^3 або молек./м^3 ; часто слово «молекула» («молек.») опускається і дається спрощений запис: см^{-3} або м^{-3} .

Формули для взаємних перерахунків деяких одиниць виміру концентрацій газів наведені у Додатку2.

Приклад 1. У вересні 2016 земній атмосфері середня концентрація CO_2 , що приведена до температури 273К і тиску 101,3 кПа, становила 400 млн^{-1} . Визначте, якою була в той час концентрація CO_2 в ‰(об.) , см^{-3} , моль/л, мг/м^3 і парціальний тиск CO_2 в Па при середній температурі повітря поблизу поверхні Землі (288К).

Рішення: Виразимо об'ємну частку ω двоокису вуглецю у ‰(об.) :

$$\omega(\text{CO}_2) = C \cdot 10^{-4},$$

де C – концентрація двоокису вуглецю, виражена в млн^{-1} , 10^{-4} – коефіцієнт перекладу млн^{-1} в ‰(об.) .

$$\omega(\text{CO}_2) = 400 \cdot 10^{-4} = 0,04 \text{ ‰(об.)}.$$

Число молекул будь-якого газу в 1см^3 можна отримати, поділивши число молекул в 1 молі будь-якого газу, тобто N_A (число Авогадро), на молярний об'єм цього газу (V_M), виражений в см^3 :

$$N = N_A / V_M.$$

Оскільки молярний об'єм газу залежить від температури і тиску, то його необхідно привести до умов завдання:

$$V_M = V_{M_0} \cdot T P_0 / T_0 P,$$

де V_{M_0} – молярний об'єм газу при нормальних умовах (22,4 л/моль); T_0 , P_0 , T , P – температура і тиск при нормальних (індекс 0) і заданих умовах відповідно.

$$V_M = 22,4 \cdot 288 \cdot 101,3 / (273 \cdot 101,3) = 23,63 \text{ л/моль} = 23,63 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При 288К і нормальному атмосферному тиску загальне число молекул ідеального газу (або суміші ідеальних газів) в 1см^3 складе:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} / (23,63 \cdot 10^3) = 2,55 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Отже, число молекул CO_2 в 1см^3 повітря за умови, що повітря поведеться як любі ідеальні гази, можна визначити, знаючи його об'ємну частку:

$$N(\text{CO}_2) = N \cdot \omega(\text{CO}_2) = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 4,0 \cdot 10^{-4} = 1,02 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Перш ніж перейти до розрахунку молярної і масової концентрацій CO_2 , раціонально визначити його **парціальний тиск** у повітрі. Значення об'ємних концентрацій домішок наводяться зазвичай в перерахунку на сухе повітря; при визначенні парціального тиску в реальних умовах слід

враховувати парціальний тиск парів води (Додаток 3, табл.1), які завжди присутні в атмосферному повітрі. Тому рекомендується користуватися таким рівнянням:

$$p = (P_{\text{повіт.}} - p_{\text{води}}) \cdot C / 100,$$

де p – парціальний тиск домішки, кПа; $P_{\text{повіт.}}$ – атмосферний тиск, кПа; $p_{\text{води}}$ – тиск парів води, кПа (згідно Додатку 3, табл.1 при 15°C дорівнює 1,7 кПа); C – концентрація домішки, %(об.), 100 – коефіцієнт переведення % в частки.

Проведемо розрахунок парціального тиску CO_2 :

$$p = (101,3 - 1,7) \cdot 4,0 \cdot 10^{-2} / 100 = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ кПа} = 39,8 \text{ Па.}$$

Молярну концентрацію C_M (моль/л) CO_2 в повітрі визначимо, користуючись рівнянням стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона):

$$PV = n \cdot RT;$$

$$P = n \cdot RT / V = C_M \cdot RT;$$

$$C_M = P / (RT),$$

де P , V , n , T – тиск, об'єм, кількість і температура ідеального газу відповідно; R – універсальна газова постійна 8,314 Дж/(моль·К).

$$C_M(\text{CO}_2) = 39,8 / (8,314 \cdot 288 \cdot 10^3) = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Масова концентрація CO_2 в кубічному метрі повітря складе:

$$C^*(\text{CO}_2) = C_M(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 10^6 = 1,66 \cdot 10^{-5} \cdot 44 \cdot 10^6 = 730,4 \text{ мг/м}^3.$$

Відповідь: концентрація CO_2 в повітрі у 2016р становила: 0,04%(об.); $1,02 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $730,4 \text{ мг/м}^3$; парціальний тиск CO_2 був рівним 39,8 Па.

Приклад 2. Визначте масу (в кг.) аргону в атмосфері при допущенні, що атмосфера складається тільки з головних компонентів, об'ємні концентрації яких відповідають значенням: $\omega(\text{N}_2) = 78,11 \text{ \% (об.)}$; $\omega(\text{O}_2) = 20,95 \text{ \% (об.)}$; $\omega(\text{Ar}) = 0,943 \text{ \% (об.)}$, а маса атмосфери дорівнює $5,14 \cdot 10^{15} \text{ т}$.

Рішення: Маса речовини є добуток її кількості на молярну масу:

$$m = n \cdot M,$$

тому на першому етапі вирішення завдання необхідно визначити середню молярну масу суміші газів, тобто середню молярну масу повітря $M_{\text{повіт.}}$:

$$M_{\text{повіт.}} = M(\text{N}_2) \cdot \omega(\text{N}_2) + M(\text{O}_2) \cdot \omega(\text{O}_2) + M(\text{Ar}) \cdot \omega(\text{Ar}),$$

де $M(\text{N}_2)$, $M(\text{O}_2)$, $M(\text{Ar})$ – молярна маса азоту, кисню і аргону, відповідно; $\omega(\text{N}_2)$, $\omega(\text{O}_2)$, $\omega(\text{Ar})$ – об'ємні частки відповідних компонентів суміші в повітрі.

$$M_{\text{повіт.}} = 28,00 \cdot 0,7811 + 32,00 \cdot 0,2095 + 39,00 \cdot 0,00943 = 28,94 \text{ г/моль.}$$

Знаючи загальну масу атмосфери $m_{\text{атм}}$ (г) і середню молярну масу повітря і $M_{\text{повіт.}}$ (г/моль), визначимо загальну кількість речовини повітря ($n_{\text{повіт.}}$):

$$n_{\text{повіт.}} = m_{\text{атм.}} / M_{\text{повіт.}}$$

$$n_{\text{повіт.}} = 5,14 \cdot 10^{15} \cdot 10^6 / 28,94 = 1,78 \cdot 10^{20} \text{ моль,}$$

де 10^6 – коефіцієнт переведення тонн в грами.

Оскільки молярні і об'ємні частки газів у суміші рівні між собою. Можна знайти кількість аргону в атмосфері:

$$n(\text{Ar}) = n_{\text{повіт.}} \cdot \omega(\text{Ar}) = 1,78 \cdot 10^{20} \cdot 0,00943 = 1,68 \cdot 10^{18} \text{ моль.}$$

Тепер легко знайти масу аргону в атмосфері:

$$m(\text{Ar}) = n(\text{Ar}) \cdot M(\text{Ar}) = 1,68 \cdot 10^{18} \cdot 39 = 6,55 \cdot 10^{19} \text{ (г)} = 6,55 \cdot 10^{16} \text{ кг.}$$

Відповідь: маса аргону в атмосфері складає $\approx 7 \cdot 10^{16}$ кг.

Вміст газів і парів в повітрі може бути виражений їх парціальним тиском (наприклад, для водяної пари див. Додаток 3, табл.1). В цьому випадку як правило використовуються стандартні одиниці вимірювання тиску – Па або кПа (в системі СІ). Але у літературі зустрічаються і застарілі одиниці виміру тиску – **атмосфера** (атм), **міліметри ртутного стовпа** (мм рт. ст.), **бар** і **торр**. (У Додатку 4 наведені співвідношення між різними одиницями виміру тиску.)

При нормальних умовах ($P = 1$ атм, $T = 273\text{К}$) гази, що входять до складу атмосфери, мало відрізняються за своєю поведінкою від ідеальних газів, тому для реальної атмосфери справедливе рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = n RT.$$

Розподіл тиску в атмосфері за висотою h описується так званою «барометричною формулою»:

$$P_h = P_0 \cdot \exp [-M \cdot g (h - h_0) / RT],$$

де P_h – тиск в шарі атмосфери на висоті h ; P_0 – тиск на рівні моря (тобто при $h = 0 = h_0$), причому $P_0 = 101325$ Па; M – молярна маса газу; g – прискорення вільного падіння, яке дорівнює $9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$.

З барометричної формули слід, що концентрація молекул n убиває з висотою по експоненті:

$$n = n_0 \cdot \exp [-m \cdot g \cdot (h - h_0) / kT],$$

де n_0 – концентрація молекул на нульовому рівні, m – маса молекули газу, $k = R/N_A$ – постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Оскільки верхня межа біосфери знаходиться на висоті 15–20 км, то з достатньою точністю значення величин температури, тиску і густини повітря в залежності від висоти в тропосфері, можна розраховувати за такими формулами:

- температура на висоті (T_h) над рівнем моря становить:

$$T_h = T_0 + \Delta T \cdot h,$$

де T_0 – стандартна температура на рівні моря, яка рівна 288К; ΔT – середнє значення вертикальної компоненти градієнта температури, що в тропосфері дорівнює $-0,0065$ К/м (знак мінус перед градієнтом означає, що температура з висотою падає).

- тиск на висоті (P_h):

$$P_h = P_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta T \cdot h}{T_0} \cdot \frac{g \cdot M}{R \cdot \Delta T} \right)^{-1}$$

де M – молярна маса сухого повітря (0,02896 кг/моль).

- густина повітря (ρ_h) може бути обчислена підстановкою значень температури (T) і тиску (P), відповідних заданій висоті h в формулу:

$$\rho_h = P \cdot M / RT.$$

Приклад 3. Визначте число молекул кисню в 1 см^3 повітря на висоті гори Джомолунгма (8848 м над рівнем моря) і порівняйте його з середнім значенням концентрації кисню (см^{-3}) на рівні моря при нормальному атмосферному тиску?

Рішення: Число молекул будь-якого газу в 1 см^3 можна отримати, поділивши число молекул в 1 молі будь-якого газу, тобто число Авогадро (N_A), на молярний об'єм газу (V_M), який він обіймає цією кількістю газу, виражений в см^3 :

$$N = N_A / V_M.$$

Оскільки молярний об'єм газу залежить від температури і тиску, то його необхідно привести до умов завдання:

$$V_M = V_{M_0} \cdot TP_0 / T_0P,$$

де, V_{M_0} – молярний об'єм газу при нормальних умовах (22,4 л/моль).

$$V_M = 22,4 \cdot 288 \cdot 101,3 / (273 \cdot 101,3) = 23,63 \text{ л/моль} = 2,363 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При 288К і нормальному атмосферному тиску загальне число молекул ідеального газу (або суміші ідеальних газів $N_{\text{сум.}}$) в 1 см^3 складе:

$$N_{\text{сум.}} = 6,02 \cdot 10^{23} / (23,63 \cdot 10^3) = 2,55 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Число молекул кисню в 1 см^3 повітря при нормальному тиску за умови, що повітря і кисень поведуться як ідеальні гази, можна визначити, знаючи його об'ємну частку:

$$N_{\text{O}_2} = N \cdot \omega(\text{O}_2) = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 0,2095 = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Вміст молекул повітря в атмосфері зменшується зі збільшенням висоти над рівнем моря відповідно до рівняння:

$$N_h \text{ повіт.} = N_0 \text{ повіт.} \cdot \exp[-M_{\text{повіт.}} \cdot g \cdot h / (RT_h)],$$

де $N_h \text{ повіт.}$ – концентрація молекул в повітрі на висоті h над рівнем моря, см^{-3} ; $N_0 \text{ повіт.}$ – середня концентрація молекул в повітрі на рівні моря, см^{-3} ; $M_{\text{повіт.}}$ – середня молярна маса повітря (28,96 г/моль = $28,96 \cdot 10^{-3}$ кг/моль); g – прискорення сили тяжіння ($9,8 \text{ м/с}^2$); h – висота над рівнем моря, м; R – універсальна газова постійна ($8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$); T_h – середня температура повітря на висоті h , (К).

Температуру на заданій висоті в тропосфері можна визначити за рівнянням:

$$T_h = T_0 + (\Delta T \cdot h),$$

де T_h і T_0 – температури на заданій висоті h і у поверхні моря, відповідно, у К; ΔT – градієнт T у стандартній тропосфері ($\Delta T = -6,45 \text{ К/км}$).

Середня температура атмосфери наверхівки Джомолунгми складе:

$$T_h = 288 + (-6,45) \cdot 8,848 = 230,9\text{K}.$$

Концентрація молекул повітря на висоті верхівки Джомолунгми складе (рівняння див. вище):

$$N_{h \text{ повіт.}} = 2,55 \cdot 10^{19} \exp [-28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 8848 / (8,314 \cdot 231)] = 6,9 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}.$$

Оскільки співвідношення числа молекул компонентів повітря в одиниці об'єму практично не змінюється в атмосфері до висоти 100 км, можна визначити концентрацію молекул кисню на висоті верхівки Джомолунгми ($N_h(\text{O}_2)$) за рівнянням:

$$N_h(\text{O}_2) = N_{h \text{ возд.}} \cdot \omega(\text{O}_2) = 6,9 \cdot 10^{18} \cdot 0,2095 = 1,45 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}.$$

Відношення часткових концентрацій (X) молекул кисню в повітрі біля поверхні моря ($N_0(\text{O}_2)$) і на верхівці Джомолунгми ($N_h(\text{O}_2)$) складе:

$$X = N_0(\text{O}_2) / N_h(\text{O}_2) = 5,34 \cdot 10^{18} / (1,45 \cdot 10^{18}) = 3,7.$$

Відповідь: концентрація молекул кисню в повітрі на верхівці гори Джомолунгми в 3,7 рази менше, ніж на поверхні Землі.

Атмосферне повітря є сумішшю газів і водяної пари. Кількісно вміст води в повітрі оцінюють величиною відносної вологості повітря (W) – це виражене у відсотках відношення парціального тиску водяної пари ($p_{\text{пари}}$) в даних умовах до тиску насиченої водяної пари ($p_{\text{нас.}}$) при даній температурі:

$$W = (p_{\text{пари}} / p_{\text{нас.}}) \cdot 100\%.$$

За визначенням, відносна вологість насиченої пари складає 100%. При ізобаричному охолодженні повітря, тобто коли:

$$P = n \cdot R \cdot T / V = \text{const}$$

(тут n – число молей повітря, що знаходиться в деякому об'ємі V), парціальний тиск всіх компонентів повітря не змінюються до тих пір, поки не змінюється їх процентний вміст. Дійсно, наприклад, парціальний тиск парів води:

$$p_{\text{пари}} = n_{\text{пари}} \cdot R \cdot T / V = n_{\text{пари}} \cdot P / n = \text{const}$$

до початку утворення роси. Тому водяна пара стане насиченою при такій температурі T (**ізобарична точка роси**), при якій

$$p_{\text{пари}} = p_{\text{нас.}}(T).$$

Але за умовою

$$p_{\text{пара}} = W \cdot p_{\text{нас.}}(T) / 100\%.$$

Таким чином, ізобаричну точку роси T можна знайти, користуючись таблицею залежності тиску насиченої пари від температури (див. Додаток 3, табл.1) і формулою:

$$p_{\text{нас.}}(T) = W \cdot p_{\text{нас.}}(T) / 100\%.$$

Температура, при якій відносна вологість повітря стає рівним 100% в результаті ізохорного охолодження, називають **ізохоричною точкою роси**. При охолодженні до цієї температури, стінки герметично закритої банки з вологим повітрям вкриваються краплинами води – випаде роса.

Приклад 4. Чи випаде літнього дня роса, якщо у полудень температура знизилася з 30°C до 15°C, а відносна вологість повітря становила $W = 40\%$?

Рішення. Скористаємося довідковими даними (див. Додаток 3, табл.1) по вологості повітря. Рівноважний парціальний тиск парів води в повітрі при 30°C

$$p_{\text{нас.}}(30^\circ\text{C}) = 4242,24 \text{ Па} / 101325 \text{ Па} = 0,04187 \text{ Па};$$

при 15°C, згідно аналогічного розрахунку, отримаємо:

$$p_{\text{нас.}}(15^\circ\text{C}) = 0,01685 \text{ Па}.$$

Визначимо тиск парів води в полудень:

$$p_{\text{пари}}(30^\circ\text{C}) = p_{\text{нас.}}(30^\circ\text{C}) \cdot W / 100 = 0,04187 \cdot 40 / 100 = 0,01675 \text{ Па}.$$

Порівняємо отримане значення з рівноважним парціальним тиском водяної пари при 15°C:

$$0,01675 \text{ атм} < 0,01685 \text{ атм},$$

отже, пари води конденсувати не будуть – роса не утвориться.

Відповідь: роса не випаде.

Одним з важливих показників, що характеризують поведінку домішок в атмосфері, є **час перебування домішки в атмосфері**. У разі динамічної рівноваги – рівності швидкостей надходження домішки з усіх можливих джерел і сумарного стікання домішок з резервуару – час перебування домішки і її загальна маса в резервуарі пов'язані рівнянням:

$$v_{\text{джер.}} = v_{\text{стік}} = D / \tau,$$

де $v_{\text{джер.}}$ і $v_{\text{стік}}$ – швидкості надходження від джерела і стіку речовин, відповідно для довільного об'єму атмосфери в цілому або її частини; D – загальна маса домішки, що міститься в довільному резервуарі, атмосфері в цілому або в її частині; τ – час перебування домішки в довільному резервуарі, атмосфері в цілому або в її частині.

Отже, кількість (маса) домішок в атмосфері (D) є функція діяльності всіх можливих джерел ($v_{\text{джер.}}$), стіків ($v_{\text{стік}}$), тобто процесів видалення домішки в ході хімічних реакцій або співосадження. У нерівноважних умовах:

$$dD / d\tau = v_{\text{джер.}} - v_{\text{стік}} \pm v_{\text{пер.}}$$

де $v_{\text{пер.}}$ – швидкість процесів перенесення і розсіювання домішки.

Приклад 5. Кількість метану, що надходить щорічно з поверхні Землі в атмосферу, становить 550 млн.т. Середній вміст метану в шарі атмосфери, на який припадає 90% її маси, становить $1,7 \text{ млн}^{-1}$. Визначте час перебування метану в цьому шарі атмосфери, якщо прийняти, що в інших частинах атмосфери він відсутній.

Рішення: Відомо, що кількість повітря в атмосфері дорівнює $1,7 \cdot 10^{20}$ моль. В шарі повітря, що становить 90% маси атмосфери, буде міститися повітря:

$$n_{\text{повіт.}} \cdot \omega = 1,7 \cdot 10^{20} \cdot 0,9 = 1,53 \cdot 10^{20} \text{ моль.}$$

Кількість метану, що міститься в цьому шарі атмосфери, складе:

$$n(\text{CH}_4) = n_{\text{повіт.}} \cdot \omega(\text{CH}_4),$$

де $\omega(\text{CH}_4)$ – об'ємна частка метану в повітрі, за умовою задачі рівна $1,7 \cdot 10^{-6}$.

$$n(\text{CH}_4) = 1,5 \cdot 10^{20} \cdot 1,7 \cdot 10^{-6} = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ моль.}$$

Маса метану в розглянутому шарі атмосфери складе:

$$m(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4),$$

$$m(\text{CH}_4) = 2,6 \cdot 10^{14} \cdot 16 = 4,16 \cdot 10^{15} \text{ г} = 4,16 \cdot 10^9 \text{ т.}$$

Час перебування метану можна визначити з рівняння:

$$\tau = m(\text{CH}_4) / v(\text{CH}_4),$$

де τ – час перебування речовини в атмосфері, в одиницях часу; $m(\text{CH}_4)$ – маса речовини в атмосфері, в одиницях маси; $v(\text{CH}_4)$ – швидкість надходження або виведення речовини з атмосфери, в одиницях маси на одиницю часу.

Час перебування метану в шарі, що містить 90% маси атмосфери, складе:

$$\tau = 4,16 \cdot 10^9 / (550 \cdot 10^6) = 7,6 \text{ року.}$$

Відповідь: час перебування метану в шарі, що містить 90% маси атмосфери, становить 7,6 року.

Поряд з горизонтальним перенесенням повітря (**адвекцією**) здійснюються переміщення його вгору від земної поверхні. Таке перенесення повітря визначається вже одним тільки фактом наявності температурного градієнту, проте в реальній атмосфері він може не реалізовуватися, оскільки залежить від характеристики, званої **стійкістю атмосфери**, яка проявляється у відсутності в ній значного вертикального руху і перемішування. В цьому випадку забруднюючі речовини, викинуті в атмосферу поблизу земної поверхні, будуть мати тенденцію затримуватися і накопичуватись у ній.

Інтенсивність теплового перемішування визначають порівнюючи температурний градієнт, реально спостережуваний в атмосфері, зі стандартним адіабатичним вертикальним градієнтом:

$$\Gamma_{\text{пот.}} = (dT / dh)_{\text{оточ.}} - (dT / dh)_{\text{станд.адіаб.}} = (dT / dh)_{\text{оточ.}} + \Gamma_{\text{станд.адіаб.}}$$

де $\Gamma_{\text{пот.}}$ – градієнт потенційної температури для різних верств тропосфери; $(dT/dh)_{\text{оточ.}}$ – зміна температури по висоті, що спостерігається в навколишньому середовищі (оточенні).

Значення градієнта потенційної температури характеризує стійкість атмосфери у різних прошарках тропосфери. Так, значення $\Gamma_{\text{пот.}}$ вказують:

- $\Gamma_{\text{пот.}} < 0$ – на зверхадіабатичний характер профілю температури та нестійкі умови в атмосфері;
- $\Gamma_{\text{пот.}} > 0$ – на стійкий стан атмосфери;
- $\Gamma_{\text{пот.}} \approx 0$ – на байдужий стан атмосфери.

Якщо температура підвищується з ростом висоти, то атмосферні умови визначаються інверсією температури. В цьому випадку атмосфера є досить стійкою. Однак, інверсія температури перешкоджає вертикальному переміщенню повітря і сприяє утворенню туману, смогу, хмар, міражів. Інверсія сильно залежить від місцевих особливостей рельєфу. Збільшення температури в інверсійному шарі може коливається від десятих долей градусів до 15–20°C і більше.

Приклад 6. Визначте градієнт потенційної температури і дайте характеристику ступеню стійкості атмосфери в разі, коли температура біля поверхні Землі дорівнює мінус 15°C, на висоті 500 м – мінус 18,2°C, на висоті 1000 м – мінус 15°C, а на висоті 1500 м знижується до –21°C.

Рішення: Визначимо градієнт потенційної температури для різних прошарків тропосфери:

$$\Gamma_{\text{пот.}} = (dT/dh)_{\text{окр.}} + \Gamma = (dT/dh) + \Gamma,$$

У шарі від поверхні Землі до висоти 500 м градієнт потенційної температури складе:

$$\Gamma_{\text{пот.}}^1 = (-18,2 + 15) / (500 - 0) + 6,45 \cdot 10^{-3} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ град/м.}$$

В цьому випадку атмосфера може характеризуватися як слабо стійка, або байдужа ($\Gamma_{\text{пот.}} \approx 0$).

У зоні від 500 до 1000 м маємо:

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

тут атмосфера стійка.

На висотах від 1000 до 1500 м потенційний градієнт температури складе:

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

У цій зоні атмосфера нестійка.

Таким чином, за ступенем стійкості атмосфери можна виділити три різні прошарки. Наявність в тропосфері прошарку зі стійкою атмосферою свідчить про те, що в ній є умови, характерні для зони з підвищеною температурною інверсією.

Відповідь: потенційні градієнти температури на висотах від 0 до 500, від 500 до 1000 і від 1000 до 1500 м складають відповідно $5,0 \cdot 10^{-5}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ і $-5,5 \cdot 10^{-3}$ град/м. В цих зонах стан атмосфери характеризується відповідно, як байдужий, стійкий і нестійкий. В атмосфері спостерігається підвищена температурна інверсія.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ (СРС)

1. У віддалені геологічні епохи середньорічна концентрація двооксиду вуглецю в атмосфері, приведена до нормальних умов, досягала 200 млн⁻¹. Визначте значення парціальний тиск CO₂ у Па і концентрації

CO₂ в %(об.), см⁻³, моль/л, мг/м³ при середній температурі повітря поблизу поверхні Землі (288К).

- Обчисліть часткову концентрацію вуглекислого газу (см⁻³) на заданій висоті: а) гора Говерла (2061 м); б) хмарочос Бурдж-Халіфа (Дубаї, 828 м). Середня концентрація CO₂ дорівнює 0,035 %(об).
- Середня концентрація оксиду азоту(I) в приземному шарі дорівнює 310 млрд⁻¹. Обчисліть часткову концентрацію оксиду азоту(I) (см⁻³) на висоті 10 км і на висоті 20 км над рівнем моря.
- У кожному кубічному сантиметрі повітря присутній 2·10⁶ частинок сферичної форми, середній діаметр яких становить 1 мкм. Щільність частинок дорівнює 4 г/см³. Обчисліть, чи перевищується значення ГДК для повітря робочої зони, яка дорівнює 6 г/см³.
- Різкий специфічний запах озону відчутний навіть при розведенні 1 : 1·10⁵. Визначте значення такої концентрації озону в млн.⁻¹, см⁻³, моль/л, мг/м³. Обчисліть, чи перевищується і якщо так, то у скільки разів значення середньодобової ГДК озону, яка рівне 0,03 мг/м³. У розрахунках прийміть: температура повітря дорівнює 298К; атмосферний тиск – 101325 Па.
- Маса атмосфери оцінюється величиною 5,14·10¹⁵ т. Визначте масу вуглекислого газу в атмосфері в кг при допущенні, що атмосфера складається з N₂, O₂, Ar і CO₂. Об'ємні концентрації головних компонентів атмосфери відповідають значенням, характерним для приземного шару атмосфери. Молярна частка CO₂ дорівнює 350 млн⁻¹.
- Маса атмосфери оцінюється величиною 5,14·10¹⁵ т. Визначте масу метану в атмосфері в грамах при допущенні, що атмосфера складається з N₂, O₂, Ar і CH₄. Об'ємні концентрації головних компонентів атмосфери відповідають значенням, характерним для приземного шару атмосфери. Молярна частка CH₄ дорівнює 1,70 млн⁻¹.
- При роботі двигуна внутрішнього згоряння на холостому ходу в повітря викидається 80 мг чадного газу щохвилини. Визначте концентрацію чадного газу у мг/м³, моль/л, млн.⁻¹ в гаражі площею 15 м² і висотою 2,5 м через 20 хв. з початку роботи двигуна. Яким буде парціальний тиск CO? Температура повітря 20°C, тиск 1 атм.
- При згорянні етилового спирту у лабораторній спиртівці виділяється вуглекислий газ і вода. Обчисліть об'єм вуглекислого газу, який накопичиться в хімічній лабораторії об'ємом 288 м³, якщо на кожному з 18 лабораторних столів згорає під час роботи 2,3 г спирту. Яка буде об'ємна частка вуглекислого газу у приміщенні і чи надасть він вплив на самопочуття студентів, які працюють в лабораторії, враховуючи, що при об'ємній частці вище 4% відбувається подразнення дихальних шляхів, шум у вухах та головний біль.

- Обчисліть молярну і масову концентрацію вуглекислого газу що виділився, а також його парціальний тиск. Тиск повітря у лабораторії 1,1 атм, температура 25°C.
10. Встановлено, що в атмосфері великого міста міститься озону 0,26 %(об.). Скільки молекул озону припадає на кубічний метр такої атмосфери при температурі 25°C і тиску 760 мм рт. ст.? Обчисліть, чи перевищується при цьому і якщо так, то у скільки разів, значення середньодобової ГДК для озону, котра дорівнює 0,03 мг/м³? Атмосферний тиск дорівнює 101,3 кПа, температура 25°C.
 11. У скільки разів кількість молекул кисню в 1 см³ повітря на заданій висоті: а) 5 км; б) 25 км – менше, ніж середнє значення у поверхні Землі (на рівні моря) при нормальному атмосферному тиску і середній температурі повітря поблизу поверхні?
 12. Повітря при атмосферному тиску 750 мм рт. ст. і температурі 30°C насичене водяною парою. Визначіть парціальний тиск повітря, об'ємну і масову частки пара у повітряно-паровій суміші і його відносну масову концентрацію, а також густину повітряно-парової суміші та сухого повітря, вважаючи обидва компонента суміші ідеальними газами.
 13. При аналізі проби повітря отримані наступні дані: вміст СО склав 0,75 мг; швидкість відбору проби – 0,5 л/хв; час аспірації – 12 хв; температура повітря – 19,5°C; атмосферний тиск – 745 мм рт. ст. Розрахуйте ступінь забрудненості повітря, якщо ГДК для СО 20 мг/м³.
 14. У літній полудень при відносній вологості 60%, температура повітря становила 25°C, до вечора вона знизилася до 10°C. Обґрунтуйте розрахунком, чи буде до вечора випадіння роси?
 15. Кількість метану, що надходить щорічно з поверхні Землі в атмосферу, становить 540 млн.т. Середній вміст метану в шарі атмосфери, на який припадає 85 %(мас.), становить 1,5 млн⁻¹. Визначте час перебування метану в цьому шарі атмосфери, якщо прийняти, що в інших частинах атмосфери він відсутній.
 16. Дайте характеристику ступеню стійкості атмосфери в наступних випадках: а) температура приземного шару повітря дорівнює 10°C, а на висоті 300 м становить 7°C; б) на висоті 1 км над Землею температура повітря дорівнює 25°C, а поблизу поверхні становить 15°C.
 17. Визначте кількість кисню, який щорічно надходить в атмосферу Землі. Прийміть, що час перебування кисню в атмосфері становить 5000 років, а весь вклад в масу атмосфери вносять тільки азот, кисень і аргон, об'ємна концентрація яких в усьому об'ємі повітря відповідає значенням, характерним для приземного шару атмосфери.

2. Окислювальні процеси в атмосфері

Велика частина газоподібних домішок в атмосфері знаходиться у відновленій формі або у вигляді оксидів з низьким ступенем окислення (**сірководень, аміак, метан, геміоксид, оксиди азоту і ін.**). У той же час, аналіз атмосферних опадів показує, що повертаються на поверхню планети домішки представлені в основному сполуками з високим ступенем окислення (**сірчана кислота і сульфати, азотна кислота і нітрати, двоокис вуглецю**). Таким чином, тропосфера грає на планеті роль глобального окисного резервуара.

Процеси окислення домішок в тропосфері можуть протікати:

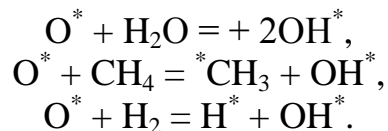
- безпосередньо в газовій фазі;
- в розчині, з попередньої абсорбцією частками атмосферної води;
- на поверхні зважених в повітрі твердих частинок, що здатні адсорбувати домішки.

Знання про механізми і швидкості процесів надходження (емісії з природних і антропогенних джерел та утворення безпосередньо в атмосфері) і видалення (стіку – міграції в інші резервуари, сорбції та осадження на різних поверхнях, трансформації в атмосфері) дозволяють скласти уявлення про значення і роль атмосфери в глобальному колообігу речовини у природі.

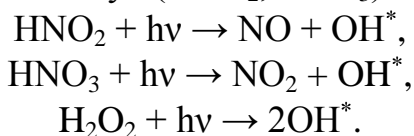
2.1. Вільні радикали у атмосфері

Процеси окислення, що протікають в атмосфері, довгий час пов'язували з присутністю в ній озону (O_3) і пероксиду водню (H_2O_2). Однак, відкриттів середині ХІХст. **вільні радикали** і дослідження їх хімічних властивостей показали, що саме вони відіграють основну роль в процесах окислення у газовій фазі. Оскільки вільні радикали мають неспарені електрони, вони є сильними окислювачами і виявляють характерні хімічні властивості. Так, вони здатні вступати в реакції з іншими вільними радикалами (а також можуть рекомбінувати між собою) і молекулярним киснем. Розглянемо деякі вільні радикали.

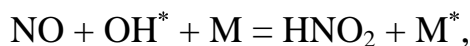
Гідроксидні радикали (OH^*). У тропосфері OH -радикали утворюються, наприклад, при хімічних перетвореннях за участю збудженого атома кисню O^* , який з'являється в атмосфері в результаті фотодисоціації кисню, озону і оксидів азоту. Найбільше значення серед таких процесів мають перетворення за участю молекул води, метану і водню:



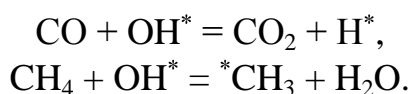
Утворюється OH^* також в результаті реакцій фотохімічного розкладання азотовмісних сполук (HNO_2 , HNO_3) і пероксиду водню:



Як вважають дослідники, основний шлях стіку OH -радикалів здійснюється при їх взаємодії з оксидом азоту, монооксидом вуглецю або метаном:

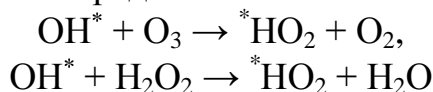


де M – так зване «третє тіло» (зазвичай це молекули N_2 або O_2), присутність якого необхідна для відводу частини енергії, що виділяється у реакції,

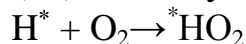


Спостереження показують, що концентрація OH^* в тропосфері залежить від сонячної активності і може становити до $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, а в стратосфері – до $30 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

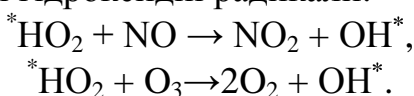
Гідропероксидний радикал ($^*\text{HO}_2$) є чи не найважливішим вільним радикалом в процесах окислення домішок атмосфери. Він утворюється, наприклад, при взаємодії OH -радикала з озоном або пероксидом водню:



або **збудженого атома водню** (H^*) з молекулярним киснем:

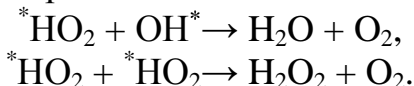


Гідропероксидний радикал, взаємодіючи в атмосфері з оксидом азоту або озоном, також може дати гідроксидні радикали:



Вміст гідропероксидного радикала в тропосфері і нижніх шарах стратосфери приблизно постійний і дорівнює близько 10^8 см^{-3} .

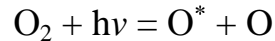
Слід зазначити, що OH^* і $^*\text{HO}_2$ можуть рекомбінувати як між собою, так і з собі подібними, замикаючи при цьому ланцюжок перетворень, що протікає за участю вільних радикалів:



Усі атмосферні, в тому числі і радикальні, процеси пов'язані між собою і залежать від вмісту основних і домішкових компонентів повітря, а також інтенсивності випромінювання Сонця в різних інтервалах довжини хвилі тощо.

Приклад 1. Визначте максимальну довжину хвилі випромінювання, здатного викликати фотодисоціацію молекул кисню. Прийміть, що вся енергія фотона витрачається на процес дисоціації, а енергія зв'язку для одного моль кисню, що дорівнює 498,3 кДж/моль, еквівалентна енергії дисоціації.

Рішення. Відзначимо, що поглинання фотонного випромінювання може призвести до фотодисоціації молекул кисню:



За умовою завдання енергія дисоціації ($E_{\text{дис.}}$) молекули O_2 дорівнює енергії зв'язку енергії фотона ($E_{\text{ф.}}$):

$$E_{\text{дис.}} = E_{\text{зв'яз.}} = E_{\text{ф.}},$$

де $E_{\text{зв'яз.}}$ – енергія зв'язку в одній молекулі кисню.

Енергію зв'язку можна знайти, поділивши значення енергії зв'язку для одного моль O_2 на число молекул в одному молі, тобто на число Авогадро:

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

Енергія фотона пов'язана з довжиною хвилі випромінювання рівнянням Ейнштейна:

$$E_{\text{ф.}} = h \cdot c / \lambda,$$

де h – постійна Планка; c – швидкість світла у вакуумі; λ – довжина хвилі випромінювання.

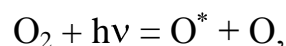
Звідси можна визначити максимальну довжину хвилі випромінювання, здатного викликати дисоціацію молекул кисню:

$$\lambda = h \cdot c / E_{\text{ф.}} = h \cdot c / E_{\text{зв'яз.}}, \\ \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \cdot 2,997 \cdot 10^8 \text{ м/с} / (8,28 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/мол.}) = \\ = 2,398 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 239,8 \text{ нм.}$$

Відповідь: максимальна довжина хвилі випромінювання, здатного викликати дисоціацію молекули кисню, становить ≈ 240 нм.

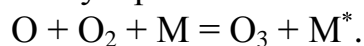
2.2. Утворення і руйнація озону в атмосфері

У 1930р. британський вчений Сідней Чепмен запропонував механізм утворення озону в атмосфері, відповідно до якого озон утворюється в дві стадії: спочатку жорсткий ультрафіолет з довжиною хвилі менше 240 нм. руйнує молекулу кисню:



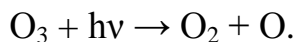
тут O^* – атом кисню в збудженому стані,

потім утворений атом кисню, що знаходиться в основному стані (O), вступають у взаємодію з молекулярним киснем і утворює озон:

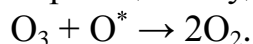


Участь збуджених атомів кисню O^* в цієї реакції не призводить до утворення озону, оскільки молекулу озону не вдається стабілізувати навіть перерозподілом енергії за участю третього тіла М.

Озон може руйнуватись в результаті фотолізу. Так як він менш стійкий, ніж молекулярний кисень, то і УФ випромінювання потрібне з меншою енергією – з довжинами хвиль від 240 до 310 нм:



Також озон може руйнуватися в реакції з збудженим атомом кисню:



Утворений в передостанній реакції атом кисню (в основному стані) знову реагує з молекулою кисню і, таким чином, виникає так званий **цикл Чепмана**.

Озон – надзвичайно хімічно активний і вступає в реакцію з багатьма речовинами, що обумовлює його руйнування в атмосфері. Крім механізму Чепмана, де участь в розпаді озону приймає кисень, відомі ще ряд сімейств реакцій, що ведуть до руйнування озону, наприклад, азотний, водневий і галогеновий каталітичні цикли (табл.2).

Таблиця 2.

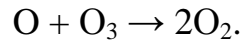
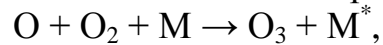
Каталітичні цикли руйнації озону і сімейства реакцій в них

Цикли руйнації O_3	Сімейства реакцій
Азотний	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2,$ $NO_2 + O^* \rightarrow NO + O_2$ $O_3 + O^* \rightarrow 2O_2$
Водневий	$OH^* + O_3 \rightarrow ^*HO_2 + O_2,$ $^*HO_2 + O^* \rightarrow OH^* + O_2$ $O_3 + O^* \rightarrow 2O_2$
Галогеновий (наприклад, хлорний)	$Cl^* + O_3 \rightarrow ClO + O_2,$ $ClO + O^* \rightarrow Cl^* + O_2$ $O_3 + O^* \rightarrow 2O_2$

Характер розподілу озону в атмосфері, пов'язаний з процесами утворення і руйнування озону, залежить від пори року і географічної широти місцевості. Найбільш активно озон утворюється в стратосфері (в шарі від 10 до 50 км). Найбільше озону міститься на висоті біля 25 км, де можна знайти не більше 5 – 10 молекул озону на мільйон молекул повітря.

Приклад 2. Визначте, у скільки разів швидкість зв'язування атомарного кисню в реакції синтезу озону вище, ніж в реакції його руйнування, якщо ці реакції протікають при нормальному атмосферному тиску біля поверхні Землі. Концентрація озону в приземному шарі становить $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Константа швидкості утворення озону ($K_{\text{утв.}}$), якщо «третє тіло» – молекула кисню, дорівнює $6,9 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$. Константа швидкості процесу руйнування озону $K_{\text{руйн.}} = 8,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$.

Рішення: процеси утворення і руйнування озону в реакціях зв'язування атомарного кисню можна записати рівняннями:



Швидкості цих процесів можна знайти, скориставшись законом діючих мас (ЗДМ):

$$V_{\text{утв.}} = K_{\text{утв.}} \cdot [O] \cdot [O_2] \cdot [M],$$

$$V_{\text{руйн.}} = K_{\text{руйн.}} \cdot [O] \cdot [O_3].$$

Виразимо відношення швидкостей реакцій утворення і руйнування озону:

$$V_{\text{утв.}} / V_{\text{руйн.}} = K_{\text{утв.}} \cdot [O] \cdot [O_2] \cdot [M] / K_{\text{руйн.}} \cdot [O] \cdot [O_3],$$

після скорочення, маємо

$$V_{\text{утв.}} / V_{\text{руйн.}} = K_{\text{утв.}} \cdot [O_2] \cdot [M] / K_{\text{руйн.}} \cdot [O_3].$$

За умовою $[M] = [O_2]$, маємо

$$V_{\text{утв.}} / V_{\text{руйн.}} = K_{\text{утв.}} \cdot [O_2]^2 / K_{\text{руйн.}} \cdot [O_3].$$

Таким чином, для вирішення завдання треба визначити вміст молекул кисню в 1 см^3 приземного повітря. Середнє значення температури приземного повітря має відповідати середній температурі нижньої межі тропосфери, тобто 15°C . При нормальному атмосферному тиску кількість молекул кисню складе:

$$N = N_A T_0 P_1 \omega_K / (T_1 P_0 V_m),$$

де T_0 , T_1 , P_0 і P_1 – абсолютна температура і атмосферний тиск стандартні і у випадку завдання, відповідно; ω_K – об'ємна частка кисню в приземному повітрі, рівна 0,2095; V_m – молярний об'єм газу при стандартних умовах, дорівнює $22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$.

Підставивши дані в наведене рівняння, отримаємо:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot 1,0,2095 / (288 \cdot 1 \cdot 22,4 \cdot 10^3) = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Відношення швидкостей реакцій складе:

$$V_{\text{утв.}} / V_{\text{руйн.}} = 6,9 \cdot 10^{-34} \cdot (5,34 \cdot 10^{18})^2 / 8,4 \cdot 10^{-15} \cdot 4 \cdot 10^{11} = 5,85 \cdot 10^6.$$

Відповідь: швидкість зв'язування атомарного кисню в реакції утворення озону в $5,85 \cdot 10^6$ разів більша, ніж в реакції руйнації озону.

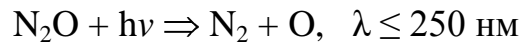
2.3. Оксиди азоту і сполуки сірки в тропосфері

Сполуки азоту в тропосфері представлені в основному оксидами азоту, аміаком та солями амонію, а також азотною кислотою і нітратами. Серед оксидів азоту слід виділити **геміоксид** (N_2O), **монооксид** (NO) і **двооксид азоту** (NO_2). Інші сполуки азоту з киснем (NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) в умовах тропосфери нестійкі і легко розкладаються з утворенням NO і NO_2 . Тому, при розгляді оксидів азоту в атмосфері, їх представляють загальною формулою NO_x , маючи на увазі NO , NO_2 і N_2O .

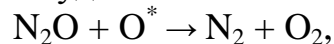
Основні природні джерела оксидів азоту (процеси денітрифікації, окислення NH_3 і азоту при розрядах блискавок), які щорічно постачають в

тропосферу від 21 до 89 млн.т. NO_x в перерахунку на елементний азот. Крім цього в результаті антропогенних викидів, ще близько 20 млн.т. азоту у вигляді оксидів викидається в атмосферу. Як природні, так і антропогенні викиди переважно містять монооксид азоту NO .

Геміоксид (**закис**) азоту, надходить в атмосферу головним чином від процесів денітрифікації. Емісія його становить 100 млн.т./р, час життя у повітрі – 20 років. Загальна кількість закису азоту в атмосфері сьогодні оцінюється величиною 2000 млн.т. Виводиться з атмосфери в основному за рахунок процесів фотодисоціації з утворенням кисню в основному стані:

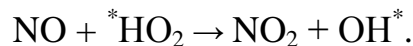


або в результаті взаємодії зі збудженим атомом кисню:

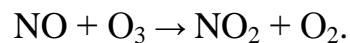


У тропосфері низька концентрація збуджених атомів кисню, тому що сюди практично не доходить випромінювання з довжиною хвилі менше 250 нм. Це обумовлює великий час життя гемі оксиду в тропосфері за який він встигає переміститися в стратосферу.

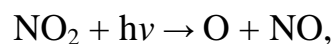
Оксид і двооксид азоту в тропосфері взаємно перетворюються, наприклад, NO в присутності кисню окислюється до NO_2 . У тропосфері NO , взаємодіючи з гідропероксидним радикалом, переходить в двооксид азоту:



Іншим можливим шляхом окислення азоту є взаємодія з атмосферним озonom:



Двооксид азоту в тропосфері в присутності випромінювання з довжиною хвилі менше 398 нм розкладається, утворюючи атомарний кисень і NO :

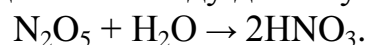


який окислюється, а кисень в основному стані зумовлює появу в тропосфері озону.

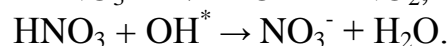
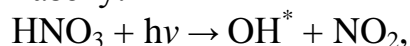
Важливим етапом атмосферного циклу сполук азоту є утворення азотної кислоти. Приблизно 45% HNO_3 в тропосфері утворюється по реакції:



і близько 25% при взаємодії пентаксиду діазоту з атмосферною вологою



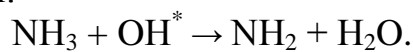
До 30% всієї HNO_3 , що утворюється в атмосфері, є результатом взаємодії триоксиду діазота з органічними радикалами. Частина азотної кислоти розкладається з утворенням NO_2 і N_2O_3 , які знову включаються в атмосферний цикл сполук азоту:



Стік HNO_3 з атмосфери здійснюється з атмосферними опадами у вигляді розчинів самої кислоти і її солей.

Щорічно з природних джерел в атмосферу надходить близько 70 млн.т. NH_3 в перерахунку на азот. Антропогенний внесок у забруднення атмосфери аміаком складає всього близько 4 млн.т. У тропосфері аміачний азот представлений в основному аерозолями, що містять іони амонію. Загальний вміст катіонів NH_4^+ в перерахунку на елементний азот становить приблизно 2 млн.т., що приблизно в два рази перевищує загальний вміст газоподібного аміаку.

З атмосферними опадами і в результаті процесів сухого осадження щорічно близько 70 млн.т. сполук амонію виводиться з атмосфери. Частина аміаку (від 3 до 8 млн.т. на рік) вступає у взаємодію з гідроксидним радикалом:



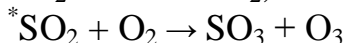
Утворений NH_2 надалі легко окислюється до оксиду азоту.

Основні надходження неорганічних сполук сірки в тропосферу пов'язані з антропогенними джерелами. На їх частку припадає приблизно 65% всіх надходжень неорганічних сполук сірки в атмосферу. Близько 95% з цієї кількості становить двооксид сірки. З природних джерел надходження неорганічних сполук сірки слід виділити хвильову діяльність в океанах, що призводить до утворення аерозолів, які містять сірку у вигляді сульфатів магнію і кальцію. Вони складають 44 млн.т. на рік, що становить приблизно 30% від надходження сірки в атмосферу у вигляді неорганічних сполук.

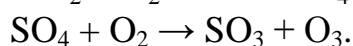
Основними окислювачами сполук сірки в тропосфері є вільні радикали. Сірководень, наприклад, в кілька стадій окислюється до SO_2 , який далі окислюється як в газовій фазі, так і рідкої, після абсорбції його краплями сконденсованої атмосферної вологи.

Незалежно від джерела надходження SO_2 у тропосферу, її окислення в ній можливе за трьома механізмами:

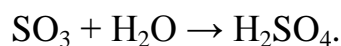
- 1) окислення SO_2 відбувається після утворенням збудженої молекули двооксиду сірки ($^*\text{SO}_2$), яка з молекулярним киснем дає SO_3 :



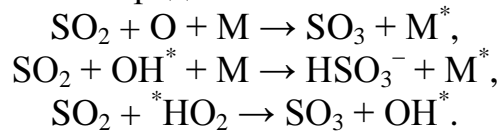
або по реакції з участю «третього тіла»:



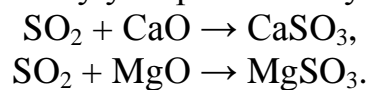
Далі, триоксид сірки реагує з атмосферною вологою, утворюючи сірчану кислоту:



Відомо, що значення константи швидкості процесу фотохімічного перетворення SO_2 становить $10^{-3} \text{ год.}^{-1}$, а квантовий вихід такої реакції змінюється від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$. Реакції окислення сірки прискорюються, якщо в атмосфері присутні оксиди азоту або вуглецю, які приймають участь у якості «третього тіла». В такому випадку можлива взаємодія з атомарним киснем і вільними радикалами:



2) відбувається окислення молекул SO_2 , що адсорбовані на поверхні зважених в атмосфері твердих частинок оксидів металів, при якому утворюються сульфати:

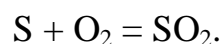


3) окислення SO_2 в тропосфері відбувається після попередньої абсорбції його краплями атмосферної вологи. Тут у якості окислювача часто виступає перекис водню.

Швидкість окислення за третім механізмом значно зростає з підвищенням концентрації водневих іонів (рН). Кінцевим продуктом такого окислення є сірчана кислота, що переходить в сульфати.

Приклад 3. Визначте мольне співвідношення і загальну масу двооксиду сірки та оксиду азоту, що надходять у атмосферу протягом доби з викидами теплової електростанції, що працює на вугіллі. Вміст сірки у вугіллі дорівнює 1,5 % (мас.). У добу на станції спалюється 10 тис.т. вугілля. Концентрація оксиду азоту в газових викидах становить 150 млн^{-1} . Для спалювання вугілля використовується стехіометричне необхідна кількість повітря. При оцінці прийняти, що вугілля складається з вуглецю і містить в якості домішки тільки сірку.

Рішення: Поява двооксиду сірки у викидах газів, що відходять у атмосферу, пов'язана з процесом окислення сполук сірки, присутніх у вихідному паливі:



Кількість сірки, що спалюється на станції в добу, складе:

$$m(\text{S}) = m(\text{вугілля}) \cdot \omega(\text{S}),$$

де $m(\text{S})$ і $m(\text{вугілля})$ – маси сірки і вугілля, що спалюється на станції в добу; $\omega(\text{S})$ – масова частка сірки у вугіллі.

$$m(\text{S}) = 10000 \cdot 0,015 = 150 \text{ т/доб.}$$

Кількість двооксиду сірки, що утворюється в процесі спалювання вугілля, згідно хімічного рівняння, дорівнює кількості сірки, що міститься у вугіллі, тому складе:

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}),$$

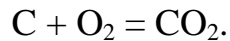
де $M(\text{S})$ – молярна маса сірки, г/моль,

$$n(\text{SO}_2) = 150 \cdot 10^6 / 32 = 4,69 \cdot 10^6 \text{ моль/доб.}$$

Для обчислення кількості оксиду азоту, що утворюється в процесі горіння вугілля, необхідно знайти загальну кількість газів, що містяться у продуктах згорання ($n_{\text{заг.}}$):

$$n_{\text{заг.}} = n(\text{N}_2) + n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2).$$

Процес окислення вуглецю (згорання вугілля) можна представити рівнянням:



Щодоби на станції спалюється 10000 т. вугілля, яке за умовою задачі містить 150 т. сірки і 9850 т. вуглецю. Кількість вуглецю, що спалюється на станції у добу, складе:

$$n(\text{C}) = m(\text{C}) / M(\text{C}),$$

де $M(\text{C})$ – молярна маса вуглецю, г/моль,

$$n(\text{C}) = 9850 \cdot 10^6 / 12 = 8,21 \cdot 10^8 \text{ моль/доб.}$$

Згідно хімічного рівняння, на кожен моль вуглецю утворюється один моль CO_2 і витрачається, як і при окисленні сірки моль кисню з повітря. Тому кількість двоокису вуглецю, що утворився при горінні вугілля, теж складе:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = 8,21 \cdot 10^8 \text{ моль/доб.}$$

Загальна кількість кисню, необхідна для окислення сірки – $n(\text{O}_2)\text{S}$ і вуглецю – $n(\text{O}_2)\text{C}$, що містяться у вугіллі, складе:

$$n(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)\text{S} + n(\text{O}_2)\text{C} = 4,69 \cdot 10^6 + 8,21 \cdot 10^8 \text{ моль/доб.}$$

Оскільки в процесі спалювання вугілля використовується повітря, кисень з якого за умовою завдання буде повністю витрачений на окислення сірки і вуглецю, в газах залишиться лише азот, якщо не брати до уваги інші інертні гази і процес окислення самого азоту. Вміст азоту можна визначити, знаючи середній склад повітря:

$$n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) \cdot \omega(\text{N}_2) / \omega(\text{O}_2),$$

де $\omega(\text{N}_2)$ і $\omega(\text{O}_2)$ – вміст азоту і кисню в повітрі, %(об.) відповідно,

$$n(\text{N}_2) = 8,26 \cdot 10^8 \cdot 78,11 / 20,95 = 3,08 \cdot 10^8 \text{ моль/доб.}$$

Загальна кількість газів, що містяться в відхідних продуктах згорання вугілля, складе:

$$n_{\text{заг.}} = 3,08 \cdot 10^8 + 8,21 \cdot 10^8 + 4,69 \cdot 10^6 = 11,34 \cdot 10^8 \text{ моль/доб.}$$

Кількість оксиду азоту в газах складе:

$$n(\text{NO}) = n_{\text{заг.}} \cdot \omega(\text{NO}),$$

де $\omega(\text{NO})$ – об'ємна частка оксиду азоту в газах, за умовою задачі рівна 159 млн^{-1}

$$n(\text{NO}) = 11,34 \cdot 10^8 \cdot 150 \cdot 10^{-6} = 1,70 \cdot 10^5 \text{ моль/доб.}$$

Мольне співвідношення (ν) двоокису сірки та оксиду азоту в газах складе:

$$\nu = n(\text{SO}_2) / n(\text{NO}) = 4,69 \cdot 10^6 / 1,70 \cdot 10^5 = 27,6 \approx 28.$$

Маси двоокису сірки та оксиду азоту, що надходять в атмосферу в процесі згорання вугілля, можна визначити за рівнянням:

$$m = n \cdot M,$$

де m – маса газу, г, n – вміст у відхідних газах, моль/доб., M – молярна маса відповідного газу, г/моль,

$$m(\text{SO}_2) = 4,69 \cdot 10^6 \cdot 64 = 300 \cdot 10^6 \text{ г/доб.} = 300 \text{ т/доб.},$$

$$m(\text{NO}) = 1,70 \cdot 10^5 \cdot 30 = 51 \cdot 10^5 \text{ г/доб.} = 5,1 \text{ т/доб.}$$

Відповідь: з газами, що відходять від теплової електростанції кожної доби, в атмосферу надходять 300 т. SO_2 і 5,1 т. NO ; мольне співвідношення двооксиду сірки та оксиду азоту складає приблизно 28.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ СРС

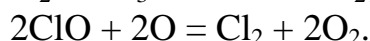
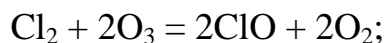
18. Визначте максимальну довжину хвилі випромінювання, здатного викликати дисоціацію молекул азоту. Прийняти, що вся енергія фотона витрачається на процес дисоціації, а енергія зв'язку для одного моль азоту, що дорівнює 940,0 кДж/моль.

19. Визначте концентрацію атомарного кисню на висоті 20 км за умови динамічної рівноваги між процесами його утворення (при фотолізі O_3 і NO_2) і стоку (при утворенні O_3). Концентрація озону і двооксиду азоту становить: $[\text{O}_3] = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$; $[\text{NO}_2] = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Коефіцієнт фотодисоціації озону і двооксиду азоту на висоті 20 км дорівнює: $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $k_2 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Константа швидкості реакції утворення озону в разі, коли третім тілом є молекули азоту, визначається рівнянням:

$$K = 6,2 \cdot 10^{-34} (\text{T}/300)^{-2} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}, \text{ де } T - \text{температура реакції.}$$

20. Як залежить швидкість руйнації озону в хлорному циклі (джерелом атомарного хлору є фреон-11) від інтенсивності потоку сонячного випромінювання в разі, якщо обрив реакційного ланцюга відбувається: а) в результаті рекомбінації атомів хлору, б) при взаємодії з молекулами метану?

21. При запуску космічного корабля ракетні прискорювачі на висотах до 50 км викидають в атмосферу 187 т. хлору. Одна молекула хлору здатна знищити $1 \cdot 10^5$ молекул озону. Взаємодія протікає за реакціями:



Обчисліть скільки тонн озону може знищити такий викид хлору, якщо врахувати, що в реакціях бере участь увесь хлор.

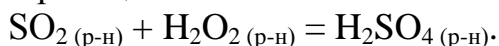
Відповідь: 12643200 т. озону.

22. Визначте період напіввиведення двооксиду азоту з атмосферного повітря по реакції:



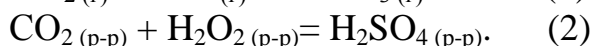
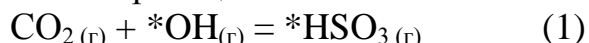
концентрація гідроксидного радикалу – $2,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; константа швидкості реакції – $K = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

23. В умовах підвищеної вологості SO_2 окиснюється зі швидкістю 30 % (мас.) за годину по реакції:



Константа швидкості реакції окислення $K = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Обчисліть концентрацію H_2O_2 у воді за умови, що SO_2 і H_2O_2 реагують у стехіометричному співвідношенні.

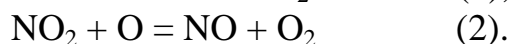
24. Визначте співвідношення швидкостей процесів газофазного і рідкофазного окислення SO_2 за умови, що загальний внесок у ці процеси вносять такі реакції:



Константи швидкостей реакцій рівні: $k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрації домішок в газовій фазі складають: $[\text{OH}] = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; $[\text{SO}_2] = 1 \cdot 10^{-4} \%$ (об.); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-7} \%$ (об.).

Розрахунки провести для атмосферного повітря, що має температуру 25°C і містить вільної води (г/л): а) 0; б) 0,0001; в) 0,01. Вважати, що при розчиненні у воді концентрація SO_2 в газовій фазі не змінюється. Гази – є ідеальними і підлягають закону Генрі. Тиск рівним 1 атм.

25. Яким би було співвідношення концентрацій NO і NO_2 в рівноважній системі на висоті 11 км, якщо їх взаємну трансформацію можна було б обмежити наступними рівняннями:



Константи швидкості реакції: $K_1 = 8 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, при M – молекули кисню; $K_2 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

26. Константа рівноваги реакції утворення оксиду азоту з азоту і кисню при 800 К дорівнює $3 \cdot 10^{-11}$. Якого рівноважного значення може досягти концентрація NO в суміші, якщо вихідна суміш – повітря?

27. Космічний корабель викидає в атмосферу 7 тонн оксидів азоту. Одна молекула оксиду азоту знищує 10 молекул озону. Взаємодія йде за реакціями:



Обчисліть, скільки тонн озону знищить такий викид оксидів азоту. Відповідь: 111,84 т. озону.

28. Порівняйте швидкості виведення з атмосфери молекул метану при їх взаємодії з гідроксидним радикалом на висотах 5 і 35 км. Концентрація метану змінюється від 2 млн^{-1} на висоті 5 км до $0,6 \text{ млн}^{-1}$ на висоті 35 км. Енергія активації та предекспоненційний множник константи швидкості реакції взаємодії метану з OH -радикалом дорівнює 14,1 кДж/моль і $2,3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, відповідно.

Концентрація гідроксидних радикалів відповідає середнім для цих висот значенням: $[\cdot\text{OH}]_5 = 8,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ і $[\cdot\text{OH}]_{35} = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$.

29. Яка максимальна кількість молекул озону може утворитися в кожному сантиметрі кубічному приземного повітря при повному окисненні метану в присутності оксидів азоту, якщо концентрація метану зменшилася з 20 млн.^{-1} до $1,6 \text{ млн.}^{-1}$. Тиск рівен $101,3 \text{ кПа}$, температура повітря – 288 К .
30. З проби повітря об'ємом 12 л був видалений двоокис сірки. Об'єм проби зменшився до 11 л . Визначте концентрацію SO_2 і висловіть її у $\%$ (об.), см^{-3} і млн.^{-1} . Тиск повітря $101,3 \text{ кПа}$, температура 25°C .
31. Відомо, що монооксид азоту може виводитися з атмосфери при взаємодії з молекулами кисню і озону. Визначте час напіввиведення NO з приземного шару атмосферного повітря та який з цих процесів вносить основний вклад в окислення NO . У розрахунках прийняти: вміст молекул NO в повітрі в середньому складає $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$; концентрація озону дорівнює 15 ppb ; константи швидкостей реакцій окиснення монооксиду азоту киснем і озоном рівні відповідно: $K_{\text{O}_2} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ і $K_{\text{O}_3} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; температура повітря 15°C ; тиск – $101,3 \text{ кПа}$.
32. Визначте кількість оксиду азоту, яка може виділитися в атмосферу з океанічної поверхні (площею $361,1 \cdot 10^6 \text{ км}^2$) в результаті протікання фотохімічного розкладання іонів NO_3^- ? Концентрація іонів NO_3^- в верхньому десятиметровому шарі океану дорівнює 2 мкмоль . В середньому за добу розкладається 10% іонів NO_3^- . Оцініть внесок цього процесу в забруднення атмосфери оксидами азоту, якщо відомо, що природні надходження NO_x складають в рік 18 млн. т. , а антропогенні викиди – 19 млн. т. в перерахунку на азот. У розрахунках прийняти концентрацію NO_3^- в верхньому шарі океану постійною.
33. Для визначення разової концентрації NO_2 досліджуване повітря протягують зі швидкістю $0,3 \text{ л/хв.}$ протягом 35 хв. через 5 мл поглинального розчину. Вміст двооксиду азоту у пробі склав $1,5 \text{ мкг}$. Розрахуйте концентрацію двооксиду азоту в досліджуваному повітрі, якщо відбір проби проводився при 15°C і тиску 100 кПа .
34. Визначте час перебування аміаку в тропосфері, якщо його концентрація приймається рівною $0,005 \text{ мг/м}^3$, а інтенсивність надходження оцінюється в 74 млн. т/рік в перерахунку на елементарний азот.
35. Яка максимальна кількість молекул озону може утворитися в кожному сантиметрі кубічному приземного повітря при повному окисненні метану в присутності оксидів азоту, якщо концентрація метану зменшилася з 15 млн.^{-1} до одного млн.^{-1} . Тиск рівен 101325 Па , температура повітря – 15°C .

II. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ ГІДРОСФЕРИ

Гідросфера – водна оболонка Землі, яку прийнято ділити на **Світовий океан, континентальні поверхневі і підземні води**. Природні води в основній частині своєї є нерівноважними відкритими системами, однак для опису процесів, що протікають в них, часто використовують закони рівноважної термодинаміки.

1. Структура гідросфери, хімічний склад і класифікація природних вод

Гідросфера має об'єм $1,46 \cdot 10^9$ км³ (табл.1) і масу $1,46 \cdot 10^{21}$ кг, що становить близько 1/4000 від маси Землі.

Таблиця 1.

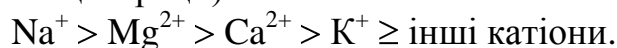
Структура і об'єм гідросфери

Частини гідросфери	Об'єм, км ³	Частка
Світовий океан	$1,37 \cdot 10^9$	0,9396
Підземні води	$6,40 \cdot 10^7$	$4,38 \cdot 10^{-2}$
Льодовики	$2,40 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^{-2}$
Озера і водосховища	$2,80 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
Грунтові води	$8,50 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Атмосферний пар	$1,40 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Річки	$1,00 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^{-6}$

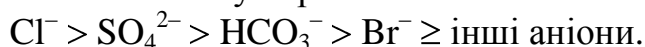
1.1. Середній іонний склад природних вод

Оскільки основна кількість води на Землі міститься в Світовому океані (табл.1), то середній хімічний склад природних вод – розчинів – близький до хімічного складу океанічної води (Додаток 5).

В океанічній воді виявлені практично всі відомі хімічні елементи, але вміст їх дуже різний. На вісім елементів припадає 99,78% маси води Світового океану: **кисень** – 85,7%, **водень** – 10,8%, **хлор** – 1,93%, **натрій** – 1,03%, **магній** – 0,13%, **сірка** – 0,09%, **кальцій** – 0,04%, **калій** – 0,039%. Всі інші елементи в сумі складають менше 1% від маси гідросфери. Серед катіонів, присутніх в воді Світового океану (Додаток 5), переважаючими (в порядку убутання концентрації) є:



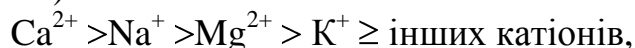
З аніонів у воді Світового океану переважають:



У воді відкритого океану незалежно від абсолютної концентрації кількісні співвідношення між головними компонентами основного сольового складу завжди постійні (**закон Дітмара**). Це дозволяє експериментально

визначивши концентрацію лише одного «реперного» компонента розрахувати вміст інших іонів. В якості «реперного» компонента зазвичай беруть показник **хлорності** води, величину якої досить легко визначить у морській воді. Під хлорністю води мають на увазі число грам-іонів хлору, яке еквівалентне сумі іонів галогенів, осаджених нітратом срібла з 1 кг води. Хлорність часто наводять в одиницях **проміле** (‰) – тисячна частка, наприклад, кількість грамів у кілограмі розчину (або мг в г).

У прісних водах континентів (річках, озерах) серед катіонів найбільш поширені (Додаток 5):



а серед аніонів –



Для середнього складу дощової води переважаючим катіоном є Na^+ , а аніоном – SO_4^{2-} (Додаток 5).

Зауважте, що для річкової і дощової води не тільки кількість розчинених солей, але і співвідношення між головними катіонами і аніонами змінюється в широких межах в залежності від територіальних особливостей місцевості.

Для характеристики вмісту в природних водах макрокомпонентів і домішок використовуються одиниці масової концентрації: г/л, мг/л, мкг/л, рт (проміле, ‰) – тисячні частки, ррт (пі-пі-ем) – мільйонні частки (млн.^{-1}), ррб (пі-пі-бі) – мільярдна частка (млрд.^{-1}), а також одиниці молярної і еквівалентної концентрації (моль/л, моль-екв./л, ммоль-екв./л (або мекв./л), %-екв.). Значення вмісту компонентів розчинів у відповідних одиницях пов'язані співвідношеннями, наприклад:

$$C_i(\text{‰}) = C_i'(\text{млн.}^{-1}) \cdot 10^{-3},$$

$$C_i''(\text{моль/л}) = C_i(\text{‰}) \cdot \rho(\text{кг/л}) \cdot 1000 / M_i(\text{г/моль}),$$

$$C_i''(\text{мекв/л}) = C_i(\text{моль/л}) / f_i, \quad (\text{де } f_i \text{ фактор еквівалентності}).$$

Концентрація (%-екв.) являє собою відношення кількості (мекв.) даного компонента до загальної кількості (мекв.) іонів даного знака в одиниці об'єму розчину.

Основні способи вираження концентрації розчинів і формули для їх розрахунку, наведені у Додатку 6. Формули для перерахунку розмірностей деяких видів концентрацій розчинів можна знайти у Додатку 7.

Приклад 1. Перерахуйте вміст головних катіонів та головних аніонів морської води з млн.^{-1} (Додаток 5) в проміле (‰) і мілімоль на літр (ммоль/л). Густина морської води прийняти рівною 1 кг/л.

Рішення: Концентрація, виражена в **проміле**, характеризує кількість грамів речовини в 1 кг розчину. Для переведення концентрації головних

іонів, наведених в Додатку 5 в млн^{-1} , в проміле необхідно лише зменшити вихідну концентрацію в тисячу разів:

$$C_i(\text{‰}) = C_i(\text{млн}^{-1}) / 1000.$$

Наприклад, концентрація катіонів натрію складе:

$$C_{\text{Na}^+}(\text{‰}) = 10560(\text{млн}^{-1}) \cdot 10^{-3} = 10,56\text{‰Na}^+$$

Для вираження концентрації головних компонентів морської води в мілімоль на літр слід значення концентрації відповідного компонента, що виражена в проміле, розділити на молярну масу компоненті помножити на густину води, виражену в кг на літр розчину, і на 1000 (для переводу молей в мілімолі):

$$C_i(\text{ммоль/л}) = [C_i(\text{‰})/M(\text{г/моль})] \cdot \rho(\text{кг/л}) \cdot 1000.$$

$$C_{\text{Na}^+}(\text{ммоль/л}) = [10,56(\text{‰}) / 23(\text{г/моль})] \cdot 1(\text{кг/л}) \cdot 1000 = 459,13 \text{ ммоль/лNa}^+.$$

Відповідь: вміст головних катіонів та головних аніонів морської води в ‰ і ммоль/л, розраховані аналогічно наведеним прикладам, зведені у таблицю:

Компоненти	Вміст в морській воді		
	млн^{-1}	‰	ммоль/л
Катіони:			
Na^+	10560	10,56	459,1
Mg^{2+}	1270	1,27	52,3
Ca^{2+}	400	0,40	10,0
K^+	380	0,38	9,7
Аніони:			
Cl^-	18980	18,98	534,6
SO_4^{2-}	2650	2,65	27,6
HCO_3^-	140	0,14	2,3

Представляти результати хімічного складу природних вод прийнято у вигляді таблиці (як у відповіді до попереднього прикладу) або у виді формули, яка являє собою дріб: у чисельнику її, в порядку зменшення концентрації вказують хімічні формули всіх аніонів, в знаменнику – всіх катіонів. Після хімічної формули іона цифрами записують його концентрацію, виражену в відсотках-еквіваленту (%–екв.). У формулу вносять лише ті катіони і аніони, вміст яких в воді перевищує 1%–екв. Зліва перед дробом у вигляді хімічної формули і числа, що характеризує концентрацію в мг/л, записують вміст у воді розчинних домішок, а потім мікроелементів, якщо вони представляють геохімічний інтерес. Далі вказують округлену величину загальної мінералізації води (Мін.), виражену в г/л і поділену на суму мекв. аніонів в розчині. Праворуч від формули прийнято записувати показники, що характеризують рН і окислювально-відновний потенціал води (E_h у мВ), якщо вони відомі.

Приклад 2. Складіть формулу середнього складу морської води (Додаток 5), що містить 950 мг/л розчиненого двоокису вуглецю.

Рішення. Для вирішення завдання необхідно визначити концентрації у %-екв. відповідних домішок у воді і записати склад відповідно до прийнятих правил у вигляді дробу.

Оскільки %-екв. визначає частку (у %) концентрації відповідної домішки, вираженої в мекв./л або в мекв./л, від загальної суми концентрацій в моль-екв./л або мекв./л аніонів чи катіонів, присутніх в цьому розчині, то перш за все необхідно виразити концентрації аніонів і катіонів, наприклад, в мекв./л і підсумувати їх.

Для переведення концентрації в мекв./л розділимо значення концентрації компонентів, виражені в ммоль/л (див. табл. у Прикладі 1), на відповідний фактор еквівалентності (f):

$$C_i(\text{мекв./л}) = C_i(\text{ммоль/л}) / f,$$

де f – фактор еквівалентності, який дорівнює 1/2 для двозарядних аніонів та катіонів і 1 для однозарядних іонів, тобто $f = 1/\text{заряд іону}$.

Далі визначимо сумарні концентрації аніонів і катіонів в мекв./л і процентний вміст концентрації кожного іона (% екв) від відповідної суми:

$$C_i(\text{\%-екв.}) = C_i(\text{мекв./л}) \cdot 100 / C_{\Sigma}(\text{мекв./л}).$$

Значення мінералізації води зазвичай приймають рівним сумі концентрацій домішок, виражених в г/л. Для визначення концентрації домішок в г/л слід помножити відповідне значення, виражене в ммоль/л, на молярну масу іона і розділити на 1000:

$$C_{Ca^{2+}}(\text{г/л}) = C_i(\text{ммоль/л}) \cdot M_{Ca^{2+}} / 1000,$$

Величина мінералізації води в нашому випадку при округленні до цілого грама дорівнює:

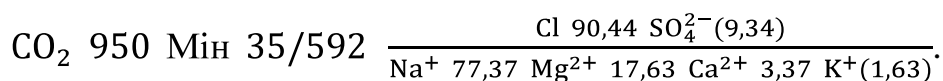
$$M_{\text{мор.в.}} = 13,80 + 21,77 = 35,57 = 35.$$

Результати розрахунків, як і в попередньому прикладі, занесемо в таблицю, це додасть зручності і наочності при складанні формули середнього складу морської води.

Компоненти	Вміст в морській воді			
	ммоль/л	мекв./л	%-екв.	г/л
Катіони:				
Na ⁺	459,1	459,1	77,37	10,60
Mg ²⁺	52,3	104,6	17,63	2,50
Ca ²⁺	10,0	20,0	3,37	0,40
K ⁺	9,7	9,7	1,63	0,39
Сума катіонів	–	593,4	100	13,80
Аніони:				
Cl ⁻	534,6	534,6	90,44	18,98
SO ₄ ²⁻	27,6	55,2	9,34	2,65
HCO ₃ ⁻	2,3	2,3	0,39	0,14
Сума аніонів	–	592,1	100	21,77

Склад морської води у вигляді формули представимо як дріб, у чисельнику якої в порядку зменшення концентрації запишімо хімічні символи всіх аніонів, крім HCO_3^- (вміст цього аніону менше 1%-екв), а в знаменнику – всіх катіонів, представлених в таблиці, оскільки їх вміст перевищує 1%-екв. Поруч з хімічним символом іона в дужках запишімо його концентрацію, виражену у %-екв. Зліва перед дробом у вигляді хімічної формули і числа, що характеризує концентрацію в мг/л, запишімо вміст у воді двоокису вуглецю (див. умову задачі) та округлену величину загальної мінералізації води (Мін), виражену в г/л і поділену на суму ммоль-екв аніонів в розчині.

Відповідь: середній склад морської води, в якій вміст розчиненого двоокису вуглецю (домішки) становить 950 мг/л, відповідає наступної формули:



1.2. Класифікація природних вод по мінералізації

Класифікують природні води зазвичай за вмістом в них загальної кількості розчинених неорганічних і частково розчинених органічних речовин. Загальна кількість розчинених речовин – **мінералізація води** – прийнято визначати за масою сухого залишку, попередньо відфільтрованої і випареної проби води, після висушування її до постійної маси при температурі 105°C.

В.К. Хільчевський (2003) розробив класифікацію природних вод за мінералізацією, в якій в значній мірі враховані сучасні практичні і екологічні вимоги до якості природних вод, їх використання та охорони, а також застосовані результати вивчення хімічного складу природних вод України (табл.3).

Таблиця 3.

Класифікація природних вод за мінералізацією по В.К. Хільчевському

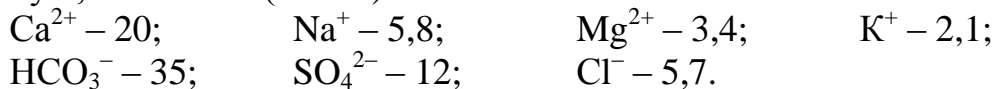
Мінералізація, г/дм ³	Найменування природних вод
менше 0,1	дуже прісні
0,1 – 0,6	помірно прісні
0,6 – 1,0	прісні з підвищеною мінералізацією
1,0 – 3,0	слабкосолоні
3,0 – 15,0	середьосолоні
10,0 – 35,0	з підвищеною солоністю
35,0 – 50,0	солоні
понад 50,0	розсоли

Ця класифікація природних вод поділяє їх по мінералізації тільки із загальних міркувань і не враховує особливостей вмісту у воді окремих іонів і газів.

Приклад 3. До якої категорії води по класифікації Хільчевського за мінералізацією слід віднести природні води, склад яких відповідає середньому складу річкової води? При оцінці прийняти:

- а) інші домішки у воді відсутні;
- б) густина річкової води дорівнює 1000 г/л;
- в) при експериментальному визначенні мінералізації все гідрокарбонат-іони перейдуть в карбонат-іони, а всі інші іони утворять безводні солі, стійкі при 105°C.

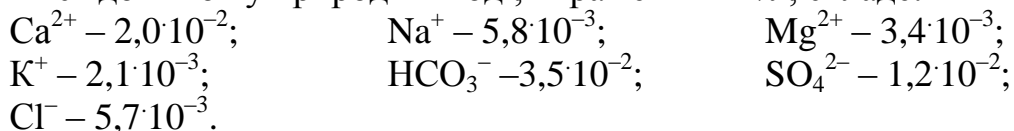
Рішення. За умовою завдання склад природної води відповідає середньому складу води у річках. Вміст компонентів в цій воді, як видно з Додатку 5, становить (млн.⁻¹):



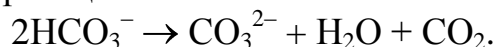
Оскільки мінералізація природних вод визначається в г/л, то необхідно концентрації аніонів і катіонів перерахувати в ці одиниці. Густина води за умовою задачі дорівнює 1000 г/л, тому концентрації домішок (що виражені в млн.⁻¹) можна вважати чисельно рівними у мг/л, і, щоб отримати вміст домішок в г/л, досить помножити значення їх вмісту у млн.⁻¹ на 10⁻³:

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

Тоді, вміст домішок у природній воді, виражений в г/л, складе:



За умовою завдання при визначенні мінералізації іони HCO_3^- повністю перейдуть в іони CO_3^{2-} . Розкладання гідрокарбонат-іона може бути надане наступним рівнянням реакції:



Утворені в цьому процесі молекули води і двоокис вуглецю не вносять вкладу в мінералізацію, оскільки при 105°C перейдуть в газову фазу, і концентрацію іонів CO_3^{2-} можна визначити за рівнянням:

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

де $[\text{CO}_3^{2-}]$ і $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрації карбонат- і гідрокарбонат-іонів (г/л) відповідно; $M_{\text{CO}_3^{2-}}$ і $M_{\text{HCO}_3^-}$ – молярні маси карбонат- і гідрокарбонат-іонів (г/моль) відповідно. Отже маємо:

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

Оскільки за умовою задачі все іони, крім HCO_3^- , утворюють безводні солі, стійкі при 105°C, а гідрокарбонат-іони переходять в іони CO_3^{2-} і також утворюють солі, то значення мінералізації можна визначити за сумою концентрацій іонів CO_3^{2-} та інших іонів, присутніх у річковій воді:

$$\begin{aligned} \text{Мін}_{\text{річк.в.}} &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]; \\ \text{Мін}_{\text{річк.в.}} &= 1,7 \cdot 10^{-2} + 2,0 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-3} + 3,4 \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-3} + \\ &+ 1,2 \cdot 10^{-2} + 5,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-2} (\text{г/л}). \end{aligned}$$

Отже, отримане значення мінералізації річкової води ($\text{Мін}_{\text{річк.в.}}$) менш 0,1 г/л і відповідає складу дуже прісних природних вод (табл.3).

Відповідь: вода, що відповідає середньому складу річкової води, відноситься по Хільчевському до категорії **дуже прісних**.

1.3. Класифікація по переважаючим аніонам і катіонам

Радянський гідрохімік А.А. Алекін розробив більш інформативну класифікацію природних вод, яка поєднує принцип поділу їх по переважаючим аніонам і катіонам з розподілом за співвідношенням між іонами (див. схема 1). Тут все природні іони діляться за переважаючим аніоном (по еквівалентам) на 3 класи природних вод: **гідрокарбонатні і карбонатні** ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), **сульфатні** (SO_4^{2-}) і **хлоридні** (Cl^-). Кожен клас по переважному катіону підрозділяється на 3 групи: **кальцієву, магнієву і натрієву**. У свою чергу кожна група поділяється на 4 типи вод, що визначаються співвідношенням (в мг-екв.) між іонами.

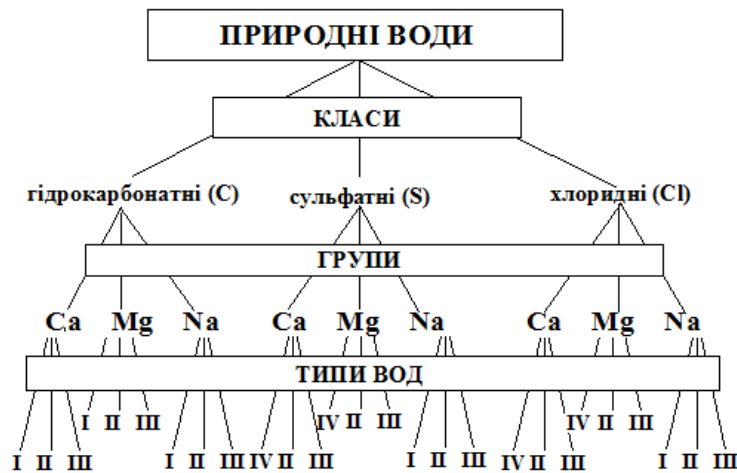
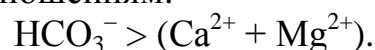


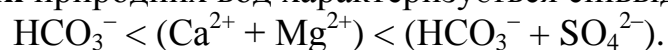
Схема 1. Класифікація природних вод О.А. Алекіна

Води **першого типу** найчастіше мало мінералізовані і характеризуються співвідношенням:



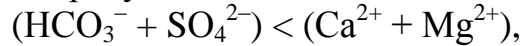
Вони утворюються при значній участі вивержених порід, що містять великі кількості Na^+ і K^+ — в результаті чого у воді з'являються іони Na^+ і HCO_3^- .

Другий тип природних вод характеризується співвідношенням:



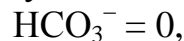
Вони утворюються будучи переважно змішаними водами при контакті з різними осадовими породами і продуктами вивітрювання корінних порід. До цього типу належить більшість річок, озер і підземних вод з малою та помірною мінералізацією.

Третій тип характеризується співвідношенням



або, що те ж саме, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Генетично ці води є змішаними і такими що були піддані значним змінам через обмін катіонами, зазвичай Na^+ з розчину на Ca^{2+} або Mg^{2+} з ґрунтів і порід. До такого типу належать води океану, морів, лиманів і багатьох сильно мінералізованих підземних вод.

Четвертий тип характеризується співвідношенням



тобто води цього типу кислі. Тому такі природні води знаходяться тільки в сульфатному та хлоридному класах, в групах Ca і Mg.

Для характеристики води за класифікацією Алекіна використовують символи. Клас позначається символом, виведеним з назви відповідного аніону (C, S, Cl), а група – своїм хімічним символом, який пишеться у вигляді ступеня до символу класу. Належність до типу позначається римською цифрою внизу символу класу. Наприклад, $\text{C}_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$ – такий запис інформує, що природна вода відноситься до *гідрокарбонатного класу, групи кальцію другого типу*.

Приклад 4. Охарактеризуйте морську воду середнього складу (Додаток 5) відповідно до класифікації, запропонованої О.А. Алекіним.

Рішення. Переважним аніоном в морській воді є аніон хлору, оскільки його концентрація, виражена у мекв./л, набагато перевершує концентрації інших аніонів (див. Приклад 2). Тому морські води слід віднести до класу **хлоридних вод**.

Переважним катіоном в морській воді є катіон натрію, як визначено у Прикладі 2, тому ці води слід віднести до групи **натрієвих вод**, що поділяються на 3 типи.

Для визначення типу води підсумуємо концентрації катіонів кальцію і магнію в морській воді, виражені в мекв./л, і порівняємо отриману суму з концентрацією гідрокарбонат-іона. Для розрахунку використаємо результати отримані у Прикладі 2:

$$(\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{C}_{\text{Mg}^{2+}}) = 20,0 + 104,6 = 124,6 \text{ мекв./л} > \text{C}_{\text{HCO}_3^-} = 2,3 \text{ мекв./л.}$$

Отже, морська вода не відноситься до I типу вод.

Порівняємо сумарну концентрацію аніонів HCO_3^- і SO_4^{2-} з сумарною концентрацією катіонів кальцію і магнію в морській воді:

$$(\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + \text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}) = 2,3 + 55,2 = 57,5 \text{ мекв./л} < (\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{C}_{\text{Mg}^{2+}}) = 124,6 \text{ мекв./л.}$$

Отже, морська вода не відноситься і до II типу вод.

Нарешті, порівняємо концентрації іонів хлору і натрію, виражені в мекв./л: $C_{Cl^-} = 534,6 \text{ мекв./л} > C_{Na^+} = 459,1 \text{ мекв./л}$.

Отже, морську воду слід віднести до третього типу вод.

Відповідь: за класифікацією О.А. Алекіна морська вода відноситься до класу *хлоридних вод натрієвої групи третього типу*, тобто Cl^{Na}_{III} .

Завдання для СРС

36. Виразіть вміст головних катіонів та головних аніонів для середнього складу *річкової води* у проміле, мілімоль на літр і грам на літр. Для розрахунків використати дані з Додатку 5.
37. Виразіть вміст головних катіонів та головних аніонів для середнього складу *дощової води* (Додаток 5) в проміле, мілімоль на літр і грам на літр.
38. Виразіть вміст аніонів та головних катіонів для середнього складу *морської води* (Додаток 5) в проміле, мілімоль на літр і грам на літр.
39. Представте у вигляді формули середній склад річкової води (Додаток 5), в якій концентрація розчиненого двоокису вуглецю становить 2000 мг/л.
40. Представте у вигляді формули середній склад річкової води (Додаток 5), в якій концентрація розчиненого двоокису вуглецю становить 1500 мг/л.
41. Представте у вигляді формули середній склад дощової води (Додаток 5), в якій концентрація розчиненого двоокису вуглецю становить 1000 мг/л.
42. Скільки грамів кухарської солі (NaCl) містить в 1 кг морської води, відібраної в одній із заток Чорного моря, якщо її хлорність дорівнює 20 ‰? У розрахунках використовуйте дані Додатку 5.
43. До якого класу вод по мінералізації (за Хільчевським) слід віднести природні води, склад яких відповідає середньому складу морської води (Додаток 5). При оцінці прийняти:
 - а) домішки у воді відсутні;
 - б) щільність води дорівнює 1000 г/л;
 - в) при експериментальному визначенні мінералізації все іони гідрокарбонату перейдуть в карбонат-іони, а решта іонів повністю переходить в безводні солі, стійкі при 105°C.
44. До якого класу вод по мінералізації (за Хільчевським) слід віднести природні води, склад яких відповідає середньому складу дощової води (Додаток 5). При оцінці прийняти:
 - а) домішки у воді відсутні;
 - б) щільність води дорівнює 1000 г/л;

в) при експериментальному визначенні мінералізації все іони гідрокарбонату перейдуть в карбонат-іони, а решта іонів повністю переходить в безводні солі, стійкі при 105°C.

45. Охарактеризуйте середній склад річкової води (Додаток 5) відповідно до класифікації, розробленої О.А. Алекінім.

46. Охарактеризуйте середній склад дощової води (Додаток 5) відповідно до класифікації, розробленої О. А. Алекінім.

2. Процеси при формуванні хімічного складу природних вод

Серед різноманіття факторів, що визначають формування хімічного складу природних вод, можна виділити прямі і непрямі, а також головні і другорядні. Прямими називаються чинники, що безпосередньо впливають на склад води (грунти, гірські породи), до непрямих відносяться фактори, що діють опосередковано. Головні фактори визначають склад вод, тобто сприяють формуванню вод конкретного гідрохімічного типу (сульфатного, хлоридного та ін.). Другорядні ж чинники сприяють появі у воді компонентів, які надають конкретному типу води деякі особливості.

2.1. Розчинення газів в природних водах

Розчинність газів в рідинах залежить від ряду факторів: природи газу і рідини, тиску, температури, концентрації розчинених в рідині речовин (особливо сильно впливає на розчинність газів концентрація електролітів). Найбільший вплив на розчинність газів в рідинах надає природа речовин. Так, в 1 літрі води, при температурі 18°C і тиску 101325Па, розчиняється 0,017 л азоту, 748,8 л аміаку або 427,8 л хлороводню. Аномально висока розчинність газів в рідинах зазвичай обумовлена їх специфічною взаємодією з розчинником – утворенням хімічної сполуки (для аміаку) або дисоціацією в розчині на іони (для хлороводню).

Залежність розчинності газів від тиску виражається законом Генрі–Дальтона: *«розчинність газу в рідині прямо пропорційна його тиску над рідиною»*

$$C = k p,$$

тут C – молярна концентрація газу в розчині, моль/л; k – коефіцієнт (константа) Генрі, моль/(Па·л), залежить від природи газу і розчинника, а також від температури; p – парціальний тиск газу над розчином, Па.

$$p = P_{\text{зар.}} \cdot \omega(X_i),$$

де $P_{\text{зар.}}$ – загальний тиск газової суміші, Па –

$$P_{\text{зар.}} = p_1 + p_2 + \dots p_i;$$

$\omega(X_i)$ – молярна частка i -того компонента газової суміші.

$$\omega(X_i) = X_i / (X_1 + X_2 + \dots X_i).$$

Закон Генрі–Дальтона справедливий тільки для розбавлених розчинів при малих тисках, коли гази можна вважати ідеальними. Гази, що здатні до специфічної взаємодії з розчинником, цьому закону не підкоряються.

Температура істотно впливає на розчинність газів в рідинах; кількісно така залежність визначається рівнянням Клапейрона–Клаузіуса:

$$X = \Delta H \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1}) / R,$$

тут X – молярна частка газу в розчині, ΔH – тепловий ефект розчинення 1 моль газу в його насиченому розчині.

Як правило, при розчиненні газу в рідині виділяється теплота ($\Delta H < 0$), тому з підвищенням температури розчинність газів зменшується.

Електроліти, присутні в рідині, висолують (витісняють з розчину) гази і, тим самим, знижують розчинність в ній газів, як це впливає з рівняння Сеченова:

$$S(X) = S_0(X) \cdot \exp(-K_C) C_{\text{ел.}},$$

де $S(X)$ – розчинність газу X в присутності електроліту, $S_0(X)$ – розчинність газу X в чистому розчиннику, $C_{\text{ел.}}$ – концентрація електроліту, K_C – константа Сеченова (залежить від природи газу, електроліту, температури).

Приклад 1. При температурі 20°C і тиску 760 мм рт. ст. атмосферне повітря містить $4,0 \cdot 10^{-2}\%$ (об.) CO_2 , а в річковій воді, при цих же умовах, міститься CO_2 в кількості $1,17 \cdot 10^{-6}$ кг на 1 кг води. Визначити, з якої фази в яку буде переходити CO_2 , якщо рівноважна концентрація його як в газовій, так і рідкої фази, визначається законом Генрі.

Рішення. Парціальний тиск (p) CO_2 в повітрі над річкою складе:

$$p = \omega(\text{CO}_2) \cdot P_{\text{заг.}} = 0,0004 \cdot 760 = 0,304 \text{ мм. рт. ст.},$$

де $\omega(\text{CO}_2)$ – об'ємна частка CO_2 в повітрі; $P_{\text{заг.}}$ – загальний тиск повітря.

Молярна частка ω_{MCO_2} в воді при $C_{\text{CO}_2} = 1,17 \cdot 10^{-6}$ кг/кг води складе:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{MCO}_2} &= C_{\text{CO}_2} / [C_{\text{CO}_2} + (M_{\text{CO}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}})] = \\ &= 1,17 \cdot 10^{-6} / [1,17 \cdot 10^{-6} + (44/18)] = 4,79 \cdot 10^{-7}, \end{aligned}$$

де M_{CO_2} і $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярні маси CO_2 і воді, відповідно.

В умовах рівноваги парціальний тиск CO_2 в газовій фазі над водою (p^*) з мольною часткою $4,79 \cdot 10^{-7}$ за законом Генрі повинен становити:

$$p^* = K_H \cdot \omega_{\text{MCO}_2} = 1,08 \cdot 10^6 \cdot 4,79 \cdot 10^{-7} = 0,517 \text{ мм. рт. ст.},$$

де K_H – коефіцієнт Генрі для двоокису вуглецю, який, згідно Додатку 8 при $t = 20^\circ\text{C}$ K_H дорівнює $1,08 \cdot 10^6$ мм. рт. ст..

Як дає наведений тут розрахунок, тиск CO_2 над річковою водою становить 0,304 мм. рт. ст.. Отже, для того щоб в процесі масопередачі система газ – рідина наближалася до стану рівноваги, парціальний тиск CO_2 в газовій фазі має збільшуватися, тобто CO_2 буде переходити з води в атмосферу.

Відповідь. CO_2 буде переходити з річкової води у атмосферу.

При нагріванні розчинів розчинність газів в них знижується. Залежність K_{Γ} від температури обумовлена термодинамічним принципом, що керує розчиненням газів, а саме: переходом з газоподібного стану в розчинений – процес, для якого ΔS° (зміна ентропії) є негативною величиною, борозчинений газ має стан більш впорядкований, ніж вільний газ. Підвищення температури впливає на значення ентропійного фактора і, тим самим, сприяє переходу розчинених газів в газоподібний стан. Тому температура води є найважливішим фактором, що впливає на фізичні, хімічні, біохімічні і біологічні процеси, що протікають за участі газів в водоймах. Від температури природних вод в значній мірі залежать їх кисневий режим і інтенсивність процесів самоочищення. Вплив температури у водному середовищі пов'язане як з розчинністю кисню, так і інших газів. Так, для прісної води розчинність кисню при 0°C дорівнює 10,2 мл $\text{O}_2/\text{л}$, при 30°C – 5,5 мл/л, а при більш високій температурі вміст кисню знижується ще більше.

Приклад 2. Як зміниться рівноважний вміст кисню (в мг/л) у верхньому шарі води природного водоймища при стандартному значенні атмосферного тиску і збільшенні температури приземного повітря з 5°C до 25°C , якщо його парціальний тиск при цьому не зміниться, а концентрація кисню буде відповідати середнім для приземного шару значенням (Додаток 1)? Парціальним тиском водяної пари можна знехтувати.

Рішення. Рівноважний вміст розчиненого кисню $\text{CO}_{2(p-p)}$ у верхньому шарі природного водоймища, відповідно до закону Генрі, залежить від парціального тиску кисню $p(\text{O}_2)$ і значення константи Генрі ($K_{\Gamma(\text{O}_2)}$), що змінюється в залежності від температури:

$$\text{CO}_{2(p-p)} = K_{\Gamma(\text{O}_2)} \cdot p(\text{O}_2).$$

Оскільки за умовою задачі парціальний тиск кисню залишився незмінним, то відмінність рівноважних значень концентрацій кисню при температурі 5 і 25°C зумовлена лише зміною константи Генрі. Тому можна записати:

$$\Delta C_{\text{O}_2(p-p)} = C_{\text{O}_2 p-p}^1 - C_{\text{O}_2 p-p}^2 = K_{\Gamma \text{O}_2}^1 - K_{\Gamma \text{O}_2}^2 p_{\text{O}_2},$$

де $C_{\text{O}_2 p-p}^1 - C_{\text{O}_2 p-p}^2$ – різниця значень рівноважних концентрацій кисню у воді при 5 і 25°C , відповідно; $K_{\Gamma(\text{O}_2)}^1, K_{\Gamma(\text{O}_2)}^2$ – значення константи Генрі процесу розчинення кисню у воді при 5 і 25°C , відповідно.

Значення константи Генрі при різних температурах можна знайти в довідковій літературі, деякі значення K_{Γ} представлені у Додатку 8:

$$\begin{aligned} \text{при } 5^{\circ}\text{C} - & K_{\Gamma(\text{O}_2)}^1 = 0,00191 \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{атм.}), \\ \text{при } 25^{\circ}\text{C} - & K_{\Gamma(\text{O}_2)}^2 = 0,00123 \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{атм.}). \end{aligned}$$

Парціальний тиск кисню можна визначити, знаючи загальний тиск повітря $P_{\text{заг}}$ і об'ємну частку кисню в приземному шарі повітря (оскільки за умовою завдання парціальним тиском водяної пари у повітрі можна

знехтувати, то об'ємну частку кисню можна прийняти рівною об'ємній частці кисню для сухого повітря в приземному шарі атмосфери):

$$p_{O_2} = P_{\text{заг.}} \cdot \omega_{O_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,2095 = 0,2095 \text{ атм}$$

Рівноважний вміст кисню в розчині дорівнює:

$$C_{O_2 \text{ р-р}}^1 = (0,00191 - 0,00123) \cdot 0,2095 \text{ атм} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

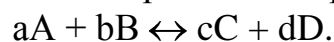
Для переведення концентрації в мг/л необхідно помножити отримане значення на величину молярної маси кисню ($32 \cdot 10^3$ мг/моль):

$$\Delta C_{O_2(\text{р-р})} = C_{O_2 \text{ р-р}}^1 \cdot M_{O_2} = 1,42 \cdot 10^{-4} \cdot 32 \cdot 10^3 = 4,6 \text{ (мг/л)}.$$

Відповідь: вміст кисню в воді зменшиться на 4,6 мг/л.

2.2. Розчинення твердих речовин в природних водах

При формуванні хімічного складу природних вод істотну роль відіграють процеси розчинення, що перебігають при контакті води з твердими речовинами (породами). Для опису таких процесів взаємодії використовуються методи рівноважної термодинаміки. У загальному вигляді процес розчинення можна представити рівнянням:



Константа рівноваги такого процесу може бути визначена з рівняння:

$$K_p = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

де K_p – константа рівноваги процесу розчинення; a_i – активність продуктів і реагентів, яку вони мають при встановленні рівноваги, в ступені, що відповідає їх стехіометричному коефіцієнту у рівнянні реакції.

Значення K_p в стандартних умовах ($T = 298\text{K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) можна знайти через величину енергії Гіббса ($G_{\text{р-ції}}$) реакції:

$$\lg K_p^\circ = \frac{-\Delta G_{\text{р-ції}}^\circ}{2,3RT^\circ},$$

де $G_{\text{р-ції}}^\circ$ – стандартна енергія Гіббса реакції, Дж/моль; R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К); T° – температура при стандартних умовах, 298К; 2,3 – коефіцієнт переходу від натурального логарифма до десяткового.

Стандартну енергію Гіббса ($G_{\text{р-ції}}^\circ$) реакції легко розрахувати – це різниця між сумою енергій Гіббса утворення ($G_{\text{утв.}}^\circ$) з простих речовин продуктів реакції і сумою енергій Гіббса утворення реагентів. Значення термодинамічних функцій утворення практично всіх відомих іонів і молекул можна знайти у довідковій літературі, деякі з них наведені у Додатку 9.

Значення константи рівноваги процесу розчинення залежить від температури і тиску.

Значення константи рівноваги при температурі, що відрізняється від стандартної, можна визначити за рівнянням:

$$\lg \frac{K_t}{K_p} = \frac{\Delta H_{p-цїї}^{\circ}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T^{\circ}} - \frac{1}{T_t}$$

де K_t , T_t – константа рівноваги і температура для умов процесу, що відрізняються від стандартних (тобто T° і K_p); $\Delta H_{p-цїї}^{\circ}$ – значення ентальпії процесу розчинення – це різниця між сумою ентальпії утворення продуктів і сумою ентальпії утворення реагентів (Додаток 9).

Вплив тиску на процес розчинення твердих речовин в природних водах доцільно враховувати для підземних вод і глибинних вод океанів і морів лише тоді, коли тиск в системі "вода–порода" значно перевищує атмосферний (більше 100 атм.).

При розгляді процесів розчинення твердих речовин в природних водах необхідно враховувати показники агресивності води і нестійкості речовин, що розчиняються.

Показник агресивності (ПА) природних вод характеризує здатність води переводити тверду речовину у розчин. Чисельне значення показника агресивності по відношенню до даної речовини розраховують за формулою:

$$ПА = \lg \frac{K_p}{DA_{\text{прод.}} DA_{\text{вих.}}}$$

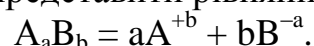
де K_p – константа рівноваги процесу розчинення даної речовини; $DA_{\text{прод.}}$ і $DA_{\text{вих.}}$ – добуток активностей іонів продуктів реакції, що містяться у воді, і іонів вихідних реагентів, які містяться в речовини, що розчиняється, відповідно.

ПА води часто використовують для порівняння розчинюючої здатності природних вод. Чим більше величина ПА, тим більшою мірою система нерівноважна і тим інтенсивніше протікає процес розчинення твердої речовини.

Показник нестійкості (ПН) характеризує ступінь віддаленості системи від стану рівноваги. Цей показник зручно використовувати при порівнянні стійкості різних твердих речовин по відношенню до однієї і тієї ж природної воді. Чим більше значення ПН, тим дана речовина менш стійко. Показник нестійкості за чисельним значенням дорівнює показнику агресивності (ПА), взятому з протилежним знаком:

$$ПН = -ПА.$$

У разі, який досить часто зустрічається в природних умовах, коли розчиняється чиста тверда речовина, активність якої може бути прийнята рівною одиниці, а у водному розчині містяться тільки іони і молекули H_2O , процес розчинення можна представити рівнянням:



Константа рівноваги в цьому випадку дорівнює добутку активностей іонів, що утворюються, в ступенях, відповідних їх стехіометричним коефіцієнтам:

$$K_p = a_A^a \cdot a_B^b$$

В цьому випадку для визначення напрямку процесів розчинення або осадження зручно використовувати показник ступеню нерівноважності (СН):

$$СН = ДА_{\text{прод.}} / K_p,$$

де $ДА_{\text{прод.}}$ – добуток активностей іонів продуктів в розчині.

Величина ступеню нерівноважності характеризує:

- $СН < 1$ – не насиченість розчину(йде процес розчинення);
- $СН > 1$ – пересиченість розчину(йде процес осадження);
- $СН = 1$ – в системі має місце рівновага між твердою і рідкою фазами.

Константи рівноваги процесів розчинення (K_p), є величинами, що визначаються термодинамічними параметрами системи. Вони пов'язані відповідними залежностями з активністю продуктів процесу розчинення, тому можуть бути використані для визначення концентрації відповідних домішок лише в разі нескінченно розведених розчинів, коли коефіцієнти активності всіх компонентів дорівнюють одиниці.

Для оцінки концентрації домішок в розчині часто використовують поняття **добутку розчинності (ДР)**, який для процесу розчинення має вигляд:

$$ДР = [A^{+b}]^a \cdot [B^{-a}]^b,$$

де $[A^{+b}]^a$ і $[B^{-a}]^b$ – концентрації іонів у розчині (моль/л) в ступені, що відповідає стехіометричному коефіцієнту реакції процесу розчинення.

Добуток розчинності і константа рівноваги процесу розчинення пов'язані між собою рівнянням:

$$ДР = \frac{K_p}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b},$$

де γ_A^a і γ_B^b – коефіцієнти активності відповідних іонів в ступені, що відповідає стехіометричному коефіцієнту реакції, які залежать від **іонної сила розчину (I)**:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2,$$

де C_i – концентрації іонів, присутніх в розчині; z_i – заряд цих іонів.

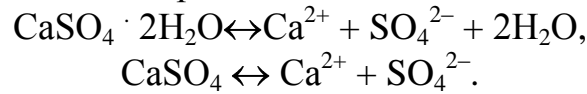
Значення коефіцієнтів активності при різних значеннях іонної сили розчину, що розраховані за теорією Дебая–Хюккеля, наведені у Додатку10.

Приклад 3. Розрахунковим шляхом встановіть, який з немістяться домішок мінералів – гіпс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) або ангідрит ($CaSO_4$) більш стійкий у водному розчині з активністю катіонів Ca^{2+} , рівною 10^{-4} моль/л і аніонів SO_4^{2-} – 10^{-2} моль/л. Розрахунки провести:

- а) при стандартних умовах;

б) при нормальному атмосферному тиску і температурі 80°C?

Рішення: Процес розчинення названих мінералів можна представити у вигляді наступних хімічних рівнянь:



Для визначення напрямку процесів розчинення або кристалізація в цьому випадку можна використати показник ступеню нерівноважності (СН):

$$\text{СН} = \text{ДА}_{\text{прод.}} / K_p,$$

де $\text{ДА}_{\text{прод.}}$ – добуток активностей іонів продуктів у розчині.

Як випливає з хімічних рівнянь, у процеси розчинення мінералів утворюються одні й ті ж іони, тому величина $\text{ДА}_{\text{прод.}}$ в обох випадках буде однаковою:

$$\text{ДА}_{\text{прод.}} = a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{SO}_4^{2-} = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Константа рівноваги процесу розчинення залежать від температури і тиску, тому розглянемо стійкість мінералів в різних умовах.

У випадку а) процес розчинення протікає при стандартних умовах, константи рівноваги можуть бути визначені з рівняння:

$$\lg K_p^\circ = \frac{-\Delta G_p^\circ}{2,3RT^\circ},$$

Значення енергії Гіббса отримаємо з виразу:

$$\Delta G_p^\circ = n \cdot \Delta G_{\text{утв. прод.}}^\circ - n \cdot \Delta G_{\text{утв. вих.}}^\circ.$$

Підставивши значення енергії Гіббса утворення іонів і сполук в стандартних умовах (див. Додатки 9) в дане рівняння, отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^\circ &= \Delta G_{\text{утв. Ca}^{2+}}^\circ + \Delta G_{\text{утв. (SO}_4^{2-})}^\circ + 2\Delta G_{\text{утв. H}_2\text{O}}^\circ - \Delta G_{\text{утв. CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= -553,04 + -742,99 + 2 \cdot -237,23 - -1799,8 = 28,31 \text{ КДж/моль} \end{aligned}$$

$$\lg K_p^\circ = \frac{-28310}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,15^\circ} = -4,97,$$

$$K_p^\circ = 1,08 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{СН}_{(\text{гіпс})} = 10^{-6} / 1,08 \cdot 10^{-5} = 0,093.$$

о для процесу розчинення ангідриту CaSO_4

$$\begin{aligned} \Delta G_p^\circ &= \Delta G_{\text{утв. Ca}^{2+}}^\circ + \Delta G_{\text{утв. (SO}_4^{2-})}^\circ - \Delta G_{\text{утв. CaSO}_4}^\circ = -553,04 + \\ &+ -743,99 - -1323,90 = 26,87 \text{ КДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\lg K_p^\circ = \frac{-26870}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,15^\circ} = -4,71,$$

$$K_p^\circ = 1,94 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{СН}_{(\text{ангідрит})} = 10^{-6} / 1,94 \cdot 10^{-5} = 0,052.$$

Таким чином, при стандартних умовах показник ступеня нерівності системи, що містить гіпс або ангідрит, менше одиниці – це свідчить про ненасиченість розчину (йде процес розчинення мінералів), але

$$\text{СН}_{(\text{гіпс})} > \text{СН}_{(\text{ангідрит})},$$

отже гіпс більш стійкий у водному розчині при н.у.

У випадку б) при нормальному атмосферному тиску і температурі 80°C, константи рівноваги можуть бути визначені за формулою:

$$\lg \frac{K_t}{K_p^\circ} = \frac{\Delta H_p^\circ}{2,3R} \cdot \frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T_t}$$

Значення стандартної ентальпії (ΔH_p°) процесу розчинення мінералів визначимо за рівнянням:

$$\Delta H_p^\circ = n \cdot H_{\text{прод.}}^\circ - n \cdot H_{\text{вих.}}^\circ$$

Для процесу розчинення гіпсу маємо:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{Ca}^{2+} + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{SO}_4^{2-}) + 2\Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{H}_2\text{O} - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \\ &= -542,96 + -907,51 + 2 \cdot -285,83 - -2027,70 = 3,82 \text{ КДж/моль} \end{aligned}$$

Логарифм відношення констант рівноваги процесів розчинення гіпсу при температурі 80°C (353К) і стандартній температурі (298К) складе:

$$\lg \frac{K_t}{K_p^\circ} = \frac{\Delta H_p^\circ}{2,3R} \cdot \frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T_t} = \frac{3,82 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314} \cdot \frac{1}{298} - \frac{1}{353} = 0,105,$$

$$K_t/K_p^\circ = 1,27.$$

Звідки отримаємо вилічну константа рівноваги процесу розчинення гіпсу при температурі 353К:

$$K_{p, 353\text{K}} = K_p^\circ \cdot 1,27 = 1,08 \cdot 10^{-5} \cdot 1,27 = 1,37 \cdot 10^{-5}.$$

Проведемо аналогічні розрахунки ентальпії і K_p , 353К для процесу розчинення ангідриту:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{Ca}^{2+} + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{SO}_4^{2-}) - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ \text{CaSO}_4 = -542,96 + \\ &+ -907,51 - -1436,28 = -15,94 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

$$\lg \frac{K_t}{K_p^\circ} = \frac{\Delta H_p^\circ}{2,3R} \cdot \frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T_t} = \frac{-15,94 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314} \cdot \frac{1}{298} - \frac{1}{353} = -0,44,$$

$$K_t/K_p^\circ = 0,36.$$

$$K_{p, 353\text{K}} = K_p^\circ \cdot 0,36 = 1,94 \cdot 10^{-5} \cdot 0,36 = 6,98 \cdot 10^{-6}.$$

Таким чином, при 80°C константа рівноваги процесу розчинення гіпсу більша, ніж константа рівноваги ангідриту при цій температурі:

$$1,37 \cdot 10^{-5} > 6,98 \cdot 10^{-6},$$

отже в заданих умовах ангідрит більш стійкий, ніж гіпс.

Відповідь: при стандартних умовах гіпс більш стійкий, ніж ангідрит, а при температурі 80°C і нормальному атмосферному тиску навпаки – більш стійким ангідрит.

2.3. Жорсткість природних вод

Важливим показником природної води, який багато в чому визначає можливості її використання людиною для побутових і технічних потреб, є **жорсткість води**. Це сукупність хімічних і фізичних властивостей природної води, що пов'язана з вмістом в ній розчинених солей лужно-земельних металів, головним чином, кальцію і магнію (так званих солей

жорсткості). Джерелом надходження іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} є природні поклади вапняків, гіпсу і доломітів, з якими природна вода постійно контактує. Вони можуть надходити в природну воду, наприклад, в результаті взаємодії розчиненого двоокису вуглецю з мінералами і при інших процесах розчинення і хімічного вивітрювання гірських порід. Чи малий внесок іонів жорсткості привноситься також в результаті мікробіологічних процесів, що перебігають в ґрунтах на площі водозбору і донних відкладів, а також надходять зі стічними води різних підприємств.

Вимірюється жорсткість води в ppm, або в мг–екв./л (міліграмів еквівалентів на літр або міліеквівалентів на літр – мекв./л), ммоль/дм³, мг/дм³, мг/л та ін. У літературі можна зустріти міжнародні одиниці жорсткості води, які зазвичай надаються у градусах (Додаток 11).

В Україні більш часто використовують одиницю жорсткості мекв./л: 1 мекв./л відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л іонів Ca^{2+} або 12,16 мг/л іонів Mg^{2+} .

Серед природних вод найбільш м'якими є дощові води, жорсткість яких становить приблизно 70 – 100 ммоль/м³. Жорсткість підземних вод змінюється в широких межах – від 0,7 до 18–20 моль/м³ – і залежить від складу контактуючих з ними гірських порід. У річкових водах жорсткість залежить також від кліматичних факторів і має сезонні коливання. Найменше значення жорсткості річкової води спостерігається в період паводку. За величиною загальної жорсткості природні води прийнято ділити на групи (табл.4).

Таблиця 4.

Класифікація природних вод за величиною жорсткості

Група води	Жорсткість, моль/м ³
Дуже м'яка	менше 1,5
М'яка	1,5 – 3,0
Середньої жорсткості	3,0 – 5,4
Жорстка	5,4 – 10,7
Дуже жорстка	більше 10,7

Величину **загальної жорсткості води** можна визначити за рівнянням:

$$Ж = \{[\text{Ca}^{2+}] / (\text{M}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{Ca}^{2+}})\} + \{[\text{Mg}^{2+}] / (\text{M}_{\text{Mg}^{2+}} \cdot f_{\text{Mg}^{2+}})\} = \\ = ([\text{Ca}^{2+}] / 20,04) + ([\text{Mg}^{2+}] / 12,16),$$

де Ж – жорсткість води, моль/л; $[\text{Ca}^{2+}]$ і $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрації іонів кальцію і магнію, мг/л; $f_{\text{Ca}^{2+}}$ і $f_{\text{Mg}^{2+}}$ – фактори еквівалентності іонів кальцію і магнію ($f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Mg}^{2+}} = 1/2$); $\text{M}_{\text{Ca}^{2+}}$ і $\text{M}_{\text{Mg}^{2+}}$ – молярні маси іонів кальцію і магнію ($\text{M}_{\text{Ca}^{2+}} = 40,08$ г/моль і $\text{M}_{\text{Mg}^{2+}} = 24,32$ г/моль).

Крім загальної жорсткості, що представляє собою суму іонів кальцію і магнію у воді, розрізняють карбонатну і некарбонатну жорсткість природної води.

Карбонатна жорсткість. Обумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів і карбонатів (при $pH > 8,3$) кальцію і магнію. Тому чисельне значення карбонатної жорсткості дорівнює сумі концентрацій CO_3^{2-} і HCO_3^- , виражених в мекв./л. Якщо ця величина більша значення загальної жорсткості (тобто карбонат- і гідрокарбонат-іони пов'язані з іншими катіонами) значення карбонатної жорсткості приймається рівним значенню загальної жорсткості води. Даний тип жорсткості майже повністю усувається при кип'ятінні води і тому називається **тимчасовою жорсткістю**. При нагріванні води гідрокарбонати розпадаються з утворенням вугільної кислоти і осадів карбонату кальцію і гідроксиду магнію.

Некарбонатна жорсткість. Обумовлена присутністю кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот (сірчаної, азотної, соляної) і при кип'ятінні не зникає (це так звана **постійна жорсткість**). Некарбонатна жорсткість води визначається як різниця значень загальної та тимчасової жорсткості.

Приклад 4. Виходячи з середнього складу річкової води (Додаток 5) визначте значення загальної та карбонатної жорсткості води. До якої групи вод за класифікацією жорсткості слід віднести ці води? Прийняти щільність води рівною 1 кг/л. Відповідь дайте у моль/л, німецьких, французьких і американських градусах жорсткості.

Рішення. Величину загальної жорсткості води можна визначити, знаючи концентрацію іонів кальцію і магнію у воді, виражену в мг/л. У Додатку 5 представлені значення концентрацій іонів кальцію і магнію, виражені в $млн.^{-1}$. Оскільки, за умовою задачі, щільність води дорівнює 1 кг/л (тобто 10^{-6} мг/л), значення концентрації, виражені в $млн.^{-1}$ і мг/л, рівні між собою і становлять:

$$[Ca^{2+}] = 20,0 \text{ мг/л і } [Mg^{2+}] = 3,4 \text{ мг/л.}$$

Загальна жорсткість води складе:

$$\begin{aligned} J &= ([Ca^{2+}] / 20,04 \cdot 10^3) + ([Mg^{2+}] / 12,16 \cdot 10^3) = \\ &= (20,0 / 20,04 \cdot 10^3) + (3,4 / 12,16 \cdot 10^3) = 1,28 (\text{моль/м}^3). \end{aligned}$$

Води з таким значенням загальної жорсткості, відповідно до відомої класифікації (табл.4), входять до групи **дуже м'які** води ($< 1,5$ моль/м³).

Значення карбонатної жорсткості визначається кількістю іонів кальцію і магнію, пов'язаних з карбонат- і гідрокарбонат-іонами. Оскільки в воді, що відповідає середньому складу річкової води, відсутні карбонат-іони, значення карбонатної жорсткості може бути визначене по концентрації гідрокарбонат-іонів (в мг/л):

$$J_{\text{карб.}} = [HCO_3^-] / (M \cdot f) \text{ (моль/м}^3\text{)},$$

де f – фактор еквівалентності, що дорівнює одиниці для гідрокарбонат-іона; M – молярна маса гідрокарбонат-іона ($M_{HCO_3^-} = 61$ г/моль).

Карбонатна жорсткість, рівна значенню концентрації гідрокарбонат-іона, і складе:

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

Значення жорсткості, виражене в німецьких, французьких чи американських градусах жорсткості, легко отримати, знаючи величину жорсткості, виражену в моль/м³, і співвідношення між 1 моль/м³ і відповідним градусом жорсткості (Додаток 11):

$$\text{жорсткість в національних градусах} = J \text{ (моль/м}^3\text{)} \cdot K_i,$$

де K_i – коефіцієнт співвідношення між національними градусами жорсткості і 1 моль/м³ води.

Для води, що відповідає середньому складу річкової води, отримаємо:

$$\text{німецькій градус, } ^\circ\text{ДН} = 1,28 \cdot (0,5 / 0,1783) = 3,6^\circ;$$

$$\text{французьких градус, } ^\circ\text{Фн} = 1,28 \cdot (0,5 / 0,09991) = 6,4^\circ;$$

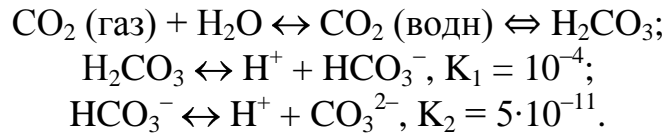
$$\text{американський градус, ppm}_w = 1,28 \cdot (0,5 / 0,009991) = 64^\circ.$$

Відповідь: вода, що відповідає середньому складу річкової води, має загальну жорсткість, рівну 1,28 моль/м³, що відповідає градусам жорсткості прийнятим: у Німеччині 3,6°; у Франції 6,4°; у США 64°. Карбонатна жорсткість цієї води $J_{\text{карб.}} = 0,57$ моль/м³. Річкова вода, що відповідає середньому складу, відноситься до групи дуже м'яких вод.

Завдання для СРС

47. При температурі 15°C і тиску 760 мм рт. ст., атмосферне повітря містить $3,5 \cdot 10^{-2}\%$ (об.) CO₂, а в морській воді, при цих же умовах, міститься CO₂ в кількості 50 г на 1 м³ води. Визначте, з якої фази, в яку буде переходити CO₂, якщо рівноважна концентрація його як в газовій, так і рідкої фази, визначається законом Генрі.
48. При температурі 15°C і тиску 765 мм рт. ст. атмосферне повітря містить 210 мг/л кисню, а в морській воді, при цих же умовах, міститься O₂ в кількості 10 мг на літр води. Визначте, з якої фази, в яку буде переходити O₂, якщо рівноважна концентрація його як в газовій, так і рідкої фази, визначається законом Генрі.
49. При температурі 15°C і тиску 755 мм рт. ст. атмосферне повітря містить $8,4 \cdot 10^{-5}\%$ (мас.) метану, а в природній воді, при цих же умовах, міститься CH₄ в кількості 30 мл на літр води. Визначте, з якої фази, в яку буде переходити метан, якщо рівноважна концентрація його як в газовій, так і рідкої фази, визначається законом Генрі.
50. Визначте концентрацію CO₃²⁻ у природних водах, зумовлену розчиненням в них атмосферного CO₂ при тиску 1 кПа і температурі 25°C. У розрахунках прийняти: константа Генрі $K_H = 3,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(лПа); константи дисоціації вугільної кислоти: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л; pH = 10.
51. Насичений водний розчин вуглекислого газу має pH, приблизно рівний 4 од. (тиск CO₂ 1 атм, t = 20°C). Відомо, що лише 0,25% від

загальної кількості цього газу в розчині знаходиться у формі вугільної кислоти, а більше 99% – в формі гідратованих молекул CO_2 . Процес розчинення вуглекислого газу у воді може бути описаний наступною системою послідовних рівнянь (константи рівноваги наведені для $t = 20^\circ\text{C}$):



Розрахувати:

- 1) концентрації всіх частинок, присутніх у насиченому водному розчині вуглекислого газу в описаних умовах і загальну розчинність CO_2 у воді (моль/л);
 - 2) концентрацію CO_2 в водному розчині, що знаходиться у рівновазі з повітрям при $t = 20^\circ\text{C}$ і рН такого розчину.
52. Вміст фосфору в морській воді становить 0,07 г на 10^6 г води. Якщо весь цей фосфор знаходиться у вигляді фосфат-іона, то яку величину складе молярна концентрація фосфату?
53. Річки щорічно приносять в Світовий океан $4 \cdot 10^{15}$ г розчинених солей. Яку частку у % по масі становить це щорічне надходження від загальної кількості солей, розчинених в океані? Об'єм води Світового океану $1,37$ млрд. км^3 , солоність води 35 г/кг. Густина води прийняти рівною 1 кг/м^3 .
54. Прісноводна рослина *елодея канадська* здатна знижувати концентрацію гідрокарбонату кальцію в водоймах. Відомо, що 1 кг цієї рослини за рік переводить в осад 2 г CaCO_3 . У водоймі об'ємом $7 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ росте елодея канадська, загальна маса якої складає 2 т. У скільки разів за добу ця рослина може знизити концентрацію гідрокарбонату кальцію у водоймі, якщо початкова рівноважна концентрація $[\text{CO}_2] = 25 \text{ мг/л}$?
55. Який з мінералів, що не містять домішок, – гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) або ангідрит (CaSO_4) – більш стійкий у водному розчині при нормальному атмосферному тиску і температурі 60°C ?
56. Який процес – розчинення або осадження гіпсу – буде відбуватися при його контакті з природною водою, в якій активності катіонів Ca^{2+} і аніонів SO_4^{2-} складають $10^{-3,7}$ і $10^{-2,3}$ моль/л, відповідно? Температура і тиск відповідають стандартним умовам.
57. Є дві проби природних вод з наступними характеристиками:

Проба №	Активність катіонів кальцію	Активність сульфат-аніонів
1	10^{-3} моль/л	$10^{-2,8}$ моль/л
2	$10^{-1,5}$ моль/л	10^{-2} моль/л

Порівняйте їх агресивність по відношенню до гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), якщо активність гіпсу в твердій фазі дорівнює одиниці, а температура і тиск відповідають н.у.

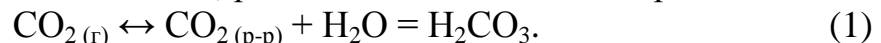
58. Чому дорівнює жорсткість (в ммоль/л) 0,005 М розчину CaCl_2 ?
59. Розчинність CaSO_4 в воді 0,202%. Обчисліть жорсткість насиченого розчину цієї солі, приймаючи його густину рівною 1,0 г/мл.
60. У 10 л пробі природної вода міститься 0,95 г хлориду магнію і 1,62 г гідрокарбонату кальцію. Обчисліть карбонатну, некарбонатну (постійну) і загальну жорсткість цієї проби води.
61. У озеро, об'ємом 0,5 млн. м^3 , злили 300 м^3 стічної води з концентрацією хлориду кальцію 20% (густина розчину 1,1775 $\text{г}/\text{см}^3$). Як зміниться загальна жорсткість води в озері, якщо до скидання концентрація Ca^{2+} дорівнювала 139 мг/л, а Mg^{2+} – 55 мг/л?

3. Рівноважні кислотно-основні процеси в гідросфері

Кислотно-основні властивості (активна реакція середовища) природних вод, характеризують ступенем кислотності, яка визначається величиною рН (концентрацією іонів водню), а також загальним рівнем кислотності (або лужності). Більшість природних вод має величину рН 5–8,5; для підземних вод ця величина може коливатися у більш широкому інтервалі – від 0,45–1,0 до 8–11,5. Ступінь кислотності атмосферних опадів також змінюється в широкому діапазоні від слабколужних і нейтральних (рН 9,8–7) до кислих (рН 6–4,5) і дуже кислих (рН < 4,5). З природних процесів, відповідальних за настільки широку мінливість кислотно-основних властивостей природних середовищ, слід розглядати насамперед процеси розчинення у воді повсюдно присутнього CO_2 на кордонах поділу фаз: атмосферне повітря – крапля води в атмосфері; атмосферне повітря – поверхневі води; поверхневі води – породи та ін.

3.1. Карбонатна система і рН природних вод

У контакті з водою CO_2 , парціальний тиск якого у атмосфері коливається в межах 10^{-7} – $10^{-8,5}$ Па, розчиняється до настання рівноваги:



Вугільна кислота дисоціює за першим ступенем з утворенням іонів водню і гідрокарбонату:



$$K_{\text{д}}^1 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}. \quad (3)$$

По другому ступеню дисоціація вугільної кислоти протікає значно слабше і призводить до появи карбонат-іонів:



$$K_{\text{д}}^2 = a(\text{CO}_3^{2-}) \cdot a(\text{H}^+) / a(\text{HCO}_3^-) = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}. \quad (5)$$

Якщо відома сумарна активність карбонатів і рН розчину, то можна обчислити активність кожного з компонентів карбонатної системи. $K_{\text{д}}^2$

приблизно на чотири порядки менше, ніж K_d^1 (Додатки 12), тому при оцінці впливу вугільної кислоти на значення рН атмосферних опадів процес дисоціації по другій ступені можна не брати до уваги.

При дисоціації вугільної кислоти по першій ступені (2) концентрації гідрокарбонат-іонів і іонів водню рівні між собою: $[H^+] = [HCO_3^-]$. Оскільки розглянутий розчин має низьку концентрацію іонів, можна прийняти, що коефіцієнти активності іонів H^+ і HCO_3^- рівні одиниці. Тому і активності цих іонів будуть рівні між собою, отже вираз (3) можна представити у вигляді:

$$K_d^1 = [H^+]^2 / [H_2CO_3].$$

З огляду на малу частку недисоційованої вугільної кислоти у розчині (не більше 1% суми концентрацій CO_2 і H_2CO_3) і значні труднощі поділу цих двох складових при експериментальному визначенні їх концентрацій в розчині, під концентрацією H_2CO_3 зазвичай мають на увазі концентрацію розчиненого CO_2 , яка відповідно до закону Генрі дорівнює:

$$[CO_2]_{p-n} = K_{Г}(CO_2) \cdot p(CO_2), \quad (6)$$

де $[CO_2]_{p-n}$ – концентрація розчиненого CO_2 , моль/л; $K_{Г}(CO_2)$ – константа Генрі для вуглекислого газу, моль/(л · Па) або моль/(л·атм.); $p(CO_2)$ – парціальний тиск CO_2 у повітрі (Па або атм).

З огляду на це рівняння, вираз для K_d^1 можна представити у вигляді:

$$K_d^1 = [H^+]^2 / [H_2CO_3] = [H^+]^2 / [CO_2]_{p-n}$$

або

$$K_d^1 = [H^+]^2 / (K_{Г}(CO_2) \cdot p(CO_2)).$$

З останнього рівняння можна вивести залежність концентрації іонів водню в розчині від парціального тиску CO_2 у атмосферному повітрі:

$$[H^+]^2 = K_d^1 \cdot K_{Г}(CO_2) \cdot p(CO_2),$$

Це рівняння дозволяє визначити рН розчину, що знаходиться у контакті з повітрям, містящим CO_2 :

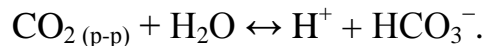
$$pH = -\lg [H^+]^{1/2} = -\lg [K_d^1 \cdot K_{Г}(CO_2) \cdot p(CO_2)]^{1/2}.$$

Відзначимо, що підходи до оцінки значення рН при рівновазі для процесів розчинення таких газів, як, наприклад, CO_2 , SO_2 , NH_3 , в воді, що не містить інших домішок, є загальними. Тому останнє рівняння може бути використане для оцінки рН атмосферних опадів, коли в повітрі присутні двооксид вуглецю, двооксид сірки, аміак або інші гази і їх суміші, оскільки в цьому випадку в розчині практично відсутні джерела домішок, здатних вплинути на розглянуті рівноваги.

Оцінки, проведені для розчинів, що утворюються при контакті з водою повітря, якимістить 0,035 %(об.) двооксиду вуглецю і не містить інших кислих газів, показують значення рН рівне 5,7. Оскільки такий вміст двооксиду вуглецю відповідає середнім значенням, характерним останнім часом для атмосферного повітря, слід очікувати, що рН атмосферних опадів, в разі відсутності інших кислих газів і аміаку, повинне бути близьким 5,7.

Приклад 1. В атмосферному повітрі, при тиску 1атм., температурі 298К і парціальному тиску водяної пари – $3,12 \cdot 10^{-3}$ атм., утворилась рівноважна суміш, яка містить у якості «активного компоненту» двооксид вуглецю в кількості 0,035 %(об.). На скільки одиниць зміниться рН дощової води при збільшенні вмісту CO_2 у атмосферному повітрі в 2 рази?

Рішення. Присутній у повітрі двооксид вуглецю буде розчинятися в атмосферній волозі, що призведе до утворення іонів водню і, як наслідок, до зміни рН води:



Значення pH_0 вихідної рівноважної суміші можна визначити за співвідношення:

$$\text{pH}_0 = -\lg [\text{H}^+]^{1/2} = -\lg [\text{K}_\text{д}^1 \cdot \text{K}_\text{Г}(\text{CO}_2) \cdot \text{p}(\text{CO}_2)]^{1/2},$$

де $\text{K}_\text{д}^1$ – константа дисоціації вугільної кислоти по першій ступені ($4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л); $\text{K}_\text{Г}(\text{CO}_2)$ – константа Генрі для вуглекислого газу, моль/(л · атм.).

Принагідно застосуємо одну з можливостей оцінити значення константи Генрі ($\text{K}_\text{Г}$) у конкретному випадку – її можна визначити через безрозмірну константу Генрі (H^cc), яка дорівнює відношенню між концентрацією газу в водній фазі $\text{C}_\text{акв.}$ та її концентрацією в газовій фазі $\text{C}_\text{газ.}$:

$$\text{H}^\text{cc} = \text{C}_\text{акв.} / \text{C}_\text{газ.}$$

Згідно Додатку 13, при 25°C концентрація газу в водній фазі ($\text{C}_\text{акв.}$) дорівнює 0,024 %(об.), отже маємо:

$$\text{H}^\text{cc} = 0,024 / 0,035 = 0,69.$$

Безрозмірна константа Генрі (H^cc) пов'язана з концентраційною константою Генрі ($\text{K}_\text{Г}$) співвідношенням:

$$\text{K}_\text{Г} = \text{H}^\text{cc} / \text{RT}.$$

Таким чином отримаємо:

$$\text{K}_\text{Г}(\text{CO}_2) = 0,69 / (0,08206 \cdot 298) = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм.}),$$

тут R – універсальна газова постійна (0,08206 атм.л/(моль·К), $\text{p}(\text{CO}_2)$ – парціальний тиск CO_2 у повітрі (атм.) –

$$\begin{aligned} \text{p}(\text{CO}_2) &= [\text{P}_\text{заг.} - \text{p}(\text{H}_2\text{O})] \text{C}(\text{CO}_2) / 100 = \\ &= [1 - 3,12 \cdot 10^{-3}] \cdot 3,5 \cdot 10^{-2} / 100 = 3,49 \cdot 10^{-4} \text{ атм}, \end{aligned}$$

де $\text{C}(\text{CO}_2)/100$ – об'ємна доля CO_2 у суміші.

Використовуючи відповідні дані, обчислимо pH_0 вихідної рівноважної суміші:

$$\text{pH}_0 = -\lg (4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 3,49 \cdot 10^{-4})^{1/2} = -\lg 2,21 \cdot 10^{-6} = 5,66.$$

Після збільшення вмісту CO_2 в повітрі в два рази, його парціальний тиск подвоїться і складе: $\text{p}'(\text{CO}_2) = 2 \cdot 3,49 \cdot 10^{-4} = 6,98 \cdot 10^{-4}$ атм., а рН' після зміни концентрації CO_2 буде дорівнювати:

$$\text{pH}' = -\lg (4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 6,98 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,51.$$

Отже, зміна рН складе:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}' = 5,66 - 5,51 = 0,15.$$

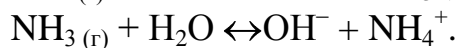
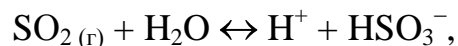
Відповідь: рН атмосферних опадів при присутності в повітрі у якості домішки тільки CO_2 , повинна скласти 5,66 одиниць. При подвоєнні вмісту

двоокису вуглецю рН дощової води знизиться на 0,15 одиниць і складе 5,51.

В реальних умовах рН атмосферних опадів залежить від ступеня забруднення атмосферного повітря і може змінюватись як в меншу, так і в більшу сторону.

Приклад 2. Визначить рН дощової води, якщо рівноважні концентрації «активних компонентів» в атмосферному повітрі складають по 1 ppb (млрд.⁻¹) двоокису сірки та аміаку, а парціальний тиск парів води дорівнює 3,16 кПа. У розрахунках прийняти температуру повітря 20°C, атмосферний тиск – 1 атм.

Рішення. Процеси розчинення в дощовій воді двоокису сірки та аміаку можна уявити рівняннями:



Значення концентрацій H^+ і OH^- , що відповідають активної реакції опадів, визначимо за рівняннями:

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_\text{Д}^1(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot \text{K}_\text{Г}(\text{SO}_2) \cdot p(\text{SO}_2))^{1/2},$$

і

$$[\text{OH}^-] = (\text{K}_\text{Д}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \text{K}_\text{Г}(\text{NH}_3) \cdot p(\text{NH}_3))^{1/2},$$

де $\text{K}_\text{Д}^1(\text{H}_2\text{SO}_3)$ і $\text{K}_\text{Д}(\text{NH}_4\text{OH})$ – константи дисоціації сірчистої кислот по першій ступені і гідроксиду амонію, які згідно Додатку 12, мають значення:

$$\text{K}_\text{Д}^1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$\text{K}_\text{Д}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$\text{K}_\text{Г}(\text{SO}_2)$ і $\text{K}_\text{Г}(\text{NH}_3)$ – константи Генрі для двоокису сірки та аміаку відповідно

$$\text{K}_\text{Г} = \text{H}^{\text{cc}} / \text{RT} = (\text{C}_{\text{акв.}} / \text{C}_{\text{газ.}}) / \text{RT},$$

де $\text{C}_{\text{акв.}}$ – концентрації газів у воді при 293К, які можна визначити використовуючи коефіцієнти розчинності газівк,чисельно рівні об'єму газу, який розчиняється в одиниці об'єму води при даній температурі,наведені у Додатку 14:

$$\text{C}_{\text{акв.}} = k \cdot p_{\text{газ.}},$$

тут $p_{\text{газ.}}$ – парціальний тиск газу:

$$p_{\text{газ.}} = (P_{\text{заг.}} - p(\text{H}_2\text{O})) \cdot \omega_{\text{Г.}}$$

Оскільки концентрація домішок ($\text{C}_{\text{газ.}}$) однакова ($1 \cdot 10^{-9}$), то і парціальні тиски їх рівні:

$$p(\text{SO}_2) = p(\text{NH}_3) = (1,0 - 0,0316) \cdot 10^{-9} = 9,97 \cdot 10^{-10} \text{ атм.}$$

Тоді концентрації газів у воді складуть:

$$\text{C}_{\text{акв.}}(\text{SO}_2) = 39,37 \cdot 9,97 \cdot 10^{-10} = 3,93 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{C}_{\text{акв.}}(\text{NH}_3) = 702 \cdot 9,97 \cdot 10^{-10} = 7,00 \cdot 10^{-7}.$$

Використовуючи відомі величини $\text{C}_{\text{акв.}}$ і $\text{C}_{\text{газ.}}$, знайдемо константи Генрі:

$$K_{\Gamma}(\text{SO}_2) = (3,83 \cdot 10^{-8} / 1 \cdot 10^{-9}) / (0,08206 \cdot 293,15) = 1,59 \text{ моль/атм} \cdot \text{л},$$

$$K_{\Gamma}(\text{NH}_3) = (7,00 \cdot 10^{-7} / 1 \cdot 10^{-9}) / (0,08206 \cdot 293,15) = 29,10 \text{ моль/атм} \cdot \text{л}$$

і визначимо концентрації $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{H}^+] = (1,58 \cdot 10^{-2} \cdot 1,59 \cdot 9,97 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$[\text{OH}^-] = (1,7 \cdot 10^{-5} \cdot 29,10 \cdot 9,97 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 7,02 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Іони гідроксиду, що утворюються при розчиненні аміаку, будуть зв'язувати присутні у воді іони водню, утворюючи молекули води:



Тому, для визначення реального вмісту іонів водню в дощовій воді, слід з отриманої концентрації іонів H^+ відняти концентрацію іонів гідроксиду:

$$[\text{H}^+]_{\text{реал.}} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 5,00 \cdot 10^{-6} - 7,02 \cdot 10^{-7} = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

Значення рН дощової води складе:

$$\text{pH}_{\text{опад}} = -\lg [\text{H}^+]_{\text{реал.}} = -\lg 4,3 \cdot 10^{-6} = 5,37.$$

Відповідь: дощова вода буде мати значення рН 5,37.

3.2. Процеси закислення водойм. Лужність природних вод

Під лужністю природних або очищених стічних вод розуміють спроможність деяких компонентів її зв'язувати еквівалентну кількість сильних кислот. Лужність обумовлена наявністю у воді аніонів слабких кислот (карбонатів, гідрокарбонатів, силікатів, боратів, сульфідів, гідросульфідів, сульфідів, гідросульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів тощо). Сума кислотних залишків у воді називається **загальною лужністю**. Проте, через незначну концентрацію більшості кислотних аніонів, загальна лужність води звичайно визначається тільки аніонами вугільної кислоти: HCO_3^- , CO_3^{2-} і OH^- , це так звана **карбонатна лужність**. Таким чином, чисельне значення лужності можна визначити як суму концентрацій аніонів вугільної кислоти:

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

де L – загальна лужність води, моль/л.

Експериментально лужність визначається кількістю сильної кислоти (звичай HCl), необхідної для нейтралізації 1 дм^3 досліджуваної води.

Лужність показує як би резервну ємність води – здатність нейтралізувати певну кількість іонів водню. Лужність більшості природних вод визначається тільки гідрокарбонатами кальцію і магнію. Зазвичай рН таких вод не перевищує 8,3 одиниць.

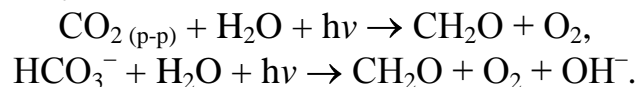
До речі, необхідно чітко уявляти собі різницю між **основністю** і **лужністю** розчину. Основність розчину характеризує лише концентрацію іонів гідроксиду в даний момент часу. Так, наприклад, розчин, що містить 0,001 моль/л NaOH , матиме $\text{pH} = 11$ і загальну лужність, рівну концентрації OH^- , тобто $L = 0,001$ моль/л. У той же час розчин, що містить

0,1 моль/л NaHCO_3 матиме більш низьке значення рН (рН 8,3), але його лужність, яка буде визначатися в основному концентрацією гідрокарбонат-іонів, буде в 100 разів більше, ніж у розчині NaOH з концентрацією 0,001 моль/л.

Зверніть увагу на наступне: якщо рН проби води ще до титрування кислотою нижче 4,5, то про таку воду кажуть як про воду з **нульовою лужністю**.

Визначення лужності корисне при дозуванні хімічних речовин, необхідних для обробки води, що використовують у водопостачанні, а також при реагентній очистці деяких стічних вод. Визначення лужності при надлишкових концентраціях лужноземельних металів важливе при встановленні придатності води для іригації. Разом зі значеннями рН лужність води служить для розрахунку вмісту карбонатів і балансу вугільної кислоти у воді.

Величина лужності природної води має велике значення і з точки зору фотосинтезу, що протікає у водоймах. У спрощеному вигляді процес фотосинтезу можна уявити, реакцією утворення формальдегіду CH_2O – мурашиного альдегіду:



Отже, при зв'язуванні вуглецю і синтезі органічних сполук, в разі відсутності додаткового надходження двооксиду вуглецю, зростає рН розчину, а кількість синтезованих органічних сполук залежить від вмісту CO_2 і HCO_3^- у розчині, або від його лужності. Іноді в природних водоймах, у зв'язку з бурхливим протіканням процесів фотосинтезу і недостатньою швидкістю надходження двооксиду вуглецю, рН піднімається до 10 і вище. Такі високі значення рН, як і **закислення**, негативно позначаються на розвитку водних екосистем.

Оскільки, як зазначалося вище, для поверхневих водойм, що знаходяться в рівновазі з карбонатом кальцію (кальцит) і двооксидом вуглецю, що завжди містяться в атмосферному повітрі, рН природної води має становити 7,3–8,4. Значення лужності в цих водоймах будуть визначатися лише концентрацією гідрокарбонат іонів. Концентрація HCO_3^- -аніонів в таких водоймах вище і, отже, лужність їх буде приблизно дорівнювати 1 ммоль/л.

Слід розуміти, що при відсутності процесів розчинення або осадження лужність води залишається незмінною. При зміні рН середовища відбуваються лише взаємні трансформації компонентів карбонатної системи. Для орієнтовних розрахунків зручно

використовувати розподільну діаграму, яка представляє собою залежність вмісту в мольних частках компонентів карбонатної системи від величини рН розчину (рис.2.1).

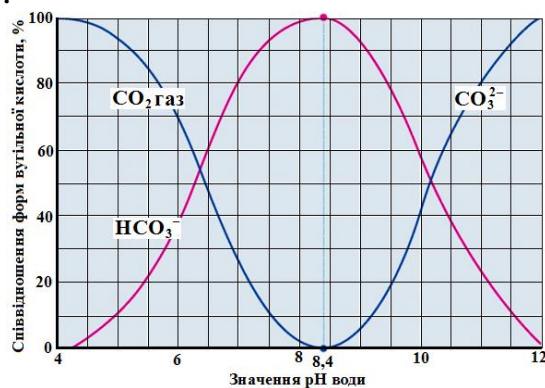


Рис. 2.1. Співвідношення компонентів карбонатної системи (CO₂, HCO₃⁻ і CO₃²⁻) залежно від рН води

Приклад 3. Лужність проби природної вода, визначена при температурі 298К і значенні рН = 6, складає 1,1 ммоль/л. Оцініть:

- 1) концентрації компонентів карбонатної системи в даній пробі води,
- 2) величину парціального тиск CO₂ на поверхні води,
- 3) якими будуть концентрації компонентів карбонатної системи в цій воді, якщо в результаті протікання фотосинтезу рН знизиться до 10, а контакт з повітрям буде порушений (припиниться надходження CO₂).

У розрахунках прийняти, що процеси розчинення або осадження карбонатів в системі не відбуваються і коефіцієнти активності компонентів карбонатної системи рівні одиниці.

Рішення: 1) за умовою завдання потрібно оцінити концентрацію компонентів карбонатної системи ([CO_{2 (р-ін)]}, [HCO₃⁻], [CO₃²⁻]) при двох значеннях рН – 6 і 10 одиниць.

При рН = 6 концентрація іонів водню в воді дорівнює 10⁻⁶ моль/л і, як видно з розподільної діаграми (див. рис. 2.1), в розчині будуть практично відсутні [CO₃²⁻]-іони. Концентрація іонів гідроксилу можна визначити використовуючи рівняння іонного добутку води:

$$K_{\text{акв.}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

звідки

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-6} = 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Тобто, лужність води практично повністю пов'язана з присутністю в розчині гідрокарбонат-іонів:

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

Крім гідрокарбонат-іонів з компонентів карбонатної системи в розчині присутній розчинений двоокис вуглецю, концентрацію якого знайдемо з рівняння дисоціації вугільної кислоти за першою ступеню (K_д¹ = 4,45 · 10⁻⁷ моль/л):

$$K_{\text{д}}^1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 (\text{р-ін})],$$

звідки маємо

$$[\text{CO}_2(\text{p-ін})] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / K_{\text{д}}^1 = 10^{-6} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} / (4,45 \cdot 10^{-7}) = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

2) Парціальний тиск двооксиду вуглецю в повітрі ($p(\text{CO}_2 \text{ г})$), що знаходиться у рівновазі з цим розчином, визначимо відповідно до закону Генрі, використавши наведене в Додатку 8 значення константи

$$K_{\text{Г}}(\text{CO}_2 \text{ г}) = 55,56 / (1,08 \cdot 10^6 \cdot 1,316 \cdot 10^{-3}) = 3,90 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л атм.)}$$

і отриману нами концентрацію $\text{CO}_2 \text{ г}$ у воді:

$$p(\text{CO}_2 \text{ г}) = [\text{CO}_2(\text{p-ін})] / K_{\text{Г}}(\text{CO}_2 \text{ г}) = 2,47 \cdot 10^{-3} / 3,90 \cdot 10^{-2} = 6,32 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$$

3) При $\text{pH} = 10$ концентрація іонів водню $[\text{H}^+]$ в воді складе 10^{-10} моль/л. В цьому випадку в розчині буде практично відсутній розчинений двоокис вуглецю (рис. 2.1) і карбонатна система представлена двома аніонами – $[\text{HCO}_3^-]$ і $[\text{CO}_3^{2-}]$. Оскільки, згідно умов завдання, в системі були відсутні процеси розчинення або осадження, то величина лужності системи не повинна змінитись, тобто можна записати:

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

Концентрацію іонів гідроксиду $[\text{OH}^-]$ визначимо з добутку іонів води:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль/л,}$$

звідки

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

Підставивши це значення у вираз для лужності води отримаємо:

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

Для розрахунку концентрацій HCO_3^- , CO_3^{2-} , скористаємося виразом для константи дисоціації вугільної кислоти по другому ступеню:

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

Оскільки $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л, то можна отримати рівність:

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{д}}^2 / [\text{H}^+] = 4,69 \cdot 10^{-11} / 10^{-10} = 0,47,$$

звідки маємо

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,47 \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

Підставивши значення $[\text{HCO}_3^-]$ в отриманий вираз для лужності води і виконавши необхідні перетворення і обчислення, отримаємо значення концентрації карбонат-іонів:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 0,47 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 2,47 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3},$$

звідки знайдемо концентрацію карбонат-іонів:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} / 2,47 = 4,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Концентрація гідрокарбонат-іонів складе:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) - 2[\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 4,05 \cdot 10^{-4} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Відповідь: при $\text{pH} = 6$, карбонатна система води була представлена: $[\text{CO}_2(\text{p-p})] = 2,47 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; парціальний тиск

двоокису вуглецю в повітрі $p(\text{CO}_{2\text{г}}) = 6,32 \cdot 10^{-2}$ атм; при рН 10, відповідно до зміни умов, концентрації і складу компонентів карбонатної системи змінився: $[\text{HCO}_3^-] = 1,90 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Завдання для СРС

62. Визначте значення рН дощових опадів, що випадали в епоху заледеніння, якщо вони утворювались в рівновазі з атмосферним повітрям, яке містило в якості домішок лише 200 млн^{-1} двоокису вуглецю. На скільки одиниць змінилося рН опадів у теперішній час при вмісті CO_2 в атмосферному повітрі 0,035 %(об.)? У розрахунках прийняти: температуру повітря рівна 288К, тиск 1атм, парціальний тиск парів води 0,0314 атм.
63. Визначте значення рН дощової води, що знаходиться в рівновазі з атмосферним повітрям, яке містить 0,033 %(об.) двоокису вуглецю, $1,6 \text{ млрд.}^{-1}$ двоокису сірки і $1,3 \text{ млрд.}^{-1}$ аміаку? У розрахунках прийняти: температура повітря рівна 298К, тиск 101,3 кПа; парціальний тиск парів води 3,15 кПа.
64. Як зміниться рН водойми в результаті процесу фотосинтезу, який перебігає в умовах, що виключають надходження CO_2 і закінчується утворенням CH_2O у кількості 25 мг/л? У розрахунках прийняти: температура водойми 25°C , лужність води 1,5 ммоль/л, початкове значення рН = 7,6.
65. Оцініть рН дощів в м. Одесі, де основний вклад в закислення атмосферної вологи дає двоокис сірки, середня концентрація якої в приземному шарі повітря становить 50 мкг/м^3 . Виконайте аналогічні розрахунки для промислової зони міста, де середня концентрація SO_2 досягає $1,5 \text{ мг/м}^3$. У розрахунках прийняти: константа дисоціації сірчаної кислоти по першій ступені становить $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; константа Генрі дорівнює $5,4 \text{ моль/(л} \cdot \text{атм)}$.
66. У ставок, об'ємом $1,5 \text{ млн. м}^3$ злили 500 м^3 стічної води з концентрацією хлориду кальцію 20% (густина такого розчину становить $1,1775 \text{ г/мл}$). Як зміниться загальна жорсткість води у ставку, якщо до скиду концентрація Ca^{2+} дорівнювала 140 мг/л, а Mg^{2+} – 60 мг/л.
67. У ставок, об'ємом $2,5 \text{ млн. м}^3$ злили стічну воду, що представляє собою суміш 200 м^3 20% розчину хлориду кальцію і 300 м^3 10% розчину сульфату магнію. Як зміниться загальна жорсткість води в ставку, якщо до скидання концентрація Ca^{2+} дорівнювала 130 мг/л, а Mg^{2+} – 50 мг/л. Густина 20% розчину CaCl_2 становить $1,1775 \text{ г/мл}$, а густина 10% розчину сульфату магнію становить $1,1034 \text{ г/см}^3$.

III. ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ ЛІТОСФЕРИ

Терміни «земля» і «грунт» довгий час вважали за рівнозначні. Грунт розглядався або як зруйнований вивітрюванням різновид гірських порід, або як нанос – пухкий орний шар, в якому знаходяться корені рослин. Лише в кінці XVIII ст. з'явилися перші наукові праці в яких визначено поняття «грунт», викладені закони походження і географічного поширення ґрунтів, показане, що саме в ґрунтах найбільш тісно переплетені і взаємопов'язані геологічні та біологічні процеси, які розвиваються на поверхні Землі. Процеси, які відбуваються в ґрунтовому шарі, є частиною глобальних і регіональних колообігів речовини в природі. Тому знання про генезис ґрунтів, хімічні процеси, що протікають в них, і фізичні властивості ґрунтів необхідні при розгляді питань трансформації домішок у навколишньому середовищі і є невід'ємною частиною уявлень про екологічну хімію навколишнього середовища.

1. Будова літосфери і земної кори та фізичні характеристики ґрунтів

Літосфера – складне утворення переважно твердої речовини, що огортає мантію Землі шаром від 50 до 200 км, який залягає на **астеносфері** – пластичному шарі **верхньої мантії** Землі (рис.3.1). У літосферу також входить шар **верхньої мантії** над астеносферою. Він відділений від земної кори **розділом Мохоровічича** (поверхня Мохо), на якому різко змінюється густина речовини. Літосфера ізостатичне врівноважена (див. на рис 3.1 **рівень компенсації**) на поверхні астеносфери, тобто її блоки займають положення в залежності від їх густини і потужності відповідно до закону Архімеда. Верхню частину літосфери потужністю до 30–60 км на континентах (в середньому 35–40 км) і 5–10 км під океанами називають **земною корою**, яка складається з трьох шарів: **осадового, гранітного і базальтового** (рис.3.1).

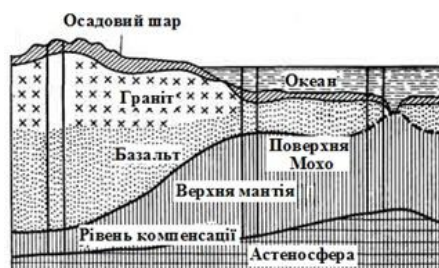


Рис. 3.1. Структура літосфери и земної кори.

Грунт – самостійне природно-історичне органічно-мінеральне тіло, яке виникло в поверхневому (осадовому) шарі літосфери Землі в результаті тривалого впливу біотичних, абіотичних і антропогенних факторів, має специфічні генетико-морфологічні ознаки і властивості, що створюють

відповідні умови для зростання і розвитку рослин. При формуванні ґрунтів утворюються *ґрунтові горизонти*, які складають ґрунтовий профіль (рис.3.2).

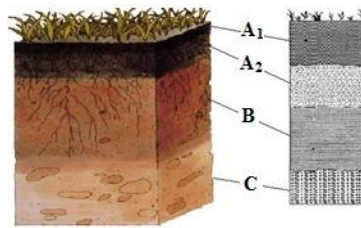


Рис.3.2. Ґрунтовий профіль – вертикальний розріз ґрунту
Горизонти: А₁ – гумусовий (перегнійний); А₂ – елювіальний (вимивання або «винесення»); В – ілювіальний (приплив або «принесення»);
С – материнської породи (підґрунття).

Ґрунти формуються в результаті взаємодії різних ґрунтоутворюючих чинників – материнських порід, природних вод, клімату, рельєфу, рослинного покриву, діяльності тварин і мікроорганізмів, господарського впливу людини.

1.1. Класифікація ґрунтів за гранулометричним складом

Одним з головних ознак ґрунтів є їх механічний склад, що визначає багато фізико-механічних властивостей ґрунтів. Розрізняють первинні механічні елементарні частинки ґрунту, які утворюються в процесі фізичного вивітрювання гірських порід і мінералів, і вторинні, що утворюються шляхом синтезу кінцевих продуктів вивітрювання, процесами коагуляції і біохімічними перетвореннями. Зазвичай механічні елементи ґрунтів поділяють за їх розмірами відповідно до класифікації, розробленої Н.А. Качинським (табл.1), у якій частинки діаметром більше 1 мм часто називають **скелетною частиною ґрунту**, менше 1 мм – **мілкоземом**.

Таблиця 1.

Класифікація механічних елементів ґрунту	
Механічні елементи	Розмір часток, мм
Кам'яниста частина ґрунту	> 3
Гравій	3–1
Пісок крупний	10,5
Пісок середній	0,5–0,25
Пісок дрібний	0,25–0,05
пил крупний	0,05–0,01
пил середній	0,01–0,005
пил дрібний	0,005–0,001
Мул	< 0,001
Мул глинистий	0,001–0,0005
Мул колоїдний	0,0005–0,0001
Колоїди	< 0,0001

Приклад 1. Карбонатні ґрунти мають наступний гранулометричний склад: 42% піску, 28% пилу і 20% глини. Вміст CaCO_3 у ґрунті становить: 5% у піску, 10% у пилу і 20% у глині. Обчисліть гранулометричний склад ґрунту (%):

- 1) в його початковому стані;
- 2) після видалення карбонатів після реакції з кислотою.

Рішення: 1) визначимо масу карбонату кальцію в кожній гранулометричній частині ґрунту. Згідно умов задачі, у 100 г ґрунту міститься 42 г піску, 38 г пилу і 20 г глини. Відповідно, маса карбонату кальцію у вихідному ґрунті містить:

$$m_{\text{CaCO}_3 \text{ у піску}} = 42 \cdot 0,05 = 2,1 \text{ г,}$$

$$m_{\text{CaCO}_3 \text{ у пилу}} = 38 \cdot 0,10 = 3,8 \text{ г,}$$

$$m_{\text{CaCO}_3 \text{ у глині}} = 20 \cdot 0,20 = 4,0 \text{ г.}$$

Отже, маса чистих компонентів ґрунту після обробки кислотою (m_i) складе:

$$m_{\text{піску}} = 42 - 2,1 = 39,9 \text{ г;}$$

$$m_{\text{пилу}} = 38 - 3,8 = 34,2 \text{ г;}$$

$$m_{\text{глини}} = 20 - 4,0 = 16,0 \text{ г.}$$

Процентний вміст компонентів у вихідному ґрунті (ω_i) можна визначити за співвідношенням:

$$\omega_i = m_i \cdot 100 / 100 \text{ г ґрунту,}$$

де m_i – маса відповідних компонентів ґрунту.

Звідси процентний вміст компонентів у вихідному ґрунті складе:

$$\omega_{\text{піску}} = 39,9\%, \quad \omega_{\text{пилу}} = 34,2\% \quad \text{і} \quad \omega_{\text{глини}} = 16,0\%.$$

2) Процентний вміст компонентів ґрунту (ω_i %(мас.)) після видалення з неї карбонатів визначаємо з урахуванням зміни маси наважки ґрунту:

$$\omega_i \text{ %(мас.)} = m_i \cdot 100 / (m_{\text{піску}} + m_{\text{пилу}} + m_{\text{глини}}),$$

$$\omega_{\text{піску}} \text{ %(мас.)} = 39,9 \cdot 100 / (39,9 + 34,2 + 16,0) = 44,3\%,$$

$$\omega_{\text{пилу}} \text{ %(мас.)} = 34,2 \cdot 100 / 90,1 = 38,0\%,$$

$$\omega_{\text{глини}} \text{ %(мас.)} = 16,0 \cdot 100 / 90,1 = 17,8\%.$$

Відповідь: гранулометричний склад ґрунту:

а) в його початковому стані – 39,9%, 34,2%, 16,0%;

б) після видалення карбонатів реакцією з кислотою – 44,3 %, 38,0%, 17,8%.

1.2. Загально фізичні властивості ґрунтів

Властивості ґрунту як єдиного фізичного тіла багато в чому визначаються складом, співвідношенням, взаємодією та динамікою твердої, рідкої, газоподібної і живої фаз. В цьому аспекті особливу роль відіграють фізичні властивості ґрунту, що впливають на характер ґрунтоутворювальних процесів, родючість ґрунту і розвиток рослин.

До загальних фізичних властивостей ґрунтів відносяться:

- **щільність ґрунту** (d_v), г/см³ – це об'ємна маса абсолютно сухого ґрунту, взятого в природному стані (з усіма порами), яку обчислюють за формулою:

$$d_v = m / V,$$

де m – маса абсолютно сухого ґрунту, г; V – об'єм, який займає зразок ґрунту, см³.

Щільність ґрунту залежить від: гранулометричного і мінералогічного складу, вмісту гумусу, обробки та структурного стану ґрунту тощо. Оптимальна щільність ґрунту становить 1,0–1,2 г/см³ і є одним з агрофізических показників родючості ґрунту.

- **щільність твердої фази** (d_t), г/см³ – це маса сухого ґрунту в одиниці об'єму твердої фази ґрунту без пор, яку обчислюють за формулою:

$$d_t = m / V_s,$$

де m – маса сухого ґрунту, г; V_s – об'єм твердої фази ґрунту, см³.

Щільність твердої фази залежить від: природи і співвідношення мінералів, кількості і характеру органічної речовини (гумус, торф). У мінеральних ґрунтах щільність твердої фази, в середньому, 2,6–2,8 г/см³, в торф'яних ґрунтах – в середньому, 1,4–1,8 г/см³.

- **пористість** ($P_{\text{заг.}}$) – це загальний об'єм усіх пір між частинками твердої фази, що дорівнює різниці між об'ємом ґрунту і об'ємом його твердої фази:

$$V_{\text{заг.}} = V - V_s.$$

Її обчислюють, як відсоткове відношення об'єму пор до об'єму ґрунту, зазвичай за показниками щільності ґрунту і щільності твердої фази та висловлюють у %:

$$P_{\text{заг.}} = [1 - (d_v / d_t)] 100\%.$$

Пористість залежить від: гранулометричного складу, структурності, вмісту органічної речовини, в орних ґрунтах – від прийомів окультурення. Якісна оцінка пористості ґрунтів по Н.А. Качинському, наведена у таблиці:

Загальна пористість, %	Оцінка:
> 70	ґрунт надлишкове пористий
65–55	відмінно для культурного орного шару
55–50	задовільно для орного шару
< 50	незадовільна для орного шару
40–25	надмірно низька – характерне для ущільнених ілювіальних горизонтів

- **шпаруватість аерації** ($P_{\text{аер.}}$), у % – називають сумарний об'єм пор, заповнених повітрям, в одиниці об'єму. Її розраховують за формулою:

$$P_{\text{аер.}} = P_{\text{заг.}} - (W \cdot d_v).$$

де: $P_{\text{заг.}}$ – загальна пористість, %; W – вологість ґрунту.

- **питома поверхня ґрунту**, $\text{м}^2/\text{г}$ або $\text{м}^2/\text{см}^3$ – це сумарна поверхня всіх її частинок, віднесена до одиниці ваги або об'єму.

Питома поверхня ґрунту залежить від мінералогічного і гранулометричного складу. Процес диспергування (подрібнення) мінеральної частини ґрунту зазвичай не змінює її ваги, але різко збільшує сумарну поверхню всіх частинок. При цьому ґрунт переходить в більш активний стан, так як зростає поверхнева енергія частинок.

- **питома вага ґрунту** – відношення об'єму ґрунту до ваги твердих частинок, висушеного при температурі $100\text{--}105^\circ\text{C}$.

Питома вага ґрунту залежить від наявності органічних речовин і мінералогічного складу і зазвичай має майже постійну величину, якщо не містить рослинних залишків.

Приклад 2. Обчисліть питому поверхню шарів в 1 г глини, нехтуючи площею бічної поверхні краю пласта і припускаючи, що прошарки мають товщину 1 нм. Густина зразку глини дорівнює $2,65 \text{ г}/\text{см}^3$.

Рішення. Питома поверхня або питома площа поверхні, за визначенням, представляє собою відношення площі поверхні об'єкта до його об'єму ($\text{м}^2/\text{м}^3$) або масі ($\text{м}^2/\text{г}$). У нашому випадку можна прийняти, що це площа поверхні прошарку глини поділена на його масу. Для спрощення рішення задачі вважатимемо, що глина являє собою пакет з безлічі прошарків, товщина яких h , згідно з умовою завдання, дорівнює 1 нм, тобто 10^{-7} см .

Далі, приймемо, що прошарок глини має форму прямокутного паралелепіпеда зі сторонами рівними 1 см заввишки 10^{-7} см (1 нм), об'єм якого складе:

$$V = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3,$$

а маса –

$$m = \rho \cdot V = 2,65 \text{ г}/\text{см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 = 2,65 \cdot 10^{-7} \text{ г}.$$

Площа поверхні одного прошарку сумарно (у прошарку дві поверхні) складе 2 см^2 . Таким чином, шукана величина дорівнює:

$$S_{\text{пит.}} = S / m,$$

$$S_{\text{пит.}} = 2 / 2,65 \cdot 10^{-7} = 7,55 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Відповідь: питома поверхня глини масою 1 г становить $7,55 \text{ м}^2$.

Приклад 3. Визначте об'ємну масу (d_v) проби ґрунту, якщо об'єм циліндра-пробовідбірника складав 480 см^3 , маса пустого циліндра – 19,3 г, маса циліндра з вологим ґрунтом – 760,9 г, вологість ґрунту – 8 %.

Рішення: За визначенням, об'ємна маса ґрунту (d_v), $\text{г}/\text{см}^3$ – це маса одиниці об'єму абсолютно сухого ґрунту з непорушеною будовою, яку визначають за формулою:

$$d_v = m / V,$$

де m – маса абсолютно сухого ґрунту в непорушеному стані, г; V – об'єм зразка ґрунту, см^3 .

Масу абсолютно сухого ґрунту в циліндрі можна обчислити за формулою:

$$m = m_0 \cdot 100 / (100 + W),$$

де m_0 – маса повітряно-сухого ґрунту, г; W – вологість, %.

Отже, об'ємна маса проби ґрунту (тобто щільність ґрунту) складе:

$$d_v = [m_0 \cdot 100 / (100 + W)] / V = \\ = [(760,9 - 19,3) \cdot 100 / (100 + 8)] / 480 = 1,43 \text{ г/см}^3.$$

Відповідь: проба ґрунту має об'ємну масу $1,43 \text{ г/см}^3$.

Механічний склад ґрунтів значно впливає на вологоємність і водопроникність ґрунтів. Під **вологоємністю** ґрунту розуміють здатність ґрунту утримувати вологу, що надходить ззовні – запаси вологи в ґрунті вимірюють у міліметрах, кубічних метрах або тонах на гектар.

Гігроскопічна вологість ґрунту – це кількість води, яку адсорбує сухий ґрунт з атмосфери, відносною вологість якої менше 100%. Максимальна гігроскопічність ґрунту – це найбільша кількість вологи, яку повітряно-сухий ґрунт може увібрати з повітря, максимально насиченого водяною парою (96–100%).

Розрізняють капілярну, польову та повну вологоємність. **Капілярна вологоємність** – це найбільша кількість води, яку ґрунт може утримувати капілярними (менісковими) силами над рівнем підґрунтових вод. Властивість ґрунту утримувати в собі максимальну кількість води після повного зволоження і вільного стікання гравітаційної води в нижні шари називають **польовою** або **найменшою вологоємністю**. Властивість ґрунту вмещувати максимальну кількість води у всіх проміжках (капілярних і некапілярних) називається **повною вологоємністю**.

Під **водопроникністю** ґрунтів розуміють їх здатність вбирати і пропускати через себе воду, що надходить з поверхні. При гарній водопроникності (100–70 мм в першу годину спостереження при напорі води 5 см і температурі 10°C) волога повністю проникає у ґрунт, накопичуючись в ньому. При меншій водопроникності вода стікає по поверхні, викликаючи ерозію.

Кам'яниста частина ґрунту і гравій (табл.1) представлені переважно уламками мінералів і гірських порід, які володіють найбільшою водопроникністю і мізерно малою водоутримуючою здатністю. **Піски** складаються, головним чином, з первинних мінералів з переважанням уламків кварцу, які характеризуються великою водопроникністю. Піщана фракція механічних елементів має в 2–5 разів більшу вологоємність. **Пил** складається з великої кількості уламків кварцу та інших первинних мінералів. У зв'язку з цим ґрунти, в яких переважає середня і дрібна пил, малоструктурні, мають погану водопроникність. **Мул** складається з вторинних (глинистих) мінералів, кількість яких переважає над

первинними мінералами. Муліста фракція має мінімальну водопроникність, але максимальному вологоємність.

Приклад 4. Глинисті і піщані ґрунти мають питому поверхню відповідно 70 і 7 м²/г цілком сухого ґрунту. За умови, що повітряно-сухий ґрунт адсорбує воду тільки поверхнею однорідного шару товщиною 1 нм, обчисліть масовий і відсотковий вміст води в кожному ґрунті.

Рішення. Згідно умов задачі, на поверхні частинок 1 г глинистого ґрунту, що сумарно складають площу 70 м², рівномірно адсорбована вода з товщиною шару $h = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Визначимо об'єм, який займає вода в 1 г цього зразку ґрунту:

$$V = S_{\text{пит.}} \cdot h;$$
$$V = 70 \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Масу води (m) в 1 г такого зразка можна визначити виходячи з густини води (ρ):

$$m = \rho \cdot V.$$

Табличне значення густини води для технічних розрахунків становить 10³ кг/м³ або 10⁶ г/м³.

Таким чином, вміст води в 1 г повітряно-сухого ґрунту складе:

$$m = 10^6 \cdot 7 \cdot 10^{-8} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ г води / г ґрунту.}$$

Відсотковий вміст води у ґрунті є відношення вмісту води у 1 г ґрунту (m) до маси наважки ($m_n = 1 \text{ г}$):

$$\omega \% = m \cdot 100 / m_n,$$
$$\omega \% = 7 \cdot 10^{-2} \cdot 100 / 1 = 7 \%.$$

Таким чином, вміст і процентний вміст води у зразку ґрунту з питомою поверхнею 70 м²/г становить, відповідно 7·10⁻² г води/г ґрунту і 7%.

Аналогічним чином розраховується вміст і процентний вміст води для ґрунти з питомою поверхнею 7 м²/г. Після відповідних обчислень отримаємо: 7·10⁻³ г води/г ґрунту і 0,7% відповідно.

Відповідь: вміст води дорівнює 70 і 7 мг/г абсолютно сухого ґрунту (глинистого і піщаного, відповідно), або 7 і 0,7%.

Завдання для СРС

68. Визначте загальну пористість та шпаруватість аерації ґрунту, якщо його щільність дорівнює 1,18 г/см³, і він має щільність твердої фази 2,58 г/см³ та вологість рівну 21,5 %
69. Визначте питому вагу ґрунту, якщо наважка повітряно-сухого ґрунту – 12 г, гігроскопічна вологість – 1,15 %, маса пікнометра з водою – 204,3 г, маса пікнометра з водою і ґрунтом – 211,6 г.
70. Визначте загальну пористість та шпаруватість аерації ґрунту, якщо щільність ґрунту дорівнює 1,28 г/см³, щільність твердої фази ґрунту – 2,68 г/см³, вологість ґрунту – 10,0 %.

71. Визначте об'ємну масу ґрунту, якщо пробовідбірник мав об'єм 50 см³ і масу 45,6 г, а маса його з вологим ґрунтом складала 130,6 г, при вологості ґрунту 11 %.
72. Визначте питому вагу ґрунту, якщо: наважка повітряно-сухого ґрунту – 10 г, гігроскопічна вологість – 5,18 %, маса пікнометра з водою – 143,4 г, маса пікнометра з водою і ґрунтом – 149,15 г.
73. Об'єм заповнених при стандартних умовах повітрям пор в ґрунті дорівнює 0,32 см³/см³ ґрунту. Вміст O₂ в ґрунтовому повітрі становить 18 % (об.). Обчисліть об'єм O₂ в м³/м³ ґрунту та масу O₂ в г/м³ ґрунту, якщо температура ґрунту 17°C.
74. Щільність ґрунту 1,26 г/см³, щільність його твердої фази 2,67 г/см³, вологості – 18,5%. Визначити, розраховуючи на 1 га шару потужністю 22 см, :
- масу сухого ґрунту в т/га;
 - масу вологого ґрунту у т/га.
75. Обчислити вологість ґрунту, якщо маса стаканчика з вологим ґрунтом – 65,4 г, а після сушіння – 55,1 г. Маса стаканчика-пробовідбірника 22,5 г.

2. Хімічний склад літосфери, земної кори та ґрунтів

Хімічний склад літосфери постійно оновлюється. Пояснюється це постійним переміщенням хімічних елементів у складі газів, водних і твердих розчинів. Завдяки міграції елементів між різними верствами земної кори, а також між материками і океанами здійснюється взаємний обмін речовиною. Особливості будови земної кори під континентами і океанами стали причиною поділу її на два типи: **континентальну** і **океанічну**. Досить часто виділяють ще третій тип земної кори – перехідний: в цій зоні спостерігається чергування ділянок континентальної і океанічної кори. В континентальній земній корі має місце підвищений вміст **оксидів кремнію, натрію, калію і фосфору**, в океанічному типі – **оксидів алюмінію, кальцію, заліза, титану, марганцю**.

2.1. Поширеність елементів в земній корі і ґрунтах

Середній вміст хімічних елементів в земній корі першим почав визначати американський геохімік Ф. Кларк. А.Е. Ферсман запропонував числа, що виражають середній вміст хімічних елементів в земній корі, космічних тілах, геохімічних або космохімічних системах і ін., по відношенню до загальної маси виділеної системи, називати **числами Кларка (К)**. У науковій літературі синонімом цього терміну є **кларки елементів** або просто, **кларк елемента**. Розрізняють **вагові кларки** (вимірюються в %, г/г, г/кг або г/т) і **атомні** (в атомних відсотках, проміле

(‰), мільйонних частках (г/т) або по відношенню до змісту одного з найбільш поширених елементів, наприклад, кремнію).

Розподіл хімічних елементів в земній корі (Додаток 15) підпорядковується певним закономірностям, це:

1. Закон Кларка-Вернадського, який стверджує, що всі хімічні елементи є скрізь (закон про загальне розсіювання);
2. З ускладненням будови атомного ядра хімічних елементів, його навантаженням, кларки елементів зменшуються (Ферсман);
3. У земній корі переважають елементи з парними порядковими номерами і атомними масами;
4. Серед сусідніх елементів, у парних завжди кларки вище, ніж у непарних (встановили Оддо і Гаркіс);
5. Особливо великі кларки елементів, атомна маса яких ділиться на 4 (O, Mg, Si, Ca ...), а починаючи з Al, підвищеним кларком володіє кожен 6-й елемент (O, Si, Ca, Fe).

Приклад 1. Використовуючи дані таблиці Додатку 15, визначте мольні співвідношення атомів кисню і кремнію в земній корі.

Рішення. Як видно з даних Додатку 15, масові кларки кисню і кремнію в земній корі рівні 47,0 і 29,5 % (мас.). Атомні маси кисню і кремнію рівні 16 і 28, відповідно. Кількість молей атомів кисню і кремнію в 100 г земної кори визначається наступним чином:

$$n = m / A,$$

де n – кількість молей; m – маса елемента в 100 г земної кори, г; A – молярна маса атомів елемента, г/моль.

Відповідно до цього, кількість молей кисню $n(\text{O})$ і кремнію $n(\text{Si})$ складе:

$$n(\text{O}) = 47,0 / 16 = 2,9 \text{ (моль);}$$

$$n(\text{Si}) = 29,5 / 28,1 = 1,1 \text{ (моль).}$$

Шукане співвідношення дорівнює:

$$n(\text{O}) / n(\text{Si}) = 2,9 / 1,1 = 2,6.$$

Відповідь: мольне співвідношення атомів кисню і кремнію в земній корі рівне 2,6.

Міграція хімічних елементів призводить до значного перерозподілу концентрації елементів – їх вміст в корі вивітрювання, ґрунтах, водах, організмах відрізняється від Кларка в літосфері. Кількісно ця відмінність, за пропозицією В.І. Вернадського, виражається **Кларком концентрації** (K_k) – це є відношення вмісту даного елемента в природному об'єкті (C_i) до Кларку у літосфері (K):

$$K_k = C_i / K.$$

Кларки концентрації завжди більше 0. Якщо $K_k = 1$, то вміст елемента в об'єкті рівний його вмісту в літосфері. Якщо K_k менше 1, то

обчислюють **Кларки розсіювання** (K_p) – це є відношення Кларка елемента в літосфері до його вмісту в даному природному об'єкті C_i , тобто K_p є зворотною величиною K_k :

$$K_p = K / C_i = 1/K_k.$$

Таким чином, Кларки концентрації і Кларки розсіювання – це показники, що характеризують відносну поширеність хімічних елементів у природних об'єктах. Середній вміст хімічних елементів в осадкових і ґрунтоутворюючих породах іноді називають Кларками таких порід. Одні типи порід близькі за хімічним складом до літосфери, інші відрізняються від неї і між собою. У таблиці 2 наведені дані про елементний склад ґрунтів різних видів, що показують усереднений склад метрового шару ґрунту. Цей шар включає 2–3 (а іноді і більше) ґрунтових горизонтів,

Таблиця 2.

Усереднений елементний склад (в %) абсолютно сухого ґрунту, проба якого була узята з шару завтовшки один метр (по Кудрину, 1963)

Грунти: Елементи	Торф'яні	Суглинні	Супіщані	Піщані	Сірі лісові	Чорноземи	Бурі лісові	Ґрунт в середньому	Материнські породи
Na	0,07	1,28	0,90	0,16	0,76	0,65	1,09	1,02	1,00
K	0,30	2,04	1,81	0,33	1,60	1,36	1,41	1,70	1,91
Mg	0,13	0,72	0,70	0,09	1,02	0,95	1,08	0,92	0,91
Ca	1,20	0,78	0,58	0,28	1,24	2,36	1,98	1,76	2,05
Mn	0,05	0,20	–	0,06	0,06	0,08	0,17	0,16	0,10
Ti	–	0,28	–	–	0,45	0,46	0,38	0,38	–
Fe	0,50	3,02	1,16	0,55	3,80	3,59	5,77	3,24	3,30
Al	0,12	6,33	4,31	1,72	6,67	6,86	8,23	6,60	6,25
Si	1,00	34,86	39,57	43,77	33,45	31,71	28,89	32,94	33,00
S	0,240	0,031	0,020	0,026	0,076	0,156	0,150	0,090	0,030
P	0,200	0,054	0,022	0,022	0,044	0,071	0,062	0,060	0,040
N	1,900	0,080	0,066	0,060	0,115	0,200	0,150	–	–
C	карбонатів	–	–	–	0,04	0,38	0,25	0,24	0,40
	гумусу	53,33	0,66	0,67	0,64	1,25	2,20	1,40	–
H	5,33	0,06	0,05	0,04	0,09	0,16	0,11	0,10	0,10
O	36,86	49,60	50,66	52,20	49,27	48,74	47,93	49,09	51,03

генетичне пов'язаних між собою шарів ґрунту, що формуються в результаті розчленовування материнської породи в процесі ґрунтоутворення.

Приклад 2. Провести підрахунок Кларків концентрації (K_k) і розсіювання (K_p) елементів торф'яного ґрунту з використанням даних таблиці 2 і відомостей про Кларк елементів (Додаток 15).

Рішення. Обчислимо Кларк концентрації Na у торф'яному ґрунті:

$$K_k(\text{Na}) = C_i / K = 0,07 / 2,3 = 0,03,$$

отримана величина менша за одиницю, тобто слід обчислити величину Кларку розсіювання:

$$K_p(\text{Na}) = K / C_i = 1 / 0,03 = 32,9,$$

де K – Кларк літосфери, C_i – вміст елемента у абсолютно сухому ґрунті. Аналогічним чином обчислюємо K_k (або K_p) інших елементів у торф'яному ґрунті. Отримані значення заносимо у відповідну графу таблиці:

Елементи	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Al	Si	P	H	O
K_k (Na)	–	–	–	–	–	–	–	–	2,2	48,5	
K_p (Na)	32,9	5,3	23,1	4,2	0,6	0,1	67,5	26,7	–	–	1,3

Відповідь: значення Кларків концентрації (K_k) і розсіювання (K_p) елементів торф'яного ґрунту наведені у таблиці.

Валовий склад мінеральної частини осадових і ґрунтоутворюючих порід прийнято виражати у вигляді процентного вмісту оксидів на суху наважку або на прожарений ґрунт (табл.3). Перерахунки на безгумусний, безкарбонатний і прожарений ґрунт проводять для судження про перерозподіл елементів в ґрунтовому профілі в процесі ґрунтоутворення.

Таблиця 3

Приклади хімічного складу гіпотетичних осадових і ґрунтоутворюючих порід, %(мас.)

Компоненти	Приклад		
	1	2	3
SiO ₂	59,20	7,41	81,37
TiO ₂	1,20	0,14	0,28
Al ₂ O ₃	16,14	1,55	3,83
Fe ₂ O ₃	4,36	0,70	4,21
FeO	3,24	1,20	0,16
MnO	0,09	0,15	0,03
MgO	3,14	2,70	0,84
CaO	2,52	45,44	1,10
Na ₂ O	3,82	0,15	0,07
K ₂ O	1,97	0,25	0,31
P ₂ O ₅	0,17	0,16	0,20
CO ₂	0,41	39,27	0,59
SO ₃	–	0,02	0,15

Приклад 3. Перерахувати масові відсотки оксидів елементів (табл. 3, приклад 1) на масові відсотки елементів.

Рішення: Виходячи із загальних міркувань, кількість оксиду в ґрунті повинна бути пропорційна кількості будь-якого елемента, що входить до його складу, тобто:

$$\frac{m(E_xO_y)}{M(E_xO_y)} = \frac{m \cdot (xE)}{M(E)}$$

де $m(E_xO_y)$ і $m(xE)$ – маса оксиду і маса елемента у ґрунті, %(мас.); $M(E_xO_y)$ і $M(E)$ – молярна маса оксиду і молярна (атомна) маса елемента оксиду.

Отже, для двоокису кремнію (табл.3, приклад 1) маємо:

$$m(\text{Si}) = m(\text{SiO}_2) \cdot M(\text{Si}) / M(\text{SiO}_2) = \\ = 59,20 \cdot 28,1 / (28,1 + 2 \cdot 16) = 27,68 \text{ \% (мас.)}.$$

Аналогічним чином обчислимо вагові відсотки інших елементів.

Відповідь: наведемо у вигляді таблиці –

Елемент	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	C ⁴⁺
%(мас.)	27,7	0,7	8,5	...								

2.2. Органо-мінеральні сполуки у ґрунтах

Органічна речовина ґрунту – це сукупність всіх органічних сполук, присутніх в ґрунтовому профілі, за винятком тих з них, які входять до складу живих організмів. Вміст у ґрунтах різних органічних сполук змінюється в широких межах – від декількох відсотків до слідів – і, в основному, визначається процесами ґрунтоутворення.

Всі органічні речовини ґрунту поділяються на дві великі групи. Перша – це **неспецифічні** органічні речовини ґрунтів – відмерлі частини живих організмів, які ще не втратили своєї анатомічної будови: коріння і стебла рослин, залишки мікроорганізмів і тварин, що мешкали в ґрунті. Вони піддаються в ґрунті особливому процесу – гуміфікації, в результаті якої утворюються ґрунтові органічні сполуки другої групи: **гумус** або **перегній** – це **проміжні і специфічні** органічні речовини ґрунтів.

До складу гумусу включають **гумінові кислоти** (ГК), **фульвокислоти** (ФК), які часто об'єднують під загальною назвою «**гумусові кислоти**», і **гумін**, тобто склад гумусу можна представити у вигляді формули:



Елементний склад молекули ГК: вуглець – 46-61, кисень – 33-38, азот і водень – по 3-6 %(мас.), а також фосфор і сірка. Середній вміст вуглецю в ГК чорноземів становить 55-61%, сіроземів – 49-58%, дерново-підзолистих ґрунтів – 46-53%, у ФК, названих ґрунтів, вуглецю – 36-44%.

Структурні елементи гумусових кислот або ФК у %(мас.): вуглеводи 20-30, амінокислоти 5-10, ароматичні сполуки – від 3-5 до 25-30.

Гумін – неекстрагуєма частина гумусу, що не вилучається з ґрунтів лужними розчинами навіть при нагріванні. Найбільш міцно гумін пов'язаний з мінеральною частиною, глинистими мінералами.

Гумусу належить провідна роль в хімічному і біологічному вивітрянні мінералів і гірських порід і різноманітних процесах руйнування мінеральної частини ґрунту. Тому створення бездефіцитного балансу вуглецю в ґрунтах, тобто стабільного вмісту гумусу, є постійною турботою людства. Гумусовий стан ґрунту – це система показників, що

характеризує вміст і запаси гумусу, профільний його розподіл, збагаченість азотом, тип гумусу і його фракційний склад та ін. Деякі з цих показників наведені в Додатку 16. Так, наприклад, вміст гумусу в генетичному горизонті або будь-якому шарі ґрунту в розрахунку на певну площу, характеризує величину **запасу гумусу (ЗГ)**, який визначають за формулою:

$$\text{ЗГ} = C \cdot h \cdot d,$$

де C – вміст гумусу, %; h – потужність ґрунтового шару, см; d – щільність ґрунту, г/см³.

Приклад 4. У 1 м² орного шару ґрунту міститься 6,5 кг органічного вуглецю, а інтенсивність дихання ґрунту становить 9 г СО₂/(м² · добу). Яка частина органічного вуглецю губиться у добу на дихання? Середня швидкість виділення СО₂ протягом року – 2,5 г СО₂/(м² · добу), а вміст органічного вуглецю підтримується за рахунок надходження з рослинних залишків. Обчисліть час обороту для вуглецю.

Рішення: перш за все визначимо кількість вуглецю $m(C)$, що виділяється при диханні ґрунту у вигляді СО₂. Для цього необхідно врахувати кількість вуглецю, що міститься в одній молекулі двоокису вуглецю. Складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{в } 44 \text{ г СО}_2 \text{ міститься } \text{—————} 12 \text{ г вуглецю} \\ \text{в } 9 \text{ г СО}_2 / (\text{м}^2 \cdot \text{добу}) \text{ міститься } \text{—————} m(C) \text{ г вуглецю} / (\text{м}^2 \cdot \text{добу}). \end{array}$$

Звідси маємо:

$$m(C) = 9 \cdot M(C) / M(\text{СО}_2) = 9 \cdot 12 / 44 = 2,45 \text{ г вуглецю} / (\text{м}^2 \cdot \text{добу}),$$

де $M(C)$ і $M(\text{СО}_2)$ – молекулярні маси вуглецю і СО₂.

Далі, визначимо частину вуглецю (ω_C , %), яка втрачається у добу з диханням, при цьому вміст органічного вуглецю у ґрунті ($C_{\text{орг}}$) необхідно перевести в грами:

$$\omega_C = m(C) \cdot 100 / C_{\text{орг}} = 2,45 \cdot 100 / 6,5 \cdot 10^3 = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ \%}.$$

Щоб відповісти на друге питання – час обороту вуглецю (τ) – визначимо відношення загального вмісту вуглецю у ґрунті до середньої кількості вуглецю, що виділяється з диханням протягом 365 днів:

$$\tau = 6500 / [2,45 \cdot (12 / 44) \cdot 365] = 26,65 \text{ р.}$$

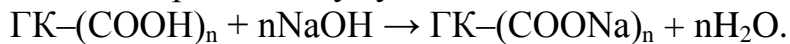
Відповідь: на дихання губиться у добу 0,038% вуглецю; час обороту вуглецю становить 26 років і 237 днів.

Всі види продуктів взаємодії неспецифічних органічних речовин ґрунту або специфічних гумусових речовин з мінеральними компонентами (катіонами металів, гідроксидами, неорганічними аніонами, силікатами та ін.) об'єднують в поняття **органо-мінеральні сполуки**. Відповідно до відомої класифікації, розробленої Л.Н. Александровою, органо-мінеральні сполуки ґрунтів ділять на три групи:

- 1) іонні солі,

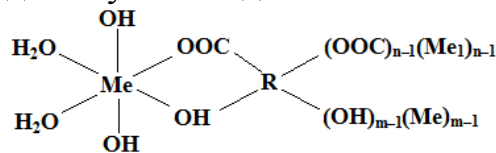
- 2) комплексно-гетерополярні солі,
- 3) сорбційні комплекси.

Іонні (або **прості**) солі гумусових кислот утворюються в результаті протікання реакції нейтралізації гумусових кислот:



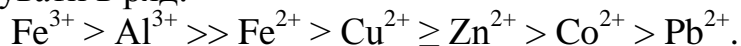
Залежно від рН середовища, заміщення протонів протікає як по карбоксильним, так і по фенольним ОН-групам. До складу таких солей (**гуматів**) окрім Na^+ можуть входити катіон K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} і ін. Іоні солі лужних металів і амонію добре розчинні у воді і зустрічаються тільки в деяких солонцях і содових солончаках. Гумати магнію розчиняються краще, ніж гумати кальцію. Вони можуть переходити в розчин і мігрувати у межах ґрунтового профілю.

Комплексно-гетерополярні солі утворюються коли вільні карбоксильні і фенольні ОН-групи комплексних солей металів гумусових кислот вступають в подальшу взаємодію з катіонами металів:



де $\text{Me} - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Me}_1 - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$.

За здатністю утворювати сполуки з гумусними речовинами різні катіони можна розташувати в ряд:



Положення металів в цьому ряду може змінюватися в залежності від рН середовища і природи гумусових кислот.

Комплексні сполуки і іонні солі гумінових кислот беруть участь в трансформації мінеральних компонентів ґрунтів і міграційних процесах, шляхом часткового зниження небезпеки забруднення ґрунтів токсичними металами, пов'язаними у малорухомі сполуки.

Сорбційні комплекси утворюються в ґрунті у процесі взаємодії гумусових речовин з кристалічними або з аморфними мінералами ґрунтів, тому їх іноді називають **глино-гумусні**.

Приклад 5. Ґрунт містить 4,3 % органічної речовини. Обчисліть процентний вміст С і N у ґрунті, якщо органічна речовина містить 60% С і масове відношення С/N дорівнює 10 : 1.

Рішення. Відповідно до умови завдання, в 100 г ґрунту міститься 4,3 г органічної речовини. Отже, вміст вуглецю складе:

$$m(\text{C}) = 4,3 \cdot 60 / 100 = 2,58 \text{ г.}$$

Обчислимо процентний вміст елементів:

$$\omega_{\text{C}} = m(\text{C}) \cdot 100 / 100 = 2,58 \cdot 100 / 100 = 2,58 \text{ \%};$$

$$\omega_{\text{N}} = \omega_{\text{C}} / 10 \approx 0,26 \text{ \%}.$$

Відповідь: процентний вміст вуглецю і азоту у ґрунті рівні 2,58% і 0,26%, відповідно.

Завдання для СРС

76. Визначить масові відсотки елементів, наведених у Додатку 15, на атомні відсотки їх по відношенню до кисню.
77. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *суглинних* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларки їх елементів (Додаток 15).
78. Перерахувати масові відсотки оксидів елементів табл. 3, (приклад 2) на масові відсотки елементів.
79. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *супіщаних* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларки їх елементів (Додаток 15).
80. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *супіщаних* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларк їх елементів (Додаток 15).
81. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів ґрунту з використанням табличних даних табл.3 (приклад 1) і відомостей про Кларки елементів (Додаток 15).
82. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *піщаних* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларки їх елементів (Додаток 15).
83. Перерахувати масові відсотки оксидів елементів (табл. 3, приклад 3) на масові відсотки елементів.
84. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *сірих лісових* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларки їх елементів (Додаток 15).
85. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *бурих лісових* ґрунтів з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларк їх елементів (Додаток 15).
86. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів ґрунту з використанням табличних даних табл.3 (приклад 2) і відомостей про Кларки їх елементів (Додаток 15).
87. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *чорноземів* з використанням табличних даних (табл.2) і відомостей про Кларк їх елементів (Додаток 15).
88. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів ґрунтів середнього складу, використовуючи табличні дані (табл.2) і відомості про Кларки елементів (Додаток 15).
89. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів ґрунту з використанням табличних даних табл. 3 (приклад 3) і відомостей про Кларки елементів (Додаток 15).

90. Провести підрахунок Кларків концентрації (Кк) і розсіювання (Кр) елементів *материнських порід*, склад яких наведено у табл. 2, використовуючи відомості про Кларки їх елементів (Додаток 15).
91. Середній вміст гумусу в орних ґрунтах 1,9%. Оцініть запас гумусу (т/га) і вкажіть рівень показника гумусового стану ґрунту. Щільність шару ґрунту дорівнює 1,5 г/см³.
92. За наявними даними ґрунти суходолу втрачали в середньому за 5000 років по 25 млн.т. вуглецю гумусу щорічно, але в останні 30 років – зі швидкістю 500 млн.т. вуглецю щорічно. Оцініть, задаючись територією суші і площею орних земель (25 млн. км²), сумарні втрати вуглецю за останні 30 років.
93. В даний час швидкість втрат гумусового шару становить в середньому 1 см щорічно. Зменшення потужності гумусового шару на 1 см викликає зниження на 100 кг з 1 га потенційного врожаю зернових культур у чорноземах. Оцініть наслідки для світової спільноти, якщо середня врожайність зернових культур у світі складає 28 центнерів з га.
94. Середній вміст гумусу в орному шарі ґрунту (товщиною 30 см) в Одеській області становить 2,0%. Оцініть його запаси (d – щільність шару ґрунту дорівнює 1,1-1,4 г/см³) і середню потребу ґрунтів в органічних добривах, якщо середня щорічна кількість вступників в ґрунт органічних залишків становить 0,5 т/га, коефіцієнт мінералізації гумусу дорівнює 0,75, а коефіцієнти гуміфікації рослинних залишків і органічних добрив рівні, відповідно 0,25 і 0,15.
95. По загальній масі ґрунтового мікроорганізму становлять більшу частину мікроорганізмів нашої планети: у 1г чорнозему їх міститься до $10 \cdot 10^9$ одиниць або приблизно 8-10 т/га. Середній час подвоєння їх мас становить 20–120 хв. Оцініть середній час життя ґрунтових мікроорганізмів.

3. Кислотно-основні властивості ґрунтів

Важливою характеристикою ґрунтів є їх кислотно-основні властивості (реакція середовища), які визначаються ступенем кислотності і лужності ґрунтових розчинів, суспензій і ґрунтових паст, що виражаються величиною рН. Кількісно кислотність і лужність визначають за вмістом титрованих, відповідно, лугами (зазвичай NaOH) або кислотами (HCl) речовин, що володіють кислими або лужними властивостями. За формами прояву кислотних і лужних властивостей ґрунтів прийнято розрізняти актуальну і потенційну кислотність і лужність ґрунтів.

3.1. Кислотність ґрунтів і ступень насичення ґрунту основами

Актуальна кислотність – це кислотність ґрунтового розчину, що визначається підвищеною концентрацією іонів водню у порівнянні з іонами гідроксилу. Актуальна кислотність може бути виражена в рН або міліеквівалентах (мекв) на 100 г ґрунту.

На практиці частіше вимірюють рН водної витяжки або водної суспензії, а не рН ґрунтових розчинів. Кислотність ґрунтових розчинів пов'язана з присутністю в ґрунтах вільних органічних (головним чином гумусових) і неорганічних (переважно вугільної) кислот та інших органічних і мінеральних сполук, здатних впливати на кислотно-основну рівновагу в ґрунтових розчинах. Серед таких органічних компонентів ґрунтів слід назвати сполуки, що містять фенольні ОН-групи, а серед мінеральних компонентів – сполуки, що містять катіони Al^{3+} і Fe^{3+} , кислотні властивості яких порівнянні з кислотними властивостями таких кислот, як вугільна і оцтова.

У водних розчинах, як відомо, добуток констант основності ($K_{осн.}$) і кислотності ($K_{кисл.}$) відповідних кислотно-основних пар дорівнює іонному добутку води. Іонний добуток чистої води змінюється при атмосферному тиску від $0,1139 \cdot 10^{-14}$ ($0^\circ C$) до $9,614 \cdot 10^{-14}$ ($60^\circ C$), а близько $25^\circ C$ має значення $1,008 \cdot 10^{-14}$. Тому для ґрунтових розчинів зазвичай приймають:

$$K_{осн.} \cdot K_{кисл.} = 10^{-14} \quad \text{або} \quad pK_{осн.} + pK_{кисл.} = 14,$$

де $K_{осн.}$ і $K_{кисл.}$ – константи основності і кислотності, відповідно; $pK_{осн.}$ і $pK_{кисл.}$ – негативні логарифми відповідних констант (табл.4).

Таблиця 4.

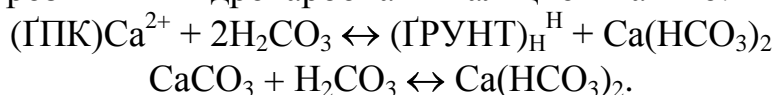
Значення $pK_{осн.}$ і $pK_{кисл.}$ для кислотно-основних пар у ґрунті (по Л. А. Воробйової)

Реакція	$pK_{осн.}$	$pK_{кисл.}$
$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + OH^-$	13,8	0,2
$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$	6,4	7,6
$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$	12,4	1,6
$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + OH^-$	7,2	6,8
$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$	10,3	3,7
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$	7,0	7,0
$H_3SiO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 + OH^-$	9,4	4,6
$H_2BO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2BO_3 + OH^-$	9,1	4,9
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$	7,0	7,0

Порівняння значень констант основності відповідних кислотно-основних пар показує (табл.4), що найбільш сильними основними властивостями у ґрунтах володіють іони S^{2-} , PO_4^{3-} і CO_3^{2-} .

Активна реакція ґрунтів залежить від складу катіонів **ґрунтового поглинаючого комплексу (ГПК)**. Якщо ґрунт насичений катіонами

кальцію і магнію і в ній з'являються карбонати цих металів, що призводить до утворення розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію:



У цьому випадку значення рН встановлюється в межах 7-8, тобто реакція середовища близька до нейтральної або лужної (табл.5). Така реакція характерна для звичайних потужних чорноземів. У ґрунтах лісової зони, в тому числі і в ґрунтах Західної України, в складі поглинених катіонів значне місце займають водень і алюміній при невисокому вмісті кальцію і магнію. Тому у ґрунті буде накопичуватися вільна вугільна кислота, крім того, у ґрунті можуть бути розчинні кислоти і гідролітичні кислі солі алюмінію:



Тут значення рН змінюється в межах 4,7–7,0, а для більшості дерново-підзолистих, торф'яно-болотних ґрунтів воно коливається в межах 4,0–5,5.

Таблиця 5.

Рівні кислотності і лужності ґрунтів (І.С. Каурічев)

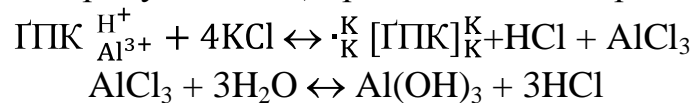
Ґрунти	рН	Кислотність* або лужність ґрунтів
Болотні, болотно-підзолисті, червоноземи	<4,5	Сильнокислі
Підзолисті, дерново-підзолисті, червоноземи	4,6–5,0 5,1–5,5	Кислі
Окультурені дерново-підзолисті і червоноземи, сірі лісові	5,6–6,0	Слабкокислі
Сірі лісові, чорноземи	6,1–7,1	Близька до нейтральних
Південні чорноземи, каштанові, сіроземи з ознаками солонцюватих	7,2–7,5	Нейтральні
Солонці, солончаки	7,6–8,5	Слабколужні
Содові солонці, солончаки	>8,5	Лужні

*– для кислих ґрунтів – витяжка 1М КСl, для лужних – водна.

Актуальна кислотність має велике значення в житті рослин і мікроорганізмів, які відчувають на собі її постійний вплив. Для більшості культурних рослин оптимум рН ґрунтового розчину знаходиться в межах 5,5-7,0, і тільки чайний кущ вважають за краще кислу реакцію. Кислотність залежить від багатьох факторів і стабільність її визначається буферними властивостями ґрунту.

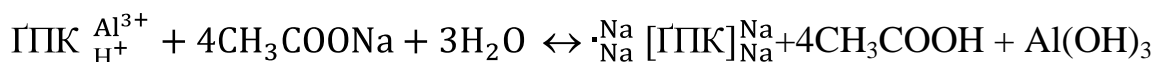
Потенційна кислотність – це кислотність твердої фази ґрунту, яка обумовлена наявністю в ГПК іонів водню і алюмінію у обмінному стані. За способом її визначення розрізняють обмінну і гідролітичну кислотність.

Обмінна кислотність обумовлена наявністю в поглиненому стані іонів водню і алюмінію, здатних обмінюватися на катіони нейтральних солей, наприклад хлориду калію. Цю реакцію можна представити так:



Обмінна кислотність найбільш яскраво виражена в підзолистих і червоноземних ґрунтах (рН 3-4). Вона не проявляється або слабо проявляється в підзолених і вилужених чорноземах, а у ґрунтах з нейтральною або лужною реакцією не визначається. Для орного шару дерново-підзолистих ґрунтів рН сольової витяжки коливається від 4 до 6, а в добре окультурених ґрунтах знижується до 6,0–6,5.

Гідролітична кислотність (H_r) визначається наявністю в ґрунті поглинених іонів водню і алюмінію, здатних обмінюватися на катіони гідролітичне лужних солей. Для її визначення зазвичай використовують 1М розчин CH_3COONa з рН 8,2. Катіони натрію витісняють з ГПК водень і алюміній за схемою:



Гідролітична кислотність є першою формою кислотності, що з'являється при збідненні ґрунту основами. Власне вона не шкідлива (при відсутності обмінної кислотності) для рослин, але важлива для встановлення доз вапна при вапнуванні і при визначенні меж ефективності фосфоритного борошна. Її виражають у міліеквівалентах (мекв.) на 100 г ґрунту і використовують для визначення повних доз вапна.

Величина рН ґрунтового розчину залежить не тільки від розмірів обмінної і гідролітичної кислотності, а й від ступеню насиченості ґрунту основами.

Ступенем насиченості ґрунтів основами називається відношення суми обмінно-поглинутих катіонів основ до ємності поглинання катіонів.

Сума обмінно-поглинутих основ показує загальний вміст в ГПК катіонів основ – Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ і ін. Її зазвичай називають **сумою обмінних основ (S)**. **Ємністю поглинання**, або ємністю катіонного обміну (ЄКО), називають максимальний вміст обмінно-поглинених катіонів в ґрунті, тобто

$$\text{ЄКО} = S + H_r.$$

Таким чином, ступінь насиченості ґрунту основами (O) обчислюють за формулою:

$$O = S \cdot 100 / (S + H_r),$$

де S – сума обмінних основ, мг-екв/100 г; H_r – гідролітична кислотність, мг-екв/100 г; $(S + H_r)$ – ємність катіонного обміну, або ЄКО; 100 – перерахунок у %.

Величина насиченості ґрунту основами показує, яка частина від усіх поглинутих ґрунтом катіонів доводиться на поглинені основи. При ступеню насиченості менше 100% ґрунт відносять до групи не насичених основами.

Ступінь насиченості часто обчислюють для визначення потреби ґрунтів у вапнуванні і розрахунку маси вапна, необхідного для нейтралізації кислого ґрунту.

Приклад 1. ЕКО ґрунту становить 0,25 моль зарядів катіонів/кг, при цьому 65% ЕКО обумовлені іонами H^+ і Al^{3+} . Обчисліть кількість вапна (г $CaCO_3$ /кг ґрунту), необхідного для нейтралізації цієї обмінної кислотності.

Рішення. Згідно з умовою задачі, кількість зарядів (q), обумовлене іонами H^+ і Al^{3+} , становить:

$$q = \text{ЕКО} \cdot \omega,$$

де H^+ і Al^{3+} – частка заряду, обумовлена іонами H^+ і Al^{3+} , тобто

$$q = 0,25 \cdot 0,65 = 0,1625 \text{ (моль}_{\text{зар.}}/\text{кг}).$$

Необхідна кількість $CaCO_3$ для нейтралізації (з урахуванням того, що іони кальцію несуть заряд 2^+), можна визначити з наступної рівності:

$$q/2 = n_{CaCO_3} = m_{CaCO_3} / M_{CaCO_3},$$

де M_{CaCO_3} – молярна маса карбонату кальцію, що дорівнює 100 г/моль.

Звідки маємо:

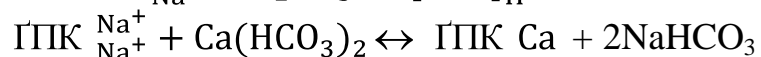
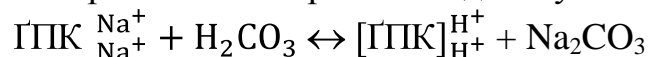
$$\begin{aligned} m_{CaCO_3} &= q \cdot M_{CaCO_3} / 2 = \\ &= 0,1625 \cdot 100 / 2 = 8,125 \text{ г} \end{aligned}$$

Відповідь: для нейтралізації необхідно 8,125 г $CaCO_3$ /кг ґрунту.

3.2. Лужність і буферність ґрунту

Актуальна лужність обумовлена наявністю в ґрунтовому розчині гідролітичне лужних солей: карбонатів і гідрокарбонатів калію і натрію, кальцію і магнію (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$).

Потенційна лужність обумовлена наявністю у ґрунтовому розчині поглиненого натрію і проявляється при взаємодії з вугільною кислотою:



Лужність ґрунтів, як і кислотність, виражається в міліеквівалентах на 100 г ґрунту і її прийнято оцінювати за значенням актуальною кислотності, яка визначається у водній витяжці.

Лужна реакція несприятлива для більшості рослин, при цьому ґрунти набувають певні фізичні і хімічні властивості. При рН 9 – 10 вони відрізняються твердістю у сухому та в'язкістю і липкістю у вологому стані. Лужність характерна для солонців, сіроземів, каштанових і засолених ґрунтів. Для зниження лужності солонців застосовують суперфосфат,

сульфат амонію, гній. Зазвичай усувають лужність гіпсуванням, яке проводиться при вмісті більше 10% поглиненого натрію від ємності катіонного обміну.

Буферність ґрунтів – це властивість ґрунту підтримувати постійну рН ґрунтового розчину. Так, якщо у ґрунт додати трохи соляної кислоти, то можна очікувати підкислення ґрунтового розчину, проте цього не станеться, тому що відбудеться обмінна реакція з утворенням нейтральних солей. Якщо долити луг, наприклад соду, то і вона також буде нейтралізована. Буферність ґрунту залежить від хімічного складу і ємності поглинання ґрунту, складу поглинених катіонів і властивостей ґрунтового розчину. Ця властивість обумовлена присутністю у ґрунтовому розчині солі сильної основи (натрію, калію, кальцію) і слабких, переважно органічних кислот (гумінової, вугільної та ін.), у суміші зі слабкою кислотою, яка має спільний з сіллю аніон. Буферність ґрунтів вимірюється величиною **буферної ємності (БЄ)**.

Буферна здатність ґрунтів буде тим вище, чим більше її ємність поглинання. На буферні властивості ґрунтів надає позитивний вплив карбонат і особливо бікарбонат кальцію.

Сьогодні поняття буферності ґрунту розглядається значно ширше, а саме як здатність ґрунту протистояти зовнішнім навантаженням і зберігати свої основні функції. Наприклад, **азотна буферність** – це здатність ґрунту зберігати азотну рівновагу у процесі іммобілізації і мобілізації мінеральних форм азоту ґрунту і добрив; **фосфатна буферність** – здатність ґрунту протистояти змінам потенціалу фосфору ґрунтового розчину при внесенні фосфору у ґрунт або споживанні його з ґрунту рослинами; **буферність щодо важких металів** – здатність ґрунту протистояти накопиченню важких металів, в тому числі і радіонуклідів, розглядають як один з важливих критеріїв еколого-технологічної оцінки сільськогосподарського поля. Тобто, поняття буферності базується на міцності зв'язків структурної і функціональної частин ґрунтової системи, здатності ґрунту протистояти змінам параметрів і чинити опір зовнішнім впливам.

Приклад 2. Ґрунт має буферну ємність (БЄ), рівну $22 \text{ ммоль Н}^+ / (\text{кг} \cdot \text{рН})$, обчисліть його буферну ємність в $\text{кг Н}^+ / (\text{га} \cdot \text{рН})$ вважаючи, що маса 1 га ґрунту дорівнює 2500 т. Спочатку такий ґрунт мав $\text{рН}_1 = 5,0$, визначте його рН_2 після надходження іонів Н^+ з атмосфери у кількості до $3,5 \text{ кг Н}^+ / (\text{га} \cdot \text{рік})$ протягом 10 років і рН_3 , яке встановиться в результаті внесення в уґрунт $3,2 \text{ т/га}$ порошку вапняку, що має нейтралізуючу здатність, рівну 80% від внесеного CaCO_3 .

Рішення: 1) проведемо перерахунок буферної ємності (БЄ) на розмірність БЄ* у кг Н⁺/(га · рН):

$$\text{БЄ} = K \cdot \text{БЄ}^*,$$

$$K = m_{\text{грунту}} \cdot M_{\text{Н}}$$

де K – коефіцієнт пропорційності, $m_{\text{грунту}}$ – маса ґрунтового шару, площею 1 га, в кг; $M_{\text{Н}}$ – молярна маса атомів водню, г/моль;

$$\begin{aligned} \text{БЄ}^* &= 22 \cdot 10^{-3} \text{ (моль Н}^+ \text{/(кг} \cdot \text{рН))} \cdot 2500 \cdot 10^3 \text{ кг/га} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = \\ &= 55 \text{ кг Н}^+ \text{ / (га} \cdot \text{рН)}. \end{aligned}$$

2) визначення рН ґрунту засновується на рівнянні балансу з урахуванням продуктування і надходження іонів водню з різних джерел.

Кількість іонів водню $m(\text{Н}^+)$, що надійшла у ґрунт за 10 років відповідно до умови завдання має дорівнювати:

$$m(\text{Н}^+) = \text{БЄ} \cdot (\text{рН}_1 - \text{рН}_2).$$

Звідси можна отримати значення рН₂:

$$\begin{aligned} \text{рН}_2 &= ((\text{БЄ} \cdot \text{рН}_1) - m(\text{Н}^+)) / \text{БЄ} = \\ &= ((55 \cdot 5,0) - (3,5 \cdot 10)) / 55 = 4,36 \end{aligned}$$

На цій стадії внесення 3,2 т СаСО₃ на 1 га ґрунту призводить до підвищення рН ґрунту до рН₃:

$$m(\text{СаСО}_3) \omega = \text{БЄ} \cdot K (\text{рН}_3 - \text{рН}_2)$$

де K – коефіцієнт, що враховує величину заряду іона кальцію, а також перерахунок буферної ємності по водню на карбонат кальцію; ω – частка карбонату кальцію, що володіє реальною нейтралізуючою здатністю.

Звідси отримуємо:

$$\begin{aligned} \text{рН}_3 &= (m_{\text{СаСО}_3} \omega / (\text{БЄ} \cdot K)) + \text{рН}_2 = \\ &= (3,2 \cdot 10^3 \cdot 0,8 \cdot 2 \cdot 10^3 / (22 \cdot 10^{-3} \cdot 2500 \cdot 10^3 \cdot 100)) + 4,36 = 5,29 \end{aligned}$$

Відповідь: БЄ* = 55 кг Н⁺ / (га · рН); рН₂ = 4,36; рН₃ = 5,29.

Приклад 3. У ґрунт з рН 5,2, для того щоб на ньому продуктивно вирощувати сільськогосподарські культури, необхідно вносити 8 т СаСО₃ на 1 га. Обчисліть, скільки часу має пройти після внесення цієї кількості вапна до його наступного внесення, якщо фермер допустив зниження рН до 6,0. У розрахунках прийміть, що після внесення у ґрунт карбонату кальцію значення рН має досягти 6,7, а також те, що щорічне надходження іонів водню у ґрунт становить: в результаті дихання – 4,4, нітрифікації – 2,0, поглинання поживних речовин – 0,7 і атмосферних надходжень – 1,3 кг Н⁺/(га · рік).

Рішення: Відомо, що для нормального розвитку рослин необхідно підтримувати оптимальне значення рН ґрунту. Прийmemo для розв'язуваної задачі оптимальну величину рН рівну 6,7. Тоді потреба у вапні:

$$\text{СаСО}_3 = \text{БЄ} \cdot \Delta \text{рН},$$

де $\Delta \text{рН}$ – зміна рН, БЄ – буферна ємність ґрунту, визначувана як маса добавки, що призводить до зміни рН на одну одиницю.

$$\text{БЄ} = m(\text{СаСО}_3) / \Delta \text{рН} = 8 / (6,7 - 5,2) = 5,33 \text{ т. СаСО}_3 \text{ / (га} \cdot \text{рН)}.$$

У відповідності до розділу завдання визначимо необхідну кількість CaCO_3 для доведення рН ґрунту до 6 одиниць:

$$\text{потреба } \text{CaCO}_3 (\text{pH} = 6) = 5,3 \cdot (6 - 5,2) = 4,2 \text{ (т. } \text{CaCO}_3 / \text{га)}.$$

Таким чином, решта CaCO_3 ($m_{\text{решт.}} = 8 - 4,2 = 3,8$ т.) йде на взаємодію з іонами водню, які надходять із різних джерел за рівнянням:



Кількість молей CaCO_3 і H^+ складе:

$$n(\text{CaCO}_3) = m_{\text{решт.}} / M_{\text{CaCO}_3} = 3800 / 100 = 38 \text{ кмоль,}$$

де M_{CaCO_3} – молярна маса карбонату кальцію, що дорівнює 100 кг/кмоль.

Згідно умов завдання, сума всіх надходжень іонів водню у ґрунт $n(\text{H}^+)$ у рік складе:

$$n(\text{H}^+) = (4,4 + 2,0 + 0,7 + 1,3) / 1 = 8,4 \text{ кмольH}^+ / (\text{га} \cdot \text{рік}).$$

Оскільки реагенти вступають в реакцію у стехіометричному співвідношенні $\text{CaCO}_3 : \text{H}^+ = 1 : 2$, з урахуванням матеріального балансу шуканий вираз для визначення часу можна записати у такий спосіб:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{H}^+) \cdot \tau / 2$$

де τ – час до наступного внесення CaCO_3 у ґрунт, звідки:

$$\tau = 2 \cdot n(\text{CaCO}_3) / n(\text{H}^+) = 2 \cdot 38 / 8,4 = 9 \text{ років.}$$

Відповідь: до наступного внесення вапна у ґрунт має пройти 9 років.

Завдання для СРС

96. Ґрунт піддають вапнуванню для зниження кислотності, яке відбувається в результаті протікання певних хімічних реакцій. Приймаючи, що іони водню вступають в реакцію з CaCO_3 тільки у стехіометричному співвідношенні 2 : 1, обчисліть об'єм газу (при н.у.), який виділяється при обробці 250 л води з рН = 3,3 надлишком CaCO_3 .

97. При значенні рН від 4 до 5 ґрунт має слабку кислотність. Обчисліть яка молярна концентрація H^+ у водній витяжці такого ґрунту?

98. Аналіз орного горизонту дерново-підзолистого ґрунту показав: сума обмінних основ дорівнює 5,0 мг-екв./100 г. ґрунту, гідролітична кислотність – 4,8 мг-екв./100 г. ґрунту. Обчисліть ступінь насиченості ґрунту основами. Відповідь: 51%.

99. Нехай потужність орного шару (h) дорівнює 20 см, його щільність – 1,35 г/см³, гідролітична кислотність – 4,0 мг-екв. на 100 г. ґрунту. Визначте потребу ґрунтів у вапнуванні і обчисліть дозу вапна для 1 га поля. Якщо відомо, що на нейтралізацію 1 кг водню потрібно 50 кг вапна, яка протікає за рівнянням хімічної реакції:



Відповідь: 5,4 т.

100. Опідзолений чорнозем має ступінь насиченості основами 75%. Сума поглинених основ дорівнює 28,5 мг-екв./100 г. ґрунту. Обчисліть величину гідролітичної кислотності ґрунту, а також дозу вапна. Скільки потрібно вапняного матеріалу для вапнування ділянки прямокутної форми зі сторонами 1800 і 756 м ?
101. Ґрунт дерново-підзолистий. Ступінь насиченості основами 44%, гідролітична кислотність 5,6 мг-екв./100 г. ґрунту. Визначити дозу вапняного матеріалу (доломіт – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).
102. В 100г дерново-підзолистого ґрунту у поглиненому стані міститься 240 мг рухомого кальцію, 26 мг магнію, 3,6 мг амонію, 1 мг рухомого водню і 2,7 мг алюмінію. Обчисліть ємність катіонного обміну (ЄКО).
103. Мідь входить до складу хлорофілу і відіграє найважливу роль в процесах метаболізму і фотосинтезу тому дефіцит міді призводить до зниження врожаю. Доза міді, рекомендована для внесення в конкретний ґрунт, становить 115 мг/кг ґрунту. Припустимо, що такий ґрунт містить 2,5% гумусу з негативним зарядом 0,65 моль зарядів/кг гумусу і вся мідь міцно зв'язується гумусом при утворенні хелатних комплексів. Який відсоток заряду гумусу при цьому нейтралізується?
104. Припустимо, що чистий гумус має 0,60 моль карбоксильних груп на 1 кг, причому всі вони мають $\text{pK}_d = 4,0$. Обчисліть частку груп, що продисоціюють при рН 3, 4, 5 і 6. Для продисоціювавших фракцій розрахуйте заряд, пов'язаний з гумусом, при кожному значенні рН.
105. Визначте ступінь насиченості ґрунтів основами і необхідність їх вапнування за наведеними нижче характеристиками, вираженими в мг-екв./100 г. ґрунту:
- 1) $S = 36$, $H_r = 3$;
 - 2) $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1$, $H_r = 8$;
 - 3) $S = 12$, $H_r = 4$;
 - 4) $\text{ЄКО} = 21$, $H_r = 5$.
- (тут S – сума поглинених основ; H_r – гідролітична кислотність; ЄКО – ємність поглинання катіонів).

ПРИКЛАД ВАРІАНТУ ДОМАШНЬОГО ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАВДАННЯ

Завдання 1. Поріг запаху для валеріанової кислоти (C_4H_9COOH) становить $9,0 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Визначте (при н.у.):

- 1) яким буде парціальний тиск парів цієї карбонової кислоти в приміщенні при виявленні її запаху?
- 2) чи перевищує поріг запаху валеріанової кислоти величину ГДК, яка дорівнює $0,5 \text{ мг/м}^3$?

Відповідь: $2,08 \cdot 10^{-3}$ Па, не перевищує ГДК;

Завдання 2. Визначте час життя аміаку в тропосфері, якщо його концентрація приймається рівною $5 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, а емісія, в перерахунку на елементний азот, оцінюється в 74 млн.т./рік.

Відповідь: 131 день;

Завдання 3. Скільки грамів хлориду натрію міститься в 1 кг морської води, якщо її хлорність дорівнює 20 ‰?

Відповідь: 28,3 г;

Завдання 4. Для визначення води у ґрунті взяли наважку масою 1,500 г і відтитрували 9,82 мл. йодпірінового розчину (реактив Фішера, містящий SO_2 , I_2 , C_5H_5N), титр якого встановили по стандартному розчину води в метанолі з $T(H_2O) = 0,0100$. На титрування 2,00 мл стандартного розчину води витратили 5,85 мл. реактиву Фішера. Обчисліть масову частку ($y\%$) води у ґрунті.

Відповідь: 2,24%.

Завдання 5. У зразку місячного ґрунту виявлено мінерал, що містить 16,2% кальцію, 22,5% заліза, 22,6% кремнію і 37,8% кисню. Розрахувати емпіричну формулу мінералу.

Відповідь: $CaFeSi_2O_6$.

Приклад варіанту контрольної роботи (ЗМ-П1)

Задача 1. У скільки разів кількість молекул кисню в см^3 повітря на вершині Еверест (8,85км) менше, ніж середнє значення у поверхні Землі на рівні моря (при нормальному атмосферному тиску і середній температурі повітря поблизу поверхні 15°C)?

Відповідь: А. у 4,2 рази; Б. у 3,6 рази;
В. у 3,0 рази; Г. у 2,8 рази;

Задача 2. Температура приземного шару повітря збільшилася з 5 до 25°C . Як зміниться рівноважна концентрація кисню (моль) у верхньому шарі води природної водойми, якщо значення концентрації кисню у повітрі відповідає середнім для приземного шару при стандартному тиску, а парціальний тиск кисню не змінився? Парціальним тиском водяної пари можна знехтувати.

Відповідь: А. збільшиться на $1,32 \cdot 10^{-4}$ моль; Б. залишиться незмінною;
В. зменшиться на $1,28 \cdot 10^{-4}$ моль; Г. зменшиться на $1,43 \cdot 10^{-4}$ моль.

Задача 3. Як змінилася величина загальної жорсткості води озера, якщо в минулому столітті вона дорівнювала 36,7 німецьких градусів, а в даний час складає 7,9 мг-екв./л?

Відповідь: А. зменшилася на 5, 21 мг-екв./л;
Б. зросла на 3,45 мг-екв./л;
В. зменшилася на 4,63 мг-екв./л;
Г. не змінилася.

Задача 4. Визначте середнє значення жорсткості річкової води. До якого виду, класу і типу по О.А. Алекіну слід віднести ці води? Середній склад річкової води (млн. $^{-1}$):

$\text{Na}^+ - 139$; $\text{Cl}^- - 100$;
 $\text{Mg}^{2+} - 56$; $\text{SO}_4^{2-} - 453$;
 $\text{Ca}^{2+} - 93$; $\text{HCO}^- - 173$.

Відповідь: А. $J = 11,14 \cdot 10^{-3}$ моль/м 3 ; вид – прісні, клас – хоридні, 1-й тип;
Б. $J = 10,21 \cdot 10^{-3}$ моль/м 3 ; вид – прісні, клас – карбонатні, 2-й тип;
В. $J = 9,24 \cdot 10^{-3}$ моль/м 3 ; вид – солонуваті, клас – сульфатні, 2-й тип;
Г. $J = 8,24 \cdot 10^{-3}$ моль/м 3 ; вид – солонуваті, клас – сульфатні, 3-й тип.

Задача 5. З наважки суперфосфату масою 0,5302 г, що містить 14,50% вологи, одержали 0,3240 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Обчисліть масову частку (у %) P_2O_5 у вологому і сухому суперфосфаті.

Відповідь: А. 36,98%, 43,59%; Б. 37,98%, 44,59%;
В. 38,98%, 45,59%; Г. 39,98%, 46,59%.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Склад атмосфери Землі на рівні моря

Постійні компоненти		Деякі «активні» домішки	
Компонент	Концентрація, %(об.)	Компонент	Концентрація, %(об.)
N ₂	$78,11 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	H ₂ O	0–7
O ₂	$20,95 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	CO ₂	0,01–0,1
Ar	$0,934 \pm 1 \cdot 10^{-3}$		(в середньому $3,5 \cdot 10^{-2}$)
Ne	$(18,18 \pm 4 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-4}$	O ₃	0–10 ⁻⁴
He	$(5,24 \pm 4 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-4}$		(в середньому $3 \cdot 10^{-5}$)
Kr	$(1,14 \pm 1 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-4}$	SO ₂	0–10 ⁻⁴
Xe	$(0,087 \pm 1 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-4}$	CH ₄	$1,6 \cdot 10^{-4}$
H ₂	$0,5 \cdot 10^{-4}$	NO ₂	$2 \cdot 10^{-6}$

Додаток 2

Деякі одиниці виміру концентрацій газів та формули для їх взаємних перерахунків

C _x	г/м ³	мг/м ³	моль/дм ³	%(об.)	дм ³ /м ³ (тыс ⁻¹)	ppm, (ппм) см ³ /м ³ (млн ⁻¹)	ppb, (ппб), мм ³ /м ³ (млрд ⁻¹)
C _a	г/м ³	мг/м ³	моль/дм ³	%(об.)	дм ³ /м ³ (тыс ⁻¹)	ppm, (ппм) см ³ /м ³ (млн ⁻¹)	ppb, (ппб), мм ³ /м ³ (млрд ⁻¹)
г/м ³	1	10 ³ ·C _a	10 ⁻³ ·C _a / M	$8312,6 \cdot 10^{-1} \cdot C_a \cdot T / (MP)$	8312,6·C _a T / (MP)	8312,6·10 ³ ·C _a ·T / (MP)	8312,6·10 ³ ·C _a ·T / (MP)
мг/м ³	10 ⁻³ ·C _a	1	10 ⁻⁶ ·C _a / M	$8312,6 \cdot 10^{-4} \cdot C_a \cdot T / (MP)$	8312,6·10 ⁻³ ·C _a T / (MP)	8312,6·C _a T / (MP)	8312,6·10 ⁻³ ·C _a ·T / (MP)
моль/дм ³	10 ³ ·C _a ·M	10 ⁶ ·C _a ·M	1	$8312,6 \cdot 10^{2} \cdot C_a \cdot T / P$	8312,6·10 ³ ·C _a T / P	8312,6·10 ⁶ ·C _a ·T / P	8312,6·10 ⁹ ·C _a ·T / P
%(об.)	$0,12 \cdot 10^{-2} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{1} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-5} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	1	10·C _a	10 ⁴ ·C _a	10 ⁷ ·C _a
дм ³ /м ³ (тыс ⁻¹)	$0,12 \cdot 10^{-3} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-6} \cdot C_a \cdot P / T$	10 ⁻¹ ·C _a	1	10 ³ ·C _a	10 ⁶ ·C _a
ppm, см ³ /м ³ (млн ⁻¹)	$0,12 \cdot 10^{-6} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-3} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-9} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	10 ⁻⁴ ·C _a	10 ⁻³ ·C _a	1	10 ⁴ ·C _a
ppb, мм ³ /м ³ (млрд ⁻¹)	$0,12 \cdot 10^{-9} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-6} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	$0,12 \cdot 10^{-12} \cdot C_a \cdot M \cdot P / T$	10 ⁻⁷ ·C _a	10 ⁻⁶ ·C _a	10 ⁻³ ·C _a	1

Примітки: C_x – числове значення концентрації в шуканих одиницях;

C_a – числове значення концентрації в заданих одиницях;

M – молекулярна маса газу;

P – загальний тиск газової суміші, Па;

T – температура, °K;

1 г/м³ = 1 мг/л;

1 мг/м³ = 1 мкг/дм³ = 1 мкг/л;

1 моль/дм³ = 1 моль/л;

1 см³/м³ = 1 мл/м³

Таблиця 1. Тиск ($p_{\text{нас.}}$) і густина (ρ) насиченої водяної пари при різних температурах (Т)

$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{нас.}}, \text{Па}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{нас.}}, \text{Па}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{нас.}}, \text{Па}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
-30	37,33	0,33	0	610,61	4,84	30	4242,24	30,3
-28	46,66	0,41	2	705,26	5,60	32	4754,19	33,9
-26	57,33	0,51	4	813,25	6,40	34	5319,47	37,6
-24	69,33	0,60	6	934,57	7,3	36	5940,74	41,8
-22	85,33	0,73	8	1073,23	8,3	38	6624,67	46,3
-20	102,66	0,88	10	1227,88	9,4	40	7375,26	51,2
-18	125,32	1,05	12	1402,53	10,7	50	12332,10	83,0
-16	150,65	1,27	14	1598,51	12,1	60	19918,01	130
-14	181,32	1,51	16	1817,15	13,6	70	31156,88	198
-12	217,31	1,80	18	2063,79	15,4	80	47341,93	293
-10	259,97	2,14	20	2338,43	17,3	90	70099,66	424
-8	309,30	2,54	22	2643,74	19,4	100	101325	598
-6	367,96	2,99	24	2983,70	21,8			
-4	437,29	3,51	26	3361,00	24,4			
-2	517,28	4,13	28	3779,62	27,2			

Таблиця 2. Густина сухого повітря при нормальному атмосферному тиску (101325 Па)

Температура, $^\circ\text{C}$	Густина повітря, кг/м^3	Температура, $^\circ\text{C}$	Густина повітря, кг/м^3
-25	1,424	16	1,221
0	1,2929	18	1,213
2	1,284	20	1,2047
4	1,275	22	1,197
6	1,266	24	1,189
8	1,257	26	1,181
10	1,247	28	1,173
12	1,239	30	1,165
14	1,230	100	0,946

Додаток 4

Одиниці виміру тиску та співвідношення між ними

Назва і позначення одиниць тиску	Паскаль (Pa, Па)	Бар (bar, бар)	Технічна атм. (at, ат)	Фізична атм. (atm, атм)	Міліметр ртутного стовпа (мм рт. ст., mm Hg, Torr, торр)
1 Па	1 Н/м ²	10 ⁻⁵	10,197·10 ⁻⁶	9,8692·10 ⁻⁶	7,5006·10 ⁻³
1 бар	10 ⁵	1·10 ⁶ дин/см ²	1,0197	0,98692	750,06
1 ат	98066,5	0,980665	1 кгс/см ²	0,96784	735,56
1 атм	101325	1,01325	1,033	1 атм	760
1 мм рт. ст., торр	133,322	1,3332·10 ⁻³	1,3595·10 ⁻³	1,3158·10 ⁻³	1 мм рт. ст.

Додаток 5

Середній іоний склад природних вод

Іони	Вміст, млн. ⁻¹		
	у водах Світового океану	у річковій воді	у дощовій воді
Катіони:			
Na ⁺	10560	5,8	1,1
Mg ²⁺	1270	3,4	0,36
Ca ²⁺	400	20	0,97
K ⁺	380	2,1	0,26
Аніони:			
Cl ⁻	18980	5,7	1,1
SO ₄ ²⁻	2650	12	4,2
HCO ₃ ⁻	140	35	1,2
Br ⁻	65	–	–
F ⁻	1	–	–

Основні способи вираження концентрації розчинів

Термін концентрації	Одиниця виміру концентрації	Формула, види запису, приклади
Масова частка (ω)	Відносна = кг/кг. або в %, млн ⁻¹ (ppm), млрд ⁻¹ (ppb), трлн ⁻¹ (ppt), чи в ін. од.	$\omega \% (X) = (m_x/m_{p-ny})100 = m_x/(m_{p-ka} + m_x)$ Якщо в 100 г розчину містять 20 г NaOH, то масова доля NaOH в цьому розчині: $\omega\%NaOH = 20 \text{ г}/(80 \text{ г} + 20 \text{ г}) = 0,2$ або 20 % (мас.) або $2 \cdot 10^{-1} = 2 \cdot 10^8 \text{ млрд}^{-1}$ або $2 \cdot 10^{11} \text{ трлн}^{-1}$, або ін. од.
Об'ємна частка (ϕ)	Відносна = м ³ /м ³ або у: л/л, мл/мл, %, млн ⁻¹ (ppm), млрд ⁻¹ (ppb), чи в ін. од.	$\phi (X), \% = v(X) / [v(X) + v(Y)]$ Якщо в 100 мл розчину містять 20 мл спирту, то об'ємна доля в цьому розчині: $\phi\%(\text{спирту}) = 20/100 = 0,2$ або 20 % (об.) = $2 \cdot 10^2 \text{ ‰}$, або $2 \cdot 10^8 \text{ ppb}$, або $2 \cdot 10^{11} \text{ ppt}$ або ін. од.
Мольна частка (ν)	Відносна = моль/моль. або у %, млн ⁻¹ (ppm), млрд ⁻¹ (ppb), трлн ⁻¹ (ppt), чи в ін. од.	$\nu\% (X) = v (X / X + Y)$ $\nu\% (X) = n(X) / [n(X) + n(Y)]$ Якщо в 1 молі розчину містять 0,20 моль NaOH, то мольна доля NaOH у цьому розчині: $\nu \% (NaOH) = 0,2 / 1 = 0,2$ або 20%, або $2 \cdot 10^5 \text{ млн}^{-1}$, або $2 \cdot 10^8 \text{ млрд}^{-1}$, або ін. од.
Масова концентрація, (C або ω)	кг/м ³	$C (X)^* = \omega (X/V)$ $C (X) = \omega (X/V) = m_x / [V(X+Y)]$ $C \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \text{ кг/л}$ або $200 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$
	кг/дм ³	
	кг/л	
Молярна концентрація, молярність (C_m)	моль/м ³	$C_m (X)^*$ $C_m (X) = n(X)/V = m_x / [M(X) \cdot V]$. $C_m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \text{ моль/л}$ або $0,2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$
	моль/дм ³	
	моль/л	
Молярная концентрація еквіваленту (C_n), нормальність	моль/дм ³	$C [f_{\text{екв}} (X) X]$ або $C (E_x)$ або C_n $C (E_x) = n(E_x) / V = m_x / [M(E_x)V] = C_n$, або $C (E_x) = C_m (X) / f_{\text{екв}} (X) = C_m (X) \cdot Z_x = C_n$, $C_n = C (1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}$ (кислая середовище) або $0,02 \text{ н. KMnO}_4$
	моль/л	
Молярна концентрація, молярність (C_m)	моль/кг	$C_m (X/Y) = n (X) / m$ (розчинника)

* – у розрахункових рівняннях хімічну формулу (X) зазвичай ставлять в індексі.

Формули для перерахунків розмірностей деяких видів концентрацій розчинів

Термін концентрації	A	B	C	C_n	C_m	C_m
Відсоткова, % (мас.) (г / 100 г розчину)	A =	A	$\frac{100 \cdot B}{100 + B}$	$\frac{C}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_n \cdot E}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_m \cdot M}{100 + C_m \cdot M}$
Грам розч.-ної реч.-ни на 100 г розчинника	B =	$\frac{100 \cdot A}{100 - A}$	B	$\frac{100 \cdot C}{1000 \rho - C}$	$\frac{100 \cdot C_n \cdot E}{1000 \rho - C_n \cdot E}$	$\frac{C_m}{10}$
Грам розч.-ної реч.-ни на 1 л розчину (г/л)	C =	$10 \cdot A \cdot \rho$	$\frac{1000 \cdot B \cdot \rho}{100 + B}$	C	$C_n \cdot E$	$\frac{1000 \cdot C_m \cdot M \cdot \rho}{1000 + C_m \cdot M}$
Нормальна	$C_n =$	$\frac{10 \cdot A \cdot \rho}{E}$	$\frac{1000 \cdot B \cdot \rho}{(100 + B) \cdot E}$	$\frac{C}{E}$	C_n	$\frac{C_m \cdot M}{E}$ $\frac{1000 \cdot C_m \cdot M \cdot \rho}{(1000 + C_m \cdot M) \cdot E}$
Молярна	$C_m =$	$\frac{10 \cdot A \cdot \rho}{M}$	$\frac{1000 \cdot B \cdot \rho}{(100 + B) \cdot M}$	$\frac{C}{M}$	$\frac{C_n \cdot E}{M}$	C_m $\frac{1000 \cdot C_m \cdot \rho}{1000 + M \cdot \rho}$
Молярна	$C_m =$	$\frac{1000 \cdot A}{(100 - A) \cdot M}$	$\frac{10 \cdot B}{M}$	$\frac{1000 \cdot C}{(1000 \rho - C) \cdot M}$	$\frac{1000 \cdot C_n \cdot E}{(1000 \rho - C_n \cdot E) \cdot M}$	$\frac{1000 \cdot C_m}{1000 \rho - C_m \cdot M}$ C_m

Позначення: ρ – густина розчину,

M – молекулярна вага (маса) розчиненої речовини,

E – грам-еквівалентна маса розчиненої речовини.

**Значення коефіцієнта Генрі $K_H \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.,
для водних розчинів деяких газів при різних температурах
(1 мм рт. ст. = $1,316 \cdot 10^{-3}$ атм. = 133,3 Па)**

Газ	Температура, °C							
	0	10	20	30	40	60	80	100
Азот	40,2	50,8	61,1	70,2	79,2	90,9	95,9	95,4
Ацетилен	0,55	0,73	0,92	1,11	–	–	–	–
Водень	44	48,3	51,9	55,4	57,1	58,1	57,4	56,6
Повітря	38,2	41,7	50,4	58,6	66,1	76,5	81,7	81,6
Двоокис вуглецю	0,553	0,972	1,08	1,41	1,77	2,59	–	–
Кисень	19,3	24,9	30,4	36,1	40,7	47,8	52,2	53,3
Метан	17	22,6	28,5	34,1	39,5	47,6	51,8	53,3
Окис вуглецю	26,7	33,6	40,7	47,1	52,9	62,5	64,3	64,3
Сірководень	0,203	0,278	0,367	0,463	0,566	0,782	1,03	1,12
Хлор	0,204	0,297	0,402	0,502	0,6	0,731	0,73	–
Етан	9,55	14,4	20	26	32,2	42,9	50,2	52,6
Етилен	4,19	5,84	7,74	9,62	–	–	–	–

Стандартні ентальпії, ентропії і вільної енергії Гіббса утворення деяких речовин

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, кДж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, кДж моль ⁻¹
Ag(s)	0	42,55	0
Ag ⁺ (aq)**	105,579	72,68	77,107
Ag ⁺ (aq)**	105,579	72,68	77,107
AgCl (s)	-127,068	96,2	-109,789
C(g)	716,682	158,096	671,257
C (s графіт)	0	5,740	0
Ca (s)	0	41,42	0
Ca ²⁺ (aq)	-542,96	-55,20	-553,04
CaCO ₃ (s, кальцит)	-1206,92	92,9	-1128,79
Cl ₂ (g)	0	223,066	0
Cl ⁻ (aq)	-167,159	56,5	-131,228
CO(g)	-110,525	197,674	-137,168
CO ₂ (g)	-393,509	213,74	-394,359
CO ₂ (aq)	-413,80	117,6	-385,98
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691,99	91,2	-586,77
CO ₃ ⁻ (aq)	-677,14	-56,9	-527,81
Fe(s)	0	27,28	0
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	87,40	-742,2
H ₂ (g)	0	130,684	0
H ₂ O (g)	-241,887	188,825	-228,572
H ₂ O(l)	-285,830	69,91	-237,129

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, кДж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{утв.}}$, кДж моль ⁻¹
H ⁺ (aq)	0	0	0
OH ⁻ (aq)	-229,994	-10,75	-157,244
H ₂ O ₂ (aq)	-191,17	143,9	-134,03
N ₂ (g)	0	191,61	0
NH ₃ (g)	-46,11	192,45	-16,45
NH ₃ (aq)	-80,29	111,3	-26,50
NH ₄ OH (aq)	-366,2	181,7	-264,0
NH ₄ ⁺ (aq)	-132,3	114,3	-79,5
NO (g)	90,25	210,761	86,55
NO (aq)	-205,0	146,4	-108,74
NO ₂ (g)	33,18	240,06	51,31
NO ₂ ⁻ (aq)	-106,3	125,1	-35,35
NO ₃ ⁻ (aq)	-206,57	146,4	-110,50
Na ⁺ (aq)	-240,12	59,0	-261,905
NaCl (s)	-411,153	72,13	-384,138
NaCl (aq)	-407,27	115,5	-393,133
NaOH (s)	-425,609	64,455	-379,494
O ₂ (g)	0	205,138	0
O ₃ (g)	142,7	238,93	163,2
S (ромбічна.)	0	31,80	0
S ²⁻ (aq)	41,8	-26,8	83,7
SO ₂ (g)	-296,830	248,22	-300,194
SO ₃ (g)	-395,72	256,76	-371,06
H ₂ S (g)	-20,63	205,79	-33,56
HS ⁻ (aq)	-17,66	61,1	12,59
H ₂ SO ₃ (aq)	-613,4	217,0	-537,9
HSO ₃ ⁻ (aq)	-627,98	132,38	-527,31
SO ₃ ²⁻ (aq)	-641,0	-47,3	-486,8
H ₂ SO ₄ (aq)	-814,2	156,9	-690,3
HSO ₄ ⁻ (aq)	-885,75	126,86	-752,87
SO ₄ ²⁻ (aq)	-907,51	17,2	-742,99

Додаток 10

Коефіцієнти активності іонів при різних значеннях іонної сили розчину

I	γ_{Me^+}	$\gamma_{\text{Me}^{2+}}$	$\gamma_{\text{Me}^{3+}}$	I	γ_{Me^+}	$\gamma_{\text{Me}^{2+}}$	$\gamma_{\text{Me}^{3+}}$
0,001	0,965	0,866	0,724	0,02	0,868	0,568	0,280
0,002	0,951	0,819	0,638	0,03	0,846	0,512	0,222
0,003	0,941	0,785	0,580	0,04	0,829	0,473	0,185
0,004	0,933	0,758	0,536	0,05	0,816	0,442	0,160
0,005	0,926	0,736	0,501	0,06	0,804	0,418	0,140
0,006	0,920	0,716	0,472	0,07	0,794	0,398	0,126
0,007	0,914	0,699	0,447	0,08	0,785	0,381	0,114
0,008	0,909	0,684	0,425	0,09	0,778	0,366	0,104
0,009	0,905	0,670	0,406	0,1	0,771	0,353	0,096
0,01	0,900	0,657	0,389	0,2	0,727	0,280	0,057

Коефіцієнти для перерахунку деяких національних одиниць жорсткості води

Національні одиниці жорсткості води		1 Ж, 1 ммоль/л	1 ppm _w , мг/л	1 DGH, °dH	GPG, 1 галлон	1°e, °Clark	1°Fh
Україна	Ж, ммоль/л	1	0,009991	0,1783	0,171	0,1424	0,09991
США	ppm _w , мг/л	100,1	1	17,85	17,12	14,25	10
Німеччина	1 DGH, °dH	5,608	0,05603	1	0,9591	0,7986	0,5603
США	GPG, галлон	5,847	0,05842	1,043	1	0,8327	0,5842
Англія	°e, °Clark	7,022	0,07016	1,252	1,201	1	0,7016
Франція	°Fh	10,01	0,1	1,785	1,712	1,425	1

Пояснення до таблиці. Різні національні одиниці жорсткості представляють еквівалентну масу оксиду кальцію (CaO) або карбонату кальцію (CaCO₃), який при розчиненні в одиниці об'єму чистої води призведе до однакової загальної молярної концентрації Mg²⁺ і Ca²⁺. Різні коефіцієнти перерахунків виникають через те, що еквівалентні маси оксиду кальцію і карбонатів кальцію розрізняються, і що використовуються різні одиниці маси і об'єму. Наведені в таблиці одиниці є такими:

- частини на мільйон (**ppm**) зазвичай визначають як 1 мг/л CaCO₃. Це еквівалентне мг/л без вказівки хімічної сполуки;
- кількість зерен на **галон**(GPG) визначається як 1 зерно (64,8 мг) карбонату кальцію на галон США (3,79 літра) або 17,118 ч/млн;
- **ммоль/л** еквівалентно 100,09 мг/л CaCO₃ або 40,08 мг/л Ca²⁺;
- Німецька **HARTE** або «німецький градус» (**°dH**) – градус загальної жорсткості (**DGH**) визначається як 10 мг/л CaO або 17,848 частин на мільйон;
- Англійські градуси (**°e** або **e**) або градус Кларка (**°Clark**) визначається як одне зерно (64,8 мг) CaCO₃ на імперський галон (4,55 літра) води, що еквівалентно 14,254 ч/млн;
- Французький градус (**°Fh** або **°F**) визначається як 10 мг/л CaCO₃, що еквівалентно 10 частинам на мільйон.

Константа дисоціації деяких кислот і основ у водному розчині при 298К

Речовина \ Константа дисоціації за ступінню	K_D^1	K_D^2	K_D^3
Кислота:			
HI	$1 \cdot 10^{11}$	–	–
HBr	$1 \cdot 10^9$	–	–
HCl	$1 \cdot 10^7$	–	–
H ₂ SO ₄	$1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	–
HNO ₃	$4,36 \cdot 10$	–	–
HClO ₄	$3,8 \cdot 10$	–	–
CCl ₃ COOH	$2,2 \cdot 10^{-2}$	–	–
H ₂ SO ₃	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	–
H ₃ PO ₄	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$	–	–
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	–	–
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	–	–
CH ₃ COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$	–	–
H ₂ CO ₃	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	–
H ₂ S	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$	–
HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$	–	–
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	–	–
H ₄ SiO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	–
C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	–	–
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	–	–
Основа:			
KOH	2,9	–	–
NaOH	1,5	–	–
LiOH	0,44	–	–
Ba(OH) ₂	–	0,23	–
Sr(OH) ₂	–	0,15	–
Ca(OH) ₂	–	$4,3 \cdot 10^{-2}$	–
Mg(OH) ₂	–	$2,5 \cdot 10^{-3}$	–
Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	–
CH ₃ NH ₂	$4,2 \cdot 10^{-4}$	–	–
NH ₃ (NH ₄ OH)	$1,7 \cdot 10^{-5}$	–	–
Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	–
Al(OH) ₃	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
C ₆ H ₅ NH ₂	$3,8 \cdot 10^{-10}$	–	–
Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Додаток 13

Вміст деяких газів в атмосфері та їх розчинність в прісних і морських водах

Газ	Атмосфера			Прісна вода						Морська вода					
	0°C			0°C		10°C		30°C		0°C		10°C		30°C	
	см ³ /л	мг/л	%(об.)	см ³ /л	мг/л	см ³ /л	мг/л	см ³ /л	мг/л	см ³ /л	мг/л	см ³ /л	мг/л	см ³ /л	мг/л
N ₂	780,9	976,5	78,09	18,10	22,63	14,60	18,26	10,98	13,73	14,04	17,56	11,72	14,66	9,08	11,35
O ₂	209,5	299,38	20,95	10,29	14,70	8,02	11,46	5,57	7,96	8,04	11,49	6,41	9,16	4,50	6,43
Ar	9,3	16,59	0,93	0,54	0,96	0,42	0,75	0,30	0,54	0,41	0,73	0,31	0,55	0,18	0,32
CO ₂	0,3	0,59	0,03	0,52	1,03	0,36	0,71	0,20	0,40	0,44	0,87	0,31	0,61	0,18	0,36

Додаток 14

Об'ємні коефіцієнти розчинності (к) деяких газів у воді

Газ	Коефіцієнти розчинності	
	0°C	20°C
Водень	0,0215	0,0184
Кисень	0,0489	0,031
Азот	0,02354	0,01545
Гелій	0,0097	0,0086
Аргон	0,0524	0,0335
Метан	0,005563	0,0331
Чадний газ	0,0354	0,0232
Вуглекислий газ	1,713	0,878
Оксид азоту(II)	0,0738	0,0471
Хлор	4,61	2,3
Оксид сірки(IV)	79,79	39,37
Аміак	986	702

Деякі характеристики найважливіших хімічних елементів та їх Кларки у Землі

Хімічні елементи, (порядковий номер)	Відносна атомна маса	Заряд	Іонний радіус, Å	Кларки елементів, %(мас.)			
				земної кори	літосфери	земного ядра	Землі у цілому
Кисень (${}_8\text{O}$)	16	-2	1,86	47,0	46,1		30
Кремній (${}_{14}\text{Si}$)	28,1	+4	0,39	29,5	26,7		15
Алюміній (${}_{13}\text{Al}$)	27	+3	0,57	8,05	8,1		
Залізо (${}_{26}\text{Fe}$)	55,8	+2,+3	0,80; 0,67	4,65	6,0	≈80	35
Кальцій (${}_{20}\text{Ca}$)	40,1	+2	1,05	2,96	5,0		
Натрій (${}_{11}\text{Na}$)	23	+1	0,98	2,50	2,3		
Калій (${}_{19}\text{K}$)	39,1	+1	1,33	2,50	1,6		
Магній (${}_{12}\text{Mg}$)	34,3	+2	0,74	1,87	3,0		13
Водень (${}_1\text{H}$)	1	+1	0; 0,46	0,9	0,11		
Титан (${}_{22}\text{Ti}$)	47,9	+4	0,64	0,45	0,6		
Вуглець (${}_6\text{C}$)	12	+4...0...-4	0,77	0,023			
Хлор (${}_{17}\text{Cl}$)	35,5	-1	0,27; 1,81	0,017			
Фосфор (${}_{15}\text{P}$)	31,0	+5	0,35	0,093	0,09		
Сірка (${}_{16}\text{S}$)	32,1	-2	1,86	0,047			
Марганець (${}_{25}\text{Mn}$)	54,9	+7, +2	0,46; 0,80	0,1	0,09		
Фтор (${}_9\text{F}$)	19,0	-1	1,33	0,066			
Барій (${}_{56}\text{Ba}$)	137,3	+2	1,34	0,065			
Нікель (${}_{28}\text{Ni}$)	58,7	0,+2,+3	0,69	0,0058		≈8	
Азот (${}_7\text{N}$)	14,0	+5, -3	0,13; 1,71	0,0019			
Неон (${}_{10}\text{N}$)	20,2	0	1,12	$5 \cdot 10^{-7}$			
Інші елементи				≈0,2	≈0,3	≈12	≈12

Показники гумусового стану ґрунтів (Орлов, Грішина, 1981)

Показник	Характер ознаки, рівень,	Межі величини
Вміст гумусу, %	Дуже високий	>10
	Високий	6-10
	Середній	4-6
	Низький	2-4
	Дуже низький	>2
Запас гумусу в шарі: 0-20 см (0-100 м), т/га	Дуже високий	>200 (600)
	Високий	150-200 (400-600)
	Середній	100-150 (200-400)
	Низький	5-100 (100-200)
	Дуже низький	< 50 (100)
Збагачення гумусу азотом, C/N	Дуже високий	< 5
	Високий	5-8
	Середній	8-11
	Низький	11-14
	Дуже низький	>14
Ступінь гуміфікації органічної речовини: $C_{ГК} : 100\% / C_{зар.}$	Очень високий	>40
	Високий	30-40
	Средний	30-20
	Слабкий	20-10
	Дуже слабкий	< 10
Тип гумусу, $C_{ГК} / C_{ФК}$	Гуматний	>2
	Фульватно-гуматний	2-1
	Гуматно-фульватний	1-0,5
	Фульватний	< 0,5

ЛІТЕРАТУРА

1. Экологическая химия. Под ред. Ф. Корте. Пер. с англ. – 2004. – 396 с.
2. Астафьева А.С. Экологическая химия. М.: Академия, 2006. – 224 с.
3. Генріх Д. Екологія: dtv-Atlas – Пер. з 4-го нім. изд. / Генріх Д., Гердт М. – К.: Знання-Прес, 2001. – 287с.
4. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – Москва: Интеграл-пресс, 2007. – 240 с.
5. Білявський Т.О. Основи екології: теорія та практикум: навч. посібник / Білявський Т.О., Бутченко Л.І. – К.: Лібра, 2006. – 368 с.
6. Кульский Л.А., Левченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды. / Практикум. – Киев: Высшая школа, 1976.
7. Збірка задач та вправ з екології та хімії навколишнього: Навчальний посібник/ Василенко І.А., Півоваров О.А., Куманьов С.О. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2013. – 194 с.