

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Институт горного дела и строительства
Кафедра «Охраны труда и окружающей среды»

Утверждено на заседании кафедры
«Охрана труда и окружающей среды»
«_26_» __01__ 2021 г., протокол №_6_

Заведующий кафедрой



__В.М. Панарин

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ (СЕМИНАРСКИХ) ЗАНЯТИЙ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)**

«ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы бакалавриата**

по направлению подготовки
20.03.01 Техносферная безопасность

с направленностью (профилем)
Инженерная защита окружающей среды

Формы обучения: очная, заочная

Идентификационный номер образовательной программы: 200301-01-21

Тула 2021 год

Разработчик методических указаний

Канд. хим. наук, доцент каф. ОТиОС Савинова Л.Н.



Практическое (семинарское) занятие. Очная форма обучения.

1	Введение и определение основных понятий химии окружающей среды (экологической химии). Особенности распространения, трансформации и накопления загрязняющих веществ в окружающей среде.
2	Основные физико-химические процессы в атмосфере, гидросфере и почвенном слое.
3	Основные загрязняющие вещества атмосферы, гидросферы и литосферы. Строение и состав атмосферы.
4	Растворимость газов в воде. Растворимость кислорода и углекислого газа в воде.
5	Карбонатная водная система. Зависимость доминирующего компонента карбонатной системы от величины pH, температуры, ионной силы раствора.
6	Кислотность воды. Компоненты, обуславливающие кислотность природных и сточных вод.
7	Щелочность воды. Ионы, обуславливающие щелочность природных вод в различных диапазонах pH. Общая щелочность воды и продуктивность водных систем.
8	Расчет параметров природных вод на основе равновесия с участием карбоната кальция и диоксида углерода.
9	Комплексообразование (хелатообразование) депротонированными лигандами.
10	Комплексообразование протонированными лигандами.
11	Расчет растворимости осадка в отсутствие конкурентных реакций. Расчет условий осаждения и растворения осадков.
12	Расчет равновесий в системах с протеканием конкурентных реакций осаждения и комплексообразования. Расчет условий растворения осадков тяжелых металлов вследствие комплексообразования.
13	Окислительно-восстановительные процессы в окружающей среде. Зависимость окислительного и восстановительного пределов показателя рЕ воды от величины pH среды. Построение рЕ- pH диаграмм. Анализ рЕ- pH диаграммы железа.
14	Фотохимические процессы в стратосфере. Защитная функция и изменение озонового слоя планеты. Экологическая проблема "озоновых дыр". Фреоны. Механизм разложения озона в галоидном и азотном циклах.
15	Тропосферные реакции диоксида серы: фотохимическое и инициированное фотохимическое окисление, окисление в жидкой фазе (дождевых каплях), адсорбция и окисление на атмосферных частицах.
16	Кислотные дожди. Фотохимические реакции оксидов азота в тропосфере.

Практическое (семинарское) занятие. Заочная форма обучения.

1	Основные загрязняющие вещества атмосферы, гидросферы и литосферы. Строение и состав атмосферы.
2	Фотохимические процессы в стратосфере. Защитная функция и изменение озонового слоя планеты. Экологическая проблема "озоновых дыр". Фреоны. Механизм разложения озона в галоидном и азотном циклах.
3	Кислотные дожди. Фотохимические реакции оксидов азота в тропосфере.

Практическое (семинарское) занятие 1.

Введение и определение основных понятий химии окружающей среды (экологической химии).

Особенности распространения, трансформации и накопления загрязняющих веществ в окружающей среде.

Вопросы семинарского занятия:

1. Введение и определение основных понятий химии окружающей среды (экологической химии). Теоретические основы.

- 1.1. Постановка задачи.
- 1.2. Определение основных понятий.
- 1.3. Различные концепции и их обоснование.
- 1.4. Направления исследований.

2. Практические основы экологической химии.

- 2.1. Изменения во времени.
 - 2.1.1. Естественные (природные) изменения.
 - 2.1.2. Антропогенные изменения.

3. Концепции и критерии изучения веществ.

1. Объем производства.
2. Области применения.
3. Распространение в окружающей среде.
 - 3.1. Перенос между различными средами.
 - 3.1.1. Перенос почва - вода.
 - 3.1.2. Перенос вода - воздух.
 - 3.1.3. Перенос почва - воздух.
 - 3.2. Поступление и накопление в живых организмах.
 - 3.2.1. Водные организмы.
 - 3.2.2. Наземные организмы.
 - 3.3. Географический и биотический перенос.
4. Устойчивость и способность к разложению.
5. Превращения.

5.1. Абиотические превращения. Окислительные процессы.

Восстановительные процессы. Гидролитические процессы. Фотохимические реакции.

5.2. Реакции посторонних для окружающей среды веществ с природными материалами. Реакции между различными посторонними для окружающей среды веществами.

Практическое (семинарское) занятие 2. Основные физико-химические процессы в атмосфере, гидросфере и почвенном слое.

Вопросы семинарского занятия:

1. Превращения. Абиотические превращения.

1.1. Окислительные процессы.

1.2. Восстановительные процессы.

1.3. Гидролитические процессы.

1.4. Фотохимические реакции.

2. Реакции посторонних для окружающей среды веществ с природными материалами.

3. Реакции между различными посторонними для окружающей среды веществами.

Практическое (семинарское) занятие 3.

Состав и строение атмосферы.

Примеры решения задач.

Пример 1.

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

Пример 2.

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

Пример 3.

Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения ПДК_{м.р.}, равного $0,035 \text{ мг/м}^3$?

Пример 4.

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

Пример 5.

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

Пример 6.

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

Пример 7.

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

Практическое (семинарское) занятие 4.

Растворимость газов в воде.

Растворимость кислорода и углекислого газа в воде.

Вопросы семинарского занятия:

1. Растворимость газов в воде.

1.1. Закон Генри.

1.2. Факторы, влияющие на растворимость.

1.2.1. Зависимость растворимости газов от температуры и давления.

1.2.2. Влияние третьего компонента на растворимость газов.

1.3. Растворимость кислорода и углекислого газа в воде.

1.4. Процессы дыхания и разложения в водных системах.

1.5. Основные аспекты растворимости кислорода в воде. Биологическая роль кислорода в гидросфере.

2. Расчет растворимости кислорода и диоксида углерода в воде по закону Генри.

Задача 1.

Рассчитать равновесную концентрацию кислорода в воде при температуре 25°C и давлении $p=1$ атм, с учетом, что при $T=25^\circ\text{C}$ парциальное давление водяных паров в атмосфере составляет $p_{\text{H}_2\text{O}} 0,0313$ атм, а объемная концентрация кислорода равна 20,95%.

1. Найти парциальное давление кислорода.

2. Рассчитать растворимость кислорода в воде (моль/л) по закону Генри.

3. Рассчитать растворимость кислорода в мг/л, ppm.

Задача 2.

Провести аналогичный расчет для диоксида углерода, содержание которого в атмосфере составляет 350 ppm при $T=25^\circ\text{C}$ и $p=1$ атм.

Практическое (семинарское) занятие 5.

Карбонатная водная система. Зависимость доминирующего компонента карбонатной системы от величины pH, температуры, ионной силы раствора.

Карбонатная водная система является одной из наиболее сложных и важных для гидросферы. Она участвует в обмене воздух - поверхностные слои воды, влияет на химию водной системы, биологическую структуру организмов и отложение осадка, содержащего углерод. От этой системы зависит pH среды, что непосредственно влияет на некоторые химические равновесия в данной локальной системе, особенно в отношении ионов, образующих комплексы. Она непосредственно влияет на биологический цикл организмов, в которых углерод используется в процессах развития, гибели и разложения.

Задание 1.

Определение (расчетным путем) доминирующей частицы карбонатной водной системы при различных величинах pH среды.

Таблица 1.

		pK
$K_1(H_2CO_3)$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
$K_2(H_2CO_3)$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33

Показать, что:

- 1) для значений pH существенно ниже pK_1 , α_{CO_2} близка 1;
- 2) при $pH = pK_1$, $\alpha_{CO_2} = \alpha_{HCO_3^-}$;
- 3) при $pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$, $\alpha_{HCO_3^-}$ достигает максимального значения 0,98;
- 4) при $pH = pK_2$, $\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_3^{2-}}$;
- 5) для значений pH существенно превышающих pK_2 , $\alpha_{CO_3^{2-}}$ близка 1.

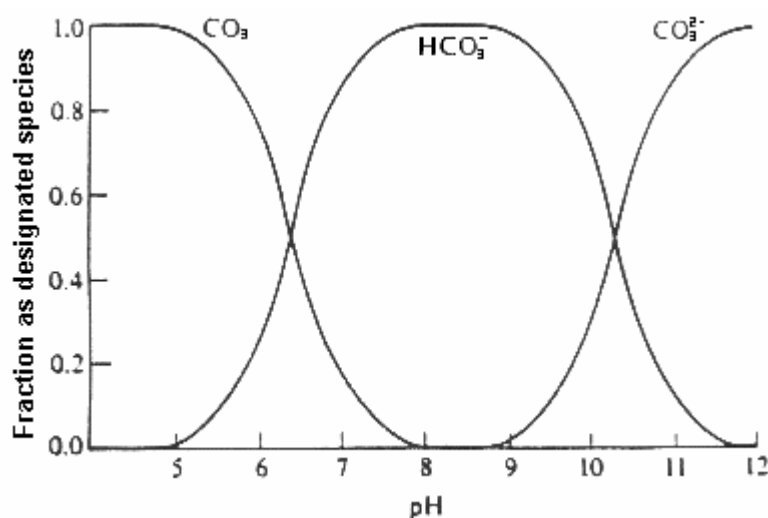


Рис. 1. Распределение CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} в зависимости от pH.

Задание 2.

Расчетным путем определить основной компонент (компоненты) нитрилотри-ацетатной системы в диапазоне pH, характерном для природных вод.

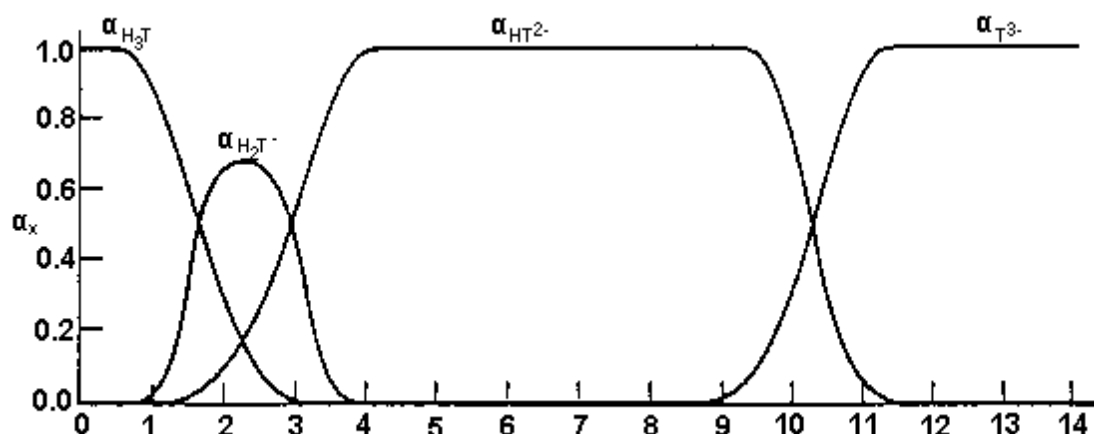
Таблица 2.1

		pK
--	--	----

$K_1(N(CH_2COOH)_3)$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	1,66
$K_2(N(CH_2COOH)_3)$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	2,95
$K_3(N(CH_2COOH)_3)$	$5,25 \cdot 10^{-11}$	10,28

Таблица 2.2. Мольные доли компонентов НТА-системы в зависимости от величины рН

значения рН	α_{H_3T}	$\alpha_{H_2T^-}$	$\alpha_{HT^{2-}}$	$\alpha_{T^{3-}}$
рН ниже 1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
рН = pK_1	0.49	0.49	0.02	0.00
рН = $1/2(pK_1 + pK_2)$	0.16	0.68	0.16	0.00
рН = pK_2	0.02	0.49	0.49	0.00
рН = $1/2(pK_2 + pK_3)$	0.00	0.00	1.00	0.00
рН = pK_3	0.00	0.00	0.50	0.50
рН выше 12.0	0.00	0.00	0.00	1.00



Задание 3.

Расчетным путем определить основной компонент (компоненты) этилендиаминтетраацетатной системы в диапазоне рН, характерном для природных вод.

Таблица 3.

		рК
$K_1(C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4)$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,99
$K_2(C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4)$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
$K_3(C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4)$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
$K_4(C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4)$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26

Практическое (семинарское) занятие 6.

Кислотность воды. Компоненты, обуславливающие кислотность природных и сточных вод. Методы определения кислотности воды.

Кислотность воды - это емкостной фактор, характеризующий способность воды нейтрализовать гидроксид-ионы. Понятие применимо для природных и сточных вод.

Кислотность природных вод определяется присутствием слабых кислот, главным образом CO_2 , H_2PO_4^- , H_2S , протеинов и жирных кислот (R-COOH), а также гидратированных ионов многовалентных металлов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Основной вклад в кислотность природных вод вносит растворенный $\text{CO}_2(\text{aq})$, содержание которого при равновесии чистой воды с атмосферой, $T=25^\circ\text{C}$ и $p=1\text{атм}$ составляет $1,146 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Взаимодействие диоксида углерода с водой приводит к образованию эквивалентных количеств $[\text{H}^+]$ и $[\text{HCO}_3^-]$.

Задание1.

Расчетным путем доказать, что чистая вода, находящаяся в равновесии с незагрязненной атмосферой, имеет рН чуть ниже 7 ($\text{pH} = 5,65$ - слабо кислый характер).

Кислотность сточных вод обычно связана с наличием сильных минеральных кислот - серной (H_2SO_4) и соляной (HCl).

Рассмотрение методики.

Общую кислотность определяют алкалиметрически, оттитровывая пробу деци-нормальным раствором щелочи (NaOH) в присутствии фенолфталеина (pH в точке эквивалентности = 8,2); наличие свободных минеральных кислот - титрованием щелочью с метиловым оранжевым ($\text{pH} = 4,3$).

Практическое (семинарское) занятие 7.

Щелочность воды. Ионы, обуславливающие щелочность природных вод в различных диапазонах pH. Методы определения фенолфталеиновой и общей щелочности воды. Общая щелочность воды и продуктивность водных систем.

Щелочность воды - емкостной фактор, характеризующий способность воды нейтрализовать ионы водорода H^+ .

Основной вклад в щелочность воды вносят гидроксид-ионы (OH^-), гидрокарбонат- (HCO_3^-) и карбонат-ионы (CO_3^{2-}).

В значительно меньшей степени щелочность определяется наличием в воде аммиака, сопряженных оснований фосфорной, кремниевой, борной и ряда органических кислот.

Различают **фенолфталеиновую щелочность**, которая характеризуется присутствием избыточного количества гидроксид-ионов и присутствием карбонат-ионов. Определение проводят ацидиметрически, оттитровывая пробу децинормальным раствором соляной кислоты (HCl) в присутствии фенолфталеина ($pH = 8,2$):

И **общую щелочность**, которую определяют титрованием пробы децинормальным раствором соляной кислоты (HCl) в присутствии метилового оранжевого ($pH = 4,3$).

Расчет общей щелочности воды осуществляется по формуле:

$$[Ш_{общ}] = [alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1).$$

Если pH раствора меньше 7, то необходимо учитывать отрицательный вклад ионов водорода H^+ в общую щелочность:

$$[Ш_{общ}] = [alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (2).$$

Следует различать высокую основность (характеризующуюся высокими значениями pH , интенсивный фактор) и высокую щелочность раствора (способность акцептировать ионы H^+ , емкостной фактор).

Общая щелочность природных вод обычно составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л и не меняется с изменением pH , но при различных значениях водородного показателя основные компоненты - OH^- , HCO_3^- и CO_3^{2-} - вносят различный вклад в ее величину:

Задание 1.

Расчетным путем доказать, что при $pH = 7$ щелочность природной воды составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л и определяется присутствием гидрокарбонат-ионов.

Задание 2.

Расчетным путем доказать, что при $pH = 10$ щелочность природной воды составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л и определяется присутствием гидрокарбонат-, карбонат- и гидроксид-ионов.

Экологи используют понятие щелочности воды для характеристики продуктивности водоема. Это объясняется тем, что при постоянной щелочности водного раствора содержание доступного неорганического углерода во всех формах суще-

ственно ниже при высоких значениях pH. Поскольку при высоких pH щелочность воды определяется уже не только компонентами карбонатной системы, но и гидроксид-ионами, избыточный углерод может быть включен в состав живой биомассы. Чем выше изначальная щелочность раствора, тем соответственно выше ожидаемый прирост биомассы, т.е. продуктивность водной системы.

Задание 3.

Определить общее содержание неорганического углерода в водной системе при pH = 7 и pH = 10.

$$[C_{\text{общ}}] = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Расчетным путем показать, что при увеличении pH от 7,0 до 10,0 концентрация общего неорганического углерода, обеспечивающая исходную щелочность воды, резко уменьшается (приблизительно в два раза). Рассчитать возможный прирост биомассы $\{CH_2O\}$ на 1 л воды.

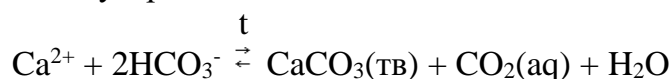
Очевидно, что прирост биомассы будет выше в случае более высокой изначальной щелочности воды, при условии, что дополнительный диоксид углерода в систему не поступает.

Практическое (семинарское) занятие 8.

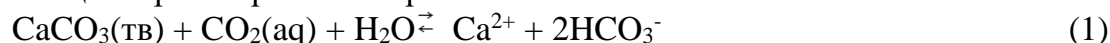
Расчет параметров природных вод (кислотность, щелочность, величина рН, содержание кальция) на основе равновесия с участием карбоната кальция и диоксида углерода.

Содержание кальция в пресной воде значительно превышает содержание других катионов. Основным поставщиком ионов Ca^{2+} в раствор выступают минералы: CaCO_3 (известняк), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), CaSO_4 (ангидрит).

Присутствие ионов кальция (наряду с ионами магния и железа (II)) обуславливает жесткость воды. Различают карбонатную (временную) и общую жесткость. Временная жесткость воды определяется наличием гидрокарбонатов кальция и магния и может быть устранена кипячением:



Для аквахимии особое значение имеет обратная реакция (1), благодаря которой вода, обогащенная диоксидом углерода, легко растворяет минералы и высвобождает ионы кальция в раствор из его карбонатов:



Можно показать, что равновесие (1) определяет такие параметры природных вод как щелочность, рН, содержание кальция и другие.

Запишем выражение для константы равновесия (1):

$$K(1) = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \quad (2)$$

Поскольку уравнение (1) можно рассматривать как сумму уравнений (3), (4) и (5):



$$K(1) = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} \cdot K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{4,47 \cdot 10^{-9} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

Из стехиометрических соображений концентрация гидрокарбонат-ионов в два раза превышает концентрацию ионов кальция:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (6)$$

После подстановки (6) в (2) получаем:

$$K(1) = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2}{[CO_2]} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot 4[Ca^{2+}]^2}{[CO_2]} = \frac{4[Ca^{2+}]^3}{1,146 \cdot 10^{-5}} = 4,24 \cdot 10^{-5}$$

Откуда:

$$[Ca^{2+}] = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}; \quad [HCO_3^-] = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}.$$

Подстановка $[Ca^{2+}]$ в выражение для произведения растворимости карбоната кальция (3) дает $[CO_3^{2-}] = 8,96 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$.

Подстановка $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$ в выражение для $K_2(H_2CO_3)$ (5) определяет величину рН природных вод:

$$[H^+] = 5,17 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}; \quad \text{pH} = 8,29.$$

При $\text{pH} = 8,29$ щелочность природных вод будет обусловлена, главным образом, присутствием гидрокарбонат-ионов (см. практ. 7): $[OH^-] \sim 10^{-5} \text{ моль/л}$; $[CO_3^{2-}] \sim 10^{-5} \text{ моль/л}$, что значительно меньше $[HCO_3^-] \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$. Следовательно щелочность воды $[\text{alk}] \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г – экв / л}$.

Рассчитанные равновесные значения находятся в разумном согласии с экспериментально найденными величинами для многих природных водоемов ($[\text{alk}]_{\text{эксп.}} \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г – экв / л}$; $[Ca^{2+}] \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$). Отклонения могут быть связаны с неравновесностью условий и вкладом других химических и биохимических процессов.

Практическое (семинарское) занятие 9.

Комплексообразование (хелатообразование) депротонированными лигандами.

Процесс комплексообразования в природных водных средах включает в себя как процесс образования комплексных соединений металлов, так и конкурентную борьбу протонов за лиганды, различных ионов металлов за лиганды, борьбу между лигандами за ионы металлов, а также растворение осадков за счет комплексообразования.

Особое экологическое значение имеет взаимодействие ионов токсичных тяжелых металлов (ТТМ) и ряда радионуклидов (радиоактивных изотопов кобальта ($^{60}\text{Co}^{2+}$), америция (Am^{3+}), кюрия (Cm^{3+}), тория (Th^{4+}), плутония) с хелатирующими реагентами (нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотой), что связано:

- с относительной устойчивостью образующихся комплексных соединений;
- растворением осадков ТТМ и переводом металлов в подвижную фазу;
- снижением эффективности включения тяжелых металлов в состав шламов в ходе биологической очистки муниципальных и сточных вод.

Комплексообразование депротонированными лигандами рассмотрим на примере задания 1.

Задание 1.

Расчетным путем показать в каком виде: гидратированных или комплексных ионов - присутствует медь в сточных водах, если значение pH равно 11,0, общее содержание меди составляет 5 мг/л, этилендиаминтетрауксусная кислота присутствует в избытке - 200 мг/л (данные представлены для кристаллогидрата динатриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молярной массой 372 г/моль).

Константа образования комплекса CuY^{2-} :

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = 6,3 \cdot 10^{18}$$

$$K_1(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4) = 1,0 \cdot 10^{-2} \quad \text{p}K_1 = 1,99$$

$$K_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4) = 2,1 \cdot 10^{-3} \quad \text{p}K_2 = 2,67$$

$$K_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4) = 6,9 \cdot 10^{-7} \quad \text{p}K_3 = 6,16$$

$$K_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4) = 5,5 \cdot 10^{-11} \quad \text{p}K_4 = 10,26$$

Т.о. практически вся медь содержится в растворе в виде комплексных ионов, $[\text{CuY}^{2-}] = 7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Чрезвычайно низкая концентрация просто гидратированных ионов меди в растворе составляет $[\text{Cu}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-20}$ моль/л.

В условиях примера 1 концентрация гидратированных ионов меди крайне низка по сравнению с общим содержанием двухвалентной меди в растворе. Поэтому любые явления, определяющиеся присутствием просто гидратированных ионов меди (электрохимическое поведение, физиологические эффекты и т.д.) будут существенно различаться для описанных условий (присутствие сильного комплексующего реагента) и для случая полного отсутствия комплексующего реагента или процессов, протекающих в более кислой среде.

Таким образом, наиболее важный экологический эффект комплексообразования в природных водных системах заключается в уменьшении концентрации гидратированных ионов металлов до крайне низких значений через действие сильных хелатирующих реагентов.

Практическое (семинарское) занятие 10.

Комплексообразование протонированными лигандами.

Очень часто комплексообразующие реагенты (особенно хелатообразующие) являются сопряженными основаниями Бренстедовых кислот, например:

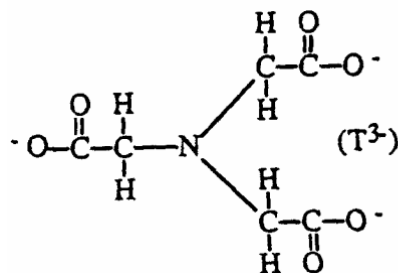
Бренстедова кислота	Сопряженное основание
NH_4^+ (ион аммония)	NH_3
$^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}^-$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ глицин)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}^-$ (глицинат-ион)

Поэтому в значительном диапазоне величин pH ионы водорода вступают в конкурентную борьбу с ионами металлов за лиганды. Устойчивость образующегося хелата определяется значением pH среды.

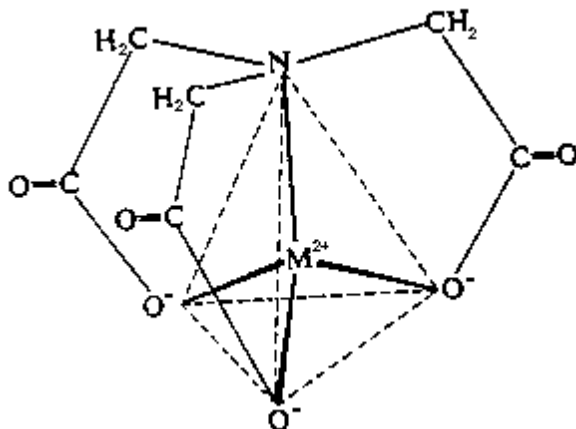
Для понимания этого процесса необходимо знать в виде каких частиц может присутствовать комплексообразующий реагент в растворе, распределение этих частиц в зависимости от pH и доминирующую форму частиц в интересующем диапазоне значений pH.

Обратимся к рассмотрению нитрилотриуксусной кислоты ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, обозначаемой H_3T) - сильного хелатирующего реагента искусственного происхождения. НТА получила распространение в качестве связывающего компонента синтетических моющих средств, используется в гальванике и других областях. НТА обладает высокой персистентностью и, поскольку процессы биodeградации протекают чрезвычайно медленно, может длительное время сохраняться без разложения в окружающей среде и присутствовать в значительных концентрациях. Способность переводить ионы тяжелых металлов из осадков в подвижную фазу определила экологический интерес к НТА.

Нитрилотриуксусная кислота - трехосновная, диссоциирует по трем ступеням. Диссоциация завершается образованием нитрилотриацетат-иона:



который может осуществлять связь с центральным атомом посредством трех карбоксильных групп и одного атома азота:



Приведенные уравнения показывают, что компонентами нитрилотриацетатной системы являются: недиссоциированная НТА (H_3T), НТА в частично (H_2T^- , HT^{2-}) и полностью (T^{3-}) депротонированном виде.

Расчеты, выполненные по аналогии карбонатной водной системой, дают картину распределения этих частиц в зависимости от рН (таблица 1, рис.1).

Таблица 1.

Мольные доли компонентов НТА-системы в зависимости от величины рН

значения рН	$\alpha_{\text{H}_3\text{T}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{T}^-}$	$\alpha_{\text{HT}^{2-}}$	$\alpha_{\text{T}^{3-}}$
рН ниже 1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
рН = pK_1	0.49	0.49	0.02	0.00
рН = $1/2(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$	0.16	0.68	0.16	0.00
рН = pK_2	0.02	0.49	0.49	0.00
рН = $1/2(\text{pK}_2 + \text{pK}_3)$	0.00	0.00	1.00	0.00
рН = pK_3	0.00	0.00	0.50	0.50
рН выше 12.0	0.00	0.00	0.00	1.00

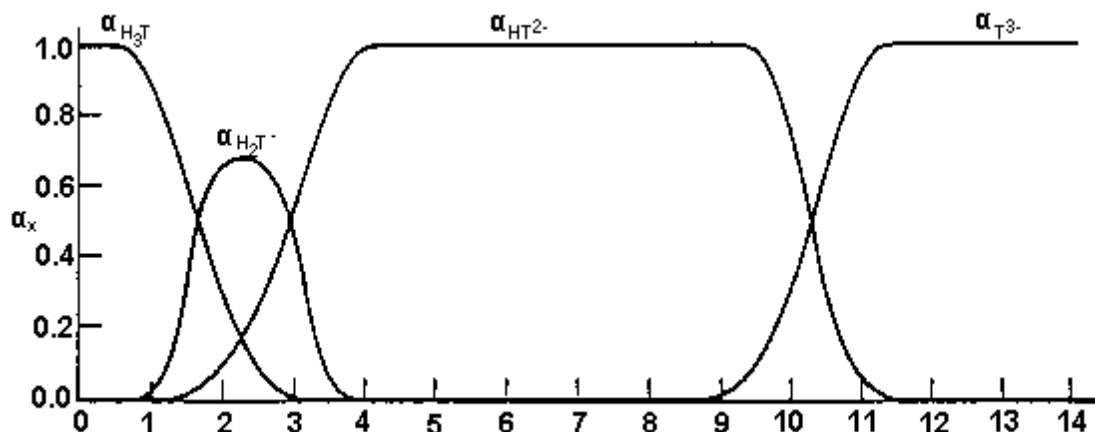


Рис 1. Распределение компонентов нитрилотриацетатной системы в зависимости от рН.

Анализ графической зависимости показывает, что при значениях рН ниже 1 доминирующей частицей нитрилотриацетатной системы является H_3T ; в интервале рН~2÷3 - H_2T^- ; рН~4÷9,5 - HT^{2-} ; при рН выше 11,0 доминирует T^{3-} .

Значения рН большинства природных вод не выходят за рамки рН=7,0÷8,5. Основной частицей нитрилотриацетатной системы в этом диапазоне рН является гидро-нитрилотриацетат-ион (HT^{2-}).

Практическое (семинарское) занятие 11.

Растворение осадков тяжелых металлов - гидроксидов, карбонатов - вследствие хелатообразования.

Растворение осадков тяжелых металлов вследствие комплексообразования зависит от многих факторов, в том числе от природы осадка, устойчивости образующихся комплексных ионов металлов, концентрации комплексообразующего реагента, значения pH раствора и д.т.

Алгоритм решения задач.

1. Необходимо определить в виде каких частиц комплексообразующий реагент может присутствовать в растворе.
2. Расчетным путем установить доминирующую частицу комплексообразующего реагента в интересующем интервале pH.
3. Записать уравнение реакции растворения осадка и образования комплекса с учетом доминирующих частиц в растворе.
4. Рассчитать константу равновесия этой реакции на основании литературных данных.
5. Из константы равновесия выразить и определить интересующее соотношение между ионами.

Растворение осадков гидроксидов металлов рассмотрим на примере 1.

Пример 1.

Осадок гидроксида свинца ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) растворяется за счет хелатообразования. В качестве комплексообразующего реагента выступает нитрилотриуксусная кислота, содержание которой в растворе составляет 25 мг/л в пересчете на нитрилотриацетат натрия ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$; $M=257$ г/моль). Определить равновесное содержание двухвалентного свинца в растворе при $\text{pH}=8,0$.

$$K_1(\text{H}_3\text{T}) = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

$$K_3(\text{H}_3\text{T}) = 5,25 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{P}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 1,61 \cdot 10^{-20}$$

$$K_2(\text{H}_3\text{T}) = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{\text{уст}}(\text{PbT}^-) = 2,45 \cdot 10^{11}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Ответ: в условиях примера 1 практически вся НТА находится в растворе в составе комплексного иона нитрилотриацетата свинца, откуда общее содержание свинца в растворе также составляет $9,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л или 20 мг/л.

Растворение осадков карбонатов металлов вследствие комплексообразования.

В природе протекают процессы, которые сопровождаются образованием соединений, где ионы связаны более прочно. Расчеты показывают, что концентрация Pb^{2+} , достаточная для образования карбоната свинца меньше, чем концентрация, необходимая для образования гидроксида свинца. Поэтому в природных средах ($\text{pH} = 7,0$; $[\text{alk}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л) свинец осаждается, главным образом в виде карбоната.

Пример 2.

Определить концентрацию Pb^{2+} , достаточную для образования осадка гидроксида свинца, если значение pH раствора равно 7,0. $\text{P}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 1,61 \cdot 10^{-20}$.

$$\text{P}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,61 \cdot 10^{-20}$$

$$\text{При } \text{pH}=7,0 \quad [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}, \text{ следовательно } [\text{Pb}^{2+}] = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Т.о. осаждение гидроксида свинца при $pH=7,0$ возможно только при условии, что концентрация двухвалентного свинца в растворе превышает значение $1,61 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Определить концентрацию Pb^{2+} , достаточную для образования осадка карбоната свинца, если значение pH раствора равно 7,0; $[alk] = [HCO_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л. $PR_{PbCO_3} = 1,48 \cdot 10^{-13}$; $K_1(H_2CO_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_2(H_2CO_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Расчеты показывают, что концентрация Pb^{2+} , достаточная для образования осадка карбоната свинца, меньше, чем концентрация Pb^{2+} , необходимая для образования осадка гидроксида свинца. Поэтому в природных средах свинец осаждается, главным образом, в виде карбоната.

Растворение осадков карбонатов металлов вследствие комплексообразования рассмотрим на примере 3.

Пример 3.

Раствор, содержание нитрилотриуксусной кислоты в котором составляет 25 мг/л в пересчете на нитрилотриацетат натрия ($N(CH_2COONa)_3$; $M=257$ г/моль), находится в равновесии с осадком карбоната свинца. Определить равновесное содержание двухвалентного свинца в растворе в результате комплексообразования при $pH=7,0$.

$$K_1(H_3T) = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

$$K_3(H_3T) = 5,25 \cdot 10^{-11}$$

$$PR_{PbCO_3} = 1,48 \cdot 10^{-13}$$

$$K_2(H_3T) = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{уст}(PbT^-) = 2,45 \cdot 10^{11}$$

$$K_2(H_2CO_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

Т.о. практически вся НТА, находящаяся в равновесии с осадком карбоната свинца будет присутствовать в растворе в виде комплексного иона нитрилотриацетата свинца, откуда общее содержание свинца в растворе также составляет $9,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л или 20 мг/л.

С увеличением концентрации гидрокарбонат-ионов в растворе эффективность нитрилотриуксусной кислоты как комплексообразующего реагента падает, соответственно содержание свинца и других тяжелых металлов в результате комплексообразования в растворе с увеличением щелочности воды будет уменьшаться.

Практическое (семинарское) занятие 12.

Влияние ионов кальция на процессы хелатообразования с участием ионов тяжелых металлов.

Ионы кальция присутствуют практически во всех природных и сточных водах и участвуют в конкурентной борьбе с ионами тяжелых металлов за лиганды. Поэтому необходимо учитывать влияние кальция на процессы комплексо- и хелатообразования в водных системах.

Пример 1.

Расчетным путем показать в каком виде будет присутствовать нитрилотриуксусная кислота в растворе при следующих условиях: $pH=7,0$; $[Ca^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль / л (подобное содержание кальция характерно для большинства природных вод).

$$K_1(H_3T) = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

$$K_3(H_3T) = 5,25 \cdot 10^{-11}$$

$$K_2(H_3T) = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{уст}(CaT^-) = 1,48 \cdot 10^8$$

Т.о. при концентрации растворенного кальция $[Ca^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль / л, характерной для большинства природных систем, основная часть нитрилотриуксусной кислоты будет присутствовать в растворе в составе комплексного соединения с кальцием CaT^- .

Растворение осадков карбонатов металлов с учетом влияния кальция на процесс комплексообразования рассмотрим на примере 2.

Пример 2.

Раствор, содержание нитрилотриуксусной кислоты в котором составляет 25мг/л в пересчете на нитрилотриацетат натрия $(N(CH_2COONa)_3; M=257 \text{ г/моль})$, находится в равновесии с осадком карбоната свинца. Определить равновесное содержание двухвалентного свинца в растворе в результате комплексообразования при $pH=7,0$, если общее содержание кальция составляет $[Ca^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль / л.

$$K_1(H_3T) = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

$$K_3(H_3T) = 5,25 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{уст}(PbT^-) = 2,45 \cdot 10^{11}$$

$$K_2(H_3T) = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

$$PP_{PbCO_3} = 1,48 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{уст}(CaT^-) = 1,48 \cdot 10^8$$

Т.о. в примере 2 показано, что если кальций содержится в растворе в значительных концентрациях порядка $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, характерных для большинства природных вод, то только треть нитрилотриуксусной кислоты будет присутствовать в растворе в виде хелата свинца. В отсутствии кальция в растворе практически вся НТА, находящаяся в равновесии с осадком карбоната свинца, оказывалась связанной в комплексном ионе PbT^- . Соответственно и концентрация свинца, перешедшего в подвижную фазу в результате комплексообразования в этом случае будет в три раза больше. Жесткая вода, напротив, не способствует растворению осадков токсичных тяжелых металлов и увеличению их подвижности в окружающей среде.

Практическое (семинарское) занятие 13.

Окислительно-восстановительные процессы в окружающей среде. Зависимость окислительного и восстановительного пределов показателя рЕ воды от величины рН среды. Построение рЕ- рН диаграмм. Анализ рЕ- рН диаграммы железа.

Вопросы семинарского занятия:

Окислительно-восстановительные процессы. Сущность реакций окисления-восстановления. Редокс-пара. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Направление окислительно-восстановительных реакций. Влияние рН среды и концентрации редокс-формы на протекание реакций окисления-восстановления. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные процессы в окружающей среде. Зависимость окислительного и восстановительного пределов показателя рЕ воды от величины рН среды. Построение рЕ- рН диаграмм. Анализ рЕ- рН диаграммы железа.

Расчет реальных (равновесных) окислительно-восстановительных потенциалов по уравнению Нернста и определение направления окислительно-восстановительных процессов.

Расчет равновесий в системах с протеканием реакций осаждения и окисления-восстановления.

Расчет равновесий в системах с протеканием реакций окисления-восстановления и комплексообразования.

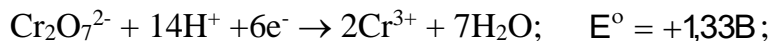
Равновесие реакций окисления-восстановления можно смещать в ту или другую сторону обычными приемами, увеличивая концентрацию одного из исходных веществ или продуктов реакции, изменяя рН среды, вводя осадитель или комплексообразователь.

Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций.

В зависимости от рН среды и состояния окислителей и восстановителей изменение степени окисления элемента на одну и ту же величину протекает при различных значениях потенциалов. Так, переход Cr^{3+} в Cr^{VI} в кислой среде $[2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ протекает при $E^\circ = +1,33\text{В}$, а в щелочной среде $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ или $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}]$ - при $E^\circ = -0,13\text{В}$. Потеря электронов серой $[\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}]$ в кислой среде протекает при $E^\circ = +0,17\text{В}$, а в щелочной среде - при $E^\circ = -0,93\text{В}$. *Повышение щелочности среды (возрастание рН) снижает величину потенциала (и окислительные свойства) окислителя и увеличивает восстановительные свойства восстановителя. Уменьшение значения рН (увеличение концентрации H^+ -ионов) приводит, наоборот, к повышению значения E° . Изменение рН среды приводит не только к изменению величины потенциала, но и к образованию иных продуктов. Например, MnO_4^- в кислой среде образует Mn^{2+} ($E^\circ = +1,51\text{В}$), в нейтральной MnO_2 ($E^\circ = +0,85\text{В}$), в щелочной - MnO_4^{2-} ($E^\circ = +0,58\text{В}$). Таким образом, реакция среды оказывает существенное влияние на протекание окислительно-восстановительных реакций. Изменяя значение рН среды, можно регулировать не только скорость, но и направление реакции.*

Например, взаимодействие между окислительно-восстановительными парами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (при $a = 0,1$) может в зависимости от pH среды пойти в ту или другую сторону.

При pH2

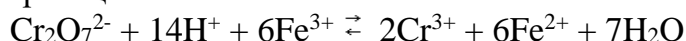


$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 - \frac{0,059}{6} 14 \cdot 2 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{(1,0 \cdot 10^{-1})^2} = +1,06\text{В}.$$



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} = 0,77 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{(1,0 \cdot 10^{-1})^6}{(1,0 \cdot 10^{-1})^6} = +0,77\text{В}.$$

Общая реакция



пойдет слева направо, так как $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ выступает в роли более сильного окислителя, чем Fe^{3+} .

При pH6

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 - \frac{0,059}{6} 14 \cdot 6 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{(1,0 \cdot 10^{-1})^2} = +0,50\text{В};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В}.$$

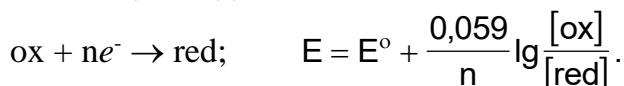
Реакция должна протекать справа налево, так как при pH6 Fe^{3+} является более сильным окислителем, чем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$).

Ионная сила раствора (присутствие посторонних электролитов) снижает активность окислителей и восстановителей, что также может привести к изменению потенциалов окислительно-восстановительных пар. Влияние ионной силы учитывают введением в уравнение Нернста (18.1.3) дополнительного члена, включающего значения коэффициентов активности f_{ox} и f_{red} .

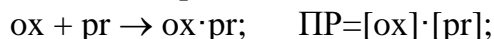
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}] \cdot f_{\text{ox}}}{[\text{red}] \cdot f_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}. \quad (1)$$

Обычно влияние ионной силы невелико и его не принимают во внимание.

Конкурентная реакция *осаждения* может сильно повлиять на величину потенциала вследствие резкого уменьшения концентрации одного из компонентов пары. Влияние конкурентных реакций осаждения учитывают с помощью произведения растворимости получающегося осадка. Представим, окислительно-восстановительную реакцию в общем виде:



При осаждении, предположим, окислителя реагентом (pr)



концентрация окислителя определяется выражением $[\text{ox}] = \text{ПР}/[\text{pr}]$ и тогда

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{ПР}}{[\text{red}] \cdot [\text{pr}]} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \text{ПР} - \frac{0,059}{n} \lg [\text{red}] \cdot [\text{pr}]. \quad (2)$$

Аналогично, если осаждается восстановитель, можно получить

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \cdot [pr]}{ПР} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg ПР + \frac{0,059}{n} \lg [ox] \cdot [pr]. \quad (3)$$

Из уравнений (2), (3) видно, что значение окислительно-восстановительного потенциала, таким образом, зависит от концентрации ионов осадителя.

Введение осадителей иногда используют для изменения потенциала окислительно-восстановительной пары. Например, если в систему



ввести в качестве осадителя ионы Ag^+ ($a=0,1$), осаждающие Br^- -ионы в виде AgBr ($\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$), потенциал системы изменится и станет равным

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{\text{ПР}_{\text{AgBr}} \cdot [\text{OH}^-]^6} = 0,61 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}{5,2 \cdot 10^{-13} \cdot (1,0 \cdot 10^{-1})^6} = +1,20\text{В}.$$

Значительное увеличение потенциала от +0,61 до +1,20В приводит к возрастанию окислительных свойств BrO_3^- .

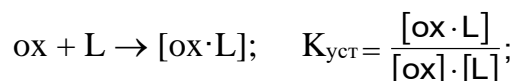
Приведенный пример свидетельствует о большом влиянии *концентраций* окисленной и восстановленной форм вещества. Согласно уравнению Нернста увеличение концентрации окисленной формы (числитель) и уменьшение концентрации восстановленной формы (знаменатель) приводит к увеличению потенциала, и наоборот. Например, для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ наблюдается следующая взаимосвязь между концентрациями обеих форм и значением потенциала:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}; \quad \text{при } [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1:1; \quad E = E^{\circ} = +0,77\text{В};$$

$$\text{при } [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1000:1; \quad E = +0,95\text{В}.$$

Таким образом, изменяя отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, можно значительно изменить величину потенциала и, соответственно, окислительные или восстановительные свойства пары.

Существенное влияние на величину потенциала и возможность протекания окислительно-восстановительных реакций может оказать конкурентная реакция *комплексобразования* одного из компонентов окислительно-восстановительной пары. Если такая реакция протекает, концентрация компонента пары, вступающего в комплексобразование, уменьшается, что вызывает соответствующее изменение значения потенциала. Влияние комплексобразования учитывают введением в уравнение Нернста члена, включающего коэффициент α (долю свободного компонента пары). Если комплексобразование, характеризуемое константой устойчивости $K_{\text{уст}}$, проходит с окислителем:



где L - лиганд, то, введя коэффициент α_{ox} и величину $[\text{ox}]$

$$\alpha_{\text{ox}} = \frac{[\text{ox}]}{[\text{ox}] + [\text{ox} \cdot \text{L}]} = \frac{[\text{ox}]}{C_{\text{ox}}}; \quad [\text{ox}] = C_{\text{ox}} \cdot \alpha_{\text{ox}};$$

при $C_{\text{ox}}=1$ и замене в уравнении (18.1.3) $[\text{ox}]$ на $C_{\text{ox}} \cdot \alpha_{\text{ox}}$; получаем

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ox}} \cdot \alpha_{\text{ox}}}{[\text{red}]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ox}}}{[\text{red}]} \quad (4)$$

Если комплексообразование происходит как с окисленной, так и с восстановленной формой, потенциал системы (при $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}} = 1$) равен

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ox}} \cdot \alpha_{\text{ox}}}{C_{\text{red}} \cdot \alpha_{\text{red}}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}} \quad (5)$$

Влияние комплексообразования на значение потенциала пары покажем на примере $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^{\circ} = +0,77\text{В}$) при добавлении в систему F^{-} -ионов. При этом происходит образование комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$, а значение потенциала новой пары $[\text{FeF}_6]^{3-}/\text{Fe}^{2+}$ составляет $+0,54\text{В}$. Так, реакция между Fe^{3+} и J^{-} ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В}$; $E^{\circ}_{2\text{J}^{-}/\text{J}_2} = +0,54\text{В}$), протекающая при обычных условиях, приостанавливается в присутствии F^{-} -ионов вследствие понижения потенциала Fe^{3+} до потенциала J_2 . *Связывание в комплекс окислителя приводит к уменьшению потенциала пары, восстановителя - к его увеличению.*

Сильное влияние на окислительно-восстановительные реакции оказывает *температура*, повышение которой согласно уравнению Нернста увеличивает потенциал окислительно-восстановительной пары. Это явление используют для ускорения протекания некоторых окислительно-восстановительных реакций.

Катализаторы, различного типа могут значительно ускорить протекание окислительно-восстановительных реакций.

Растворитель может оказать сильное воздействие на протекание окислительно-восстановительных реакций. Действие растворителя связано с процессами сольватации окислителей и восстановителей, участвующих в реакции. Более прочная координационная связь в сольватокмплесе растворителя и вещества приводит к затруднению окисления или восстановления и, как следствие, к снижению электронной активности $[e]$ последнего и, наоборот.

Практическое (семинарское) занятие 14.

Фотохимические процессы в стратосфере.

Озон. Нулевой цикл озона. Защитная функция и изменение озонового слоя планеты. Экологическая проблема "озоновых дыр". Фреоны. Механизм разложения озона в галогидном и азотном циклах.

Образование и разрушение озона в атмосфере

Азотный цикл. Хлорный цикл.

Бромный цикл.

Обрыв цепи в процессах, вызывающих разрушение озона

«Озоновая дыра» над Антарктидой

Международные соглашения, направленные на сохранение озонового слоя.

Примеры решения задач.

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

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

Пример 2. Определите концентрацию атомарного кислорода в состоянии $\text{O}(^3\text{P})$ на высоте 20 км при условии динамического равновесия между процессами его образования (при фотолизе озона и диоксида азота) и стока (при образовании озона). Концентрации озона и диоксида азота составляют: $[\text{O}_3] = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $[\text{NO}_2] = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Коэффициенты фотодиссоциации озона и диоксида азота на высоте 20 км равны: $J(\text{O}_3) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $J(\text{NO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции образования озона в случае, когда третьим телом являются молекулы азота, определяется по уравнению:

$$k = 6,2 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2} (\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}),$$

где T - температура реакции.

Ответ: концентрация атомарного кислорода составит $7,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Пример 3. Какой из фреонов — Ф-11 или Ф-152 — представляет большую опасность для озонового слоя планеты?

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

В соответствии с системой, разработанной специалистами фирмы «Дюпон» и получившей широкое распространение, при классификации фреонов цифрами обозначается разность между числом, в котором записанные подряд цифры означают количество атомов углерода, водорода и фтора в молекулярной формуле хлорфторуглеводорода, и некоторым «кодовым» числом, которое равно 90. Например, запись Ф-11

будет означать: $11 + 90 = 101$, т. е. в состав соединения входят 1 атом углерода, 0 атомов водорода и 1 атом фтора. Поскольку углерод в органических соединениях всегда имеет валентность, равную 4, в состав молекулы фреона Ф-11 должно входить 3 атома хлора. Поэтому молекулярная формула Ф-11 отвечает соединению CFCl_3 .

В случае фреона Ф-152 имеем: $152 + 90 = 242$, т. е. в состав фторхлоруглеводорода входят 2 атома углерода, 4 атома водорода и 2 атома фтора. Атомы углерода в хлорфторуглеводородах, если это не оговаривается особо, связаны между собой одинарной связью, поэтому в данном соединении может быть только 6 неуглеродных атомов. Все «вакантные» места заняты атомами водорода и фтора, поэтому в этом фреоне нет атомов хлора. Его молекулярная формула имеет вид $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$.

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

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

Пример 4. Какой из фреонов - CF_2Cl_2 или CHF_2Cl - более опасен для озонового слоя? Представьте кодовые формулы соответствующих фреонов.

Решение. Поскольку молекулы дифторхлорметана в отличие от молекул дифтордихлорметана содержат в своем составе атомы водорода, они будут менее устойчивы в тропосфере. Время их жизни в атмосфере значительно меньше, чем у молекул CF_2Cl_2 .

Они будут разлагаться, не достигая озонового слоя. Поэтому большую опасность для озонового слоя представляют молекулы дифтордихлорметана.

Зная условия кодирования (см. Пример 3), для дифтордихлорметана можно записать: CF_2Cl_2 или $\text{CH}_0\text{F}_2\text{Cl}_2$ - 102

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

Для дифторхлорметана имеем: CHF_2Cl - 112;

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

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

Задачи.

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

2. Представьте в кодированной форме фреона следующие хлорфторуглеводороды: а) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$; б) CF_3CHCl_3 .

Практическое (семинарское) занятие 15.

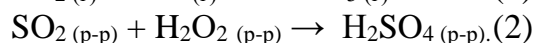
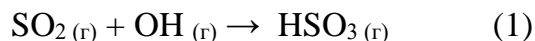
Тропосферные реакции диоксида серы: фотохимическое и инициированное фотохимическое окисление, окисление в жидкой фазе (дождевых каплях), адсорбция и окисление на атмосферных частицах.

Трансформация соединений серы в тропосфере.

Примеры решения задач.

Пример 1.

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



Константы скоростей реакций окисления равны:

$$k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Концентрации примесей в газовой фазе составляют:

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

Расчеты провести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25°C и содержащего 0,01 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется. Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Генри. Константы Генри для этих газов при 25°C составляют: $K_{\text{SO}_2} = 5,4 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм})$; $K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм})$. Давление принять равным 1 атм. Плотность воды - 1000 г/л.

Расчеты провести для атмосферного воздуха, имеющего температуру 25°C и содержащего: а) 0, б) 0,0001, в) 0,01 г свободной воды в каждом литре воздуха. Считать, что при растворении в воде концентрация SO_2 в газовой фазе не меняется.

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

Пример 2.

Оцените мольное соотношение и общую массу диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно 1,5% (мас.). В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация оксида азота в газовых выбросах составляет 150 млн^{-1} . Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. При оценке принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

Ответ: с отходящими газами тепловой станции в сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида серы и 5,1 т оксида азота; мольное соотношение диоксида серы и оксида азота примерно равно 28.

Контрольные вопросы.

Дайте характеристику природных и антропогенных источников поступления соединений серы в атмосферу.

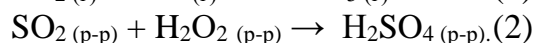
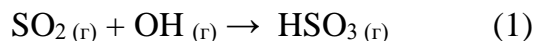
Какие процессы приводят к стоку диоксида серы из тропосферы? Каковы особенности процесса глобального переноса соединений серы?

Дайте характеристику стратосферной части атмосферного цикла неорганических соединений серы.

Задачи.

Задача 1. Из пробы воздуха объемом 12 л был удален диоксид серы. Объем пробы уменьшился до 11 л. Определите концентрацию SO_2 и выразите ее в % (об.), см^{-3} и млн^{-1} . Давление воздуха 101,3 кПа, температура 25°C.

Задача 2. Определите, каким будет соотношение скоростей процессов газофазного и жидкофазного окисления SO_2 , если принять, что основной вклад вносят следующие реакции:



Константы скоростей реакций окисления равны:

$$k_1 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$k_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Концентрации примесей в газовой фазе составляют:

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

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

Практическое (семинарское) занятие 16.

Соединения азота в тропосфере. Фотохимические реакции оксидов азота в тропосфере. Кислотные дожди.

Соединения азота в тропосфере.

Примеры решения задач

Пример 1.

Известно, что окисление оксида азота (NO) может протекать при взаимодействии с молекулярным кислородом и озоном. Рассчитайте время полувыведения оксида азота из приземного слоя атмосферного воздуха и определите, какой из этих процессов вносит основной вклад в окисление NO . Принять, что содержание молекул оксида азота в воздухе в среднем составляет $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, а концентрация озона равна 15 млрд $^{-1}$.

Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно: $k_k = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_o = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура воздуха 15°C , давление $101,3 \text{ кПа}$.

Ответ: время полувыведения оксида азота при его взаимодействии с кислородом и озоном составляет 150 лет и 1,7 мин соответственно. В приземном воздухе процесс окисления NO в основном протекает при участии озона.

Пример 2.

Константа равновесия реакции образования оксида азота из азота и кислорода при 800K равна $3 \cdot 10^{-11}$. Какого равновесного значения может достигнуть концентрация оксида азота в смеси, если исходная смесь - воздух?

Ответ: в воздухе при температуре 800 K равновесное парциальное давление оксида азота составит $0,23 \text{ Па}$.

Пример 3.

Оцените мольное соотношение и общую массу диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно $1,5\%$ (мас.). В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация оксида азота в газовых выбросах составляет 150 млн^{-1} . Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. При оценке принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

Ответ: с отходящими газами тепловой станции в сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида серы и $5,1 \text{ т}$ оксида азота; мольное соотношение диоксида серы и оксида азота примерно равно 28.

Контрольные вопросы.

Охарактеризуйте источники, масштабы поступления и пути стока соединений азота в его атмосферном цикле.

Каковы особенности поведения гемииоксида азота в атмосфере?

Задачи.

Задача 1. Оцените время полувыведения оксида азота из атмосферного воздуха при его окислении: а) кислородом; б) озоном. Какой из этих окислителей вносит основной вклад в процесс вывода NO из атмосферы, если концентрации газов составляют: NO – 10^{10} см^{-3} ; O_2 - $20,95\%$ (об.); O_3 - 15 млрд^{-1} ?

Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно: $k_k = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_o = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Задача 2. Какое было бы отношение концентраций NO и NO_2 в равновесной системе на высоте 11 км , если их взаимную трансформацию можно было бы ограничить следующими реакциями:

