



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ГИДРОХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

Ионообменные процессы в водных растворах



ЛЕКЦИЯ № 4

Ионообменные процессы в водных растворах.

План:

1. Ионнообменные процессы.
2. Активность ионов в растворах. Ионная сила растворов.

1. Ионнообменные процессы.

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации (α):

α = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для ко-



торых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиная HCOOH , сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , гидроксиды многих d-элементов [$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.], а также немногие соли [HgCl_2 , CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – K). Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов K_nA_m : $\text{K}_n\text{A}_m \leftrightarrow n\text{K}^{a+} + m\text{A}^{b-}$ можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{K}^{a+}]^n \cdot [\text{A}^{b-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}$$

Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.)

$$\alpha \approx \sqrt{K/C}$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ обуслов-



лено оттягиванием электронов от группы ОН электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $c = 0,1$ моль/л согласно формуле $\alpha < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциирует на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$. По определению, HAn – кислота, An^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание. $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным $K_k(\text{кисл})$ можно легко найти значения сопряженных K_b .

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары: NF_3 (кислота) и акцептора электронной пары BF_3 (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи кислоты, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента:
 $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз. $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$, $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{SO}_4$

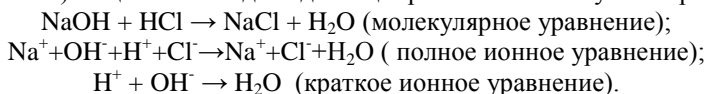
В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента: $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$



При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков: $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

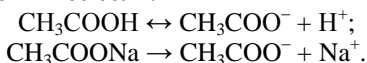
При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{FeOH})^{2+} + \text{H}^+$; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.

Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются буферными. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$, или слабое основание и его соль, например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту:



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит (H_2O):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ или } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d / [\text{H}^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем: $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg([\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}])$.

Так как соль полностью диссоциирована, то $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$.

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $C_{\text{кислоты}}$:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = a_{\text{соли}} / a_{\text{кислоты}} = c_{\text{соли}} / c_{\text{кислоты}}.$$

Соответственно $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg(c_{\text{соли}} / c_{\text{кислоты}})$.

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором $c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}} = 0,1$ моль/л.

В этом случае $\text{pH} = \text{p}K_d = 4,75$.

Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/л, то из-за реакции $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$ концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/л, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/л. Согласно уравнению, рН раствора будет равен 4,63. Как видно, рН изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее рН изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$. Все буферные системы в организме взаимосвязаны.



Понижение pH природных вод вызвано поступлением кислотообразующих оксидов серы и азота в атмосферу и в водоемы. Повышение кислотности водоемов имеет крайне негативные последствия, способствует выщелачиванию тяжелых металлов, изменяет ионный состав вод, снижает способность природных водоемов к самовосстановлению. Особенно уязвимыми в отношении процессов закисления являются низкоминерализованные воды малых озер северных регионов. В качестве критериев устойчивости природных вод используют показатель кислотонейтрализующей способности, содержание гидрокарбонатов, значение буферной емкости природных вод.

Кислотность поверхностной морской воды составляет $8,2 \pm 0,3$ (в зависимости от географической точки и сезона). В природных пресных водах pH изменяется от менее 3,0 у сильнокислых до 6,5-7,5 у нейтральных и более 9,5 у сильнощелочных. Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5-8,5, в незагрязненных атмосферных осадках около 5,6, в болотах 4,5-6,0. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8-7,4, летом 7,4-8,2, то есть летом вода становится более щелочной. Это обусловлено жизнедеятельностью водных организмов и другими причинами.

Кислотность природных вод определяется характером почвы, грунтов, местности. Пониженное значение pH характерно для болотных вод за счет повышенного содержания гуминовых и др. кислот. Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при “кислотных” дождях, попадании в водоемы неочищенных стоков промышленных и с/х предприятий. Даже обычный дождь в экологически чистой местности имеет подкисленную реакцию $\text{pH} = 5,6-6,0$ за счет частичного растворения углекислого газа атмосферы.

Для северо-западного региона России из-за большого количества верховых болот, заросших сфагновыми мхами, характерны именно водоемы с кислой реакцией воды. В небольших водоемах на сфагновых болотах pH воды может составлять до 3,4. В тех областях, где есть мощные залежи известняков или мела (например, в Белгородской и других областях юга Европейской части России), природные воды имеют щелочную реакцию. pH зависит также от интенсивности газообменных процессов в водоемах, связанных с процессами дыхания и фотосинтеза водных организмов. Так, в ходе активного фотосинтеза в водоеме реакция его воды может становиться более щелочной (до $\text{pH}=10$) из-за истощения запасов углекислоты. В течение ночи, когда фотосинтез не происходит, а все водные организмы продолжают дышать и насыщать воду углекислотой, pH снова снижается. Размах таких суточных колебаний кислотности обычно не превышает двух единиц pH. Относительная устойчивость величины pH в водоемах зависит от буферных свойств их воды, что определяется составом растворенных в ней веществ. Значительную роль в обеспечении относительно стабильной кислотности пресных вод играет их карбонатная система. Углекислый газ не только растворяется в воде, но, вступив в реакцию с



ней, образует слабую кислоту H_2CO_3 . Присутствие в воде солей усиливает её буферные свойства, в связи с чем одинаковое подкисление мягкой и жёсткой воды вызовет в первом случае значительно более заметный сдвиг pH. Ещё более сильными, чем у жёсткой воды, буферными свойствами, или, как говорят, ещё большей буферной ёмкостью, обладает морская вода.

Для грубого определения кислотности воды используют химические индикаторы, изменяющие цвет в зависимости от pH пробы воды. К таким индикаторам прилагаются специальные цветовые шкалы, при сравнении с которыми и определяют pH. Для получения более точных результатов используют pH-метры на основе ионоселективных электродов.

Роль pH для живых организмов определяется в первую очередь его влиянием на активность ферментов и состояние других белковых молекул. Кроме того, поскольку большинство реакций в клетках протекает в водной среде, избыток или недостаток ионов может существенно влиять на протекание также различных неферментативных реакций. Поэтому pH имеет важное общебиологическое значение и его величина имеет большое витальное значение. Например, pH крови человека поддерживается в пределах 7,35-7,47, pH большинства тканевых жидкостей организма поддерживается на уровне 7,1-7,4. Значения pH крови, выходящие за указанные пределы, свидетельствуют о существенных нарушениях в организме, а значения ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью. В то же время, когда мы говорим о водных организмах, у них стоит проблема разницы парциальных осмотических давлений ионов водорода и гидроксидов внутренней и внешней среды. Помимо общих механизмов осморегуляции, в регуляции pH внутренней среды таких организмов участвуют буферные системы их внутренних жидкостей.

Помимо прямого действия на живые организмы, кислотность воды может оказывать и значительное косвенное действие на них. От ее величины зависит уровень диссоциированности и растворимости многих химических веществ, небезразличных для живых организмов. Примером могут послужить аммиак и аммоний. Как мы уже говорили, в основном, большинство водных животных выделяет излишки азота в виде аммиака. На самом деле часть этого аммиака представляет собой ионы аммония (NH_4^+), а часть просто растворена (NH_3). То же относится и к аммиаку, образующемуся при разложении в воде мертвого органического вещества. Аммиак в растворе превращается в аммоний, присоединив к себе ион водорода, аммоний превращается в аммиак, отдав ион водорода. Чем больше в воде свободных ионов водорода (т.е. чем ниже pH), тем больше в ней будет аммония и меньше аммиака, и наоборот. Токсичность аммония намного ниже, чем у аммиака. Следовательно, при высоком pH проблема аммиачного отравления существенно выше, чем при низких pH. Величина pH определяет также доступность двуокси углерода для живых организмов, так как изменяет соотношение между содержанием в воде анионов карбонатов и гидрокарбонатов и растворенного CO_2 .



Таким образом, вполне закономерно, что роль pH воды в жизни водных организмов исключительно велика. Так, в сильнокислой воде с pH 3.0-3.5 рыбы вообще не выживают, а могут существовать только некоторые растения и беспозвоночные. pH более 10.5 также смертелен для всех видов рыб. Наилучшим образом рыбы выживают при значениях водородного показателя в пределах 5.0-9.0. При pH ниже 5 можно наблюдать их массовую гибель, хотя отдельные виды приспосабливаются и к среде, значение pH которой доходит до 3,7. При $\text{pH} > 5,5$ в пресных водоемах также начинает уменьшаться видовое разнообразие живых организмов.

Поскольку величина pH в различных водоемах весьма различна, а живые организмы стремятся занять все доступные им местообитания и в ходе эволюции адаптируются к их условиям, разные виды водных живых организмов имеют разные требования к величине кислотности воды, соответствующие условиям их обитания. В силу этого видовой состав обитателей водоемов зависит от величины pH воды. Например, кислые воды торфяников способствуют развитию сфагновых мхов, но в них совершенно нет двусторчатых моллюсков-перловиц. Чрезвычайно редки в них и другие виды двусторчатых моллюсков, что связано с отсутствием в воде извести. Диатомовые водоросли в зависимости от видовой принадлежности также приурочены к водам с определенной кислотностью. Так как остатки этих водорослей в многолетних донных отложениях хорошо поддаются идентификации до вида, изучение видового состава диатомей в этих отложениях позволяет реконструировать многолетние изменения pH водоема. Внутренние водоемы, особенно чувствительные к повышению кислотности, характеризуются высокой прозрачностью, низкой минерализацией (проводимость ниже $50 \text{ мС} \cdot \text{см}^{-1}$), относительно низким содержанием гидрокарбонат-ионов, $\text{ANC} < 50 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$. В Восточной Канаде примерно 350 тыс. таких озер, из них уже 14 тыс. закислены ($\text{pH} < 4,7$, $\text{ANC} < 0 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$). В Швеции примерно 85 тыс. озер площадью более 1 га, из которых закислены около 20 тыс. и 90 тыс. км закисленных водотоков. В Норвегии водоемы и водотоки закислены на площади около 33 тыс. км².

Буферная емкость озер, рек и болот

Процессы, воздействующие на буферную, или нейтрализационную емкость вод (ANC), приведены в табл. 1.



Таблица 1. Процессы, воздействующие на ANC, выраженную в молях потребленного CH_2O (Δ ANC, органическая) и на моль восстановленного неорганического субстрата (Δ ANC, неорганическая) (Kalff, 2002)

Процессы	Реакция	Δ AN С, орг.	Δ AN С, неорг.
Выветривание	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	–	+2
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$	–	+2
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	–	+6
Ионообмен	$2\text{ROH} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{R}_2\text{SO}_4 + 2\text{OH}^-$	–	+2
	$\text{NaR} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HR} + \text{Na}^+$	–	+1
Денитрификация	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1	+2
	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	+0,8	+1
Восстановление марганца	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4	+2
Восстановление железа	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeO}(\text{OH}) + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+8	+2
Восстановление сульфата	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1	+2
Нитрификация	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	–1	–2
Окисление марганца	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	–4	–2
Окисление железа	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{FeO}(\text{OH}) + 8\text{H}^+$	–8	–2
Окисление сульфидов	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	–1	–2
Окисление пирита	$\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	–1,1	–4

Нейтрализационная емкость вод определяется, в упрощенной форме, как $\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \pm [\text{Al}^-] - [\text{H}^+] - \text{У} [\text{Al}^+]$, где $\text{У} [\text{Al}^+] = 3 [\text{Al}^{3+}] + 2 [\text{AlOH}_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+]$.

Кроме того, обменная

$$\text{ANC} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-].$$

Закисление практически не сказывается на обилии гетеротрофных бактерий в планктоне. Не отмечено и изменения минерализационной активности бактерий. Отмечается замена некоторых макрофитов, например *Lobelia* и *Isoetes* на мхи рода *Sphagnum*. Наблюдается массовое развитие нитчатых зеленых водорослей. Число видов фитопланктона уменьшается, но ни биомасса фитопланктона, ни продукция не снижаются. Золотистые, другие мелкие жгутиковые и диатомовые вытесняются



динофитовыми водорослями. Биомасса зоопланктона меняется мало, но чувствительные виды замещаются устойчивыми к загрязнению. Происходит замена крупных форм мелкими. В зообентосе снижается доля гаммарид, моллюсков, тогда как водяные ослики сохраняются, не меняется биомасса хирономид, водяных жуков, клопов. Чувствительны к закислению личинки целого ряда насекомых (ручейников, поденок, верблюдонок). Чувствительна к закислению ихтиофауна, особенно форель. При $\text{pH} < 5,0$ рыбы, как правило, отсутствуют.

2. Активность ионов в растворах. Ионная сила растворов

В природных водах, в отличие от идеальных растворов, при расчетах состояния системы нужно пользоваться не фактическими концентрациями элементов системы, а их **активностями**, так как кроме веществ, входящих в равновесную систему, имеются и другие вещества, участвующие в реакциях, происходящих вне системы.

Под активностью иона понимается его условная эффективная концентрация, соответственно которой он действует при реальных химических реакциях. Активность иона a равна его концентрации c , умноженной на коэффициент активности γ , то есть $a = \gamma c$. Активность a всегда меньше аналитической концентрации c . Особенно это различие проявляется в концентрированных растворах; в бесконечно разбавленных растворах $a = c$. В природных водах, которые являются разбавленными растворами, $a \sim c$. Определять активность ионов в растворах довольно сложно, поэтому при расчетах используют коэффициенты активности.

Коэффициент активности γ показывает, какая часть имеющихся в растворе ионов является активной и может вступать в реакции:

$$\gamma = c_a / c,$$

где c – аналитическая концентрация иона; c_a – активная концентрация иона. В концентрированных растворах коэффициент активности меньше единицы. Очевидно, что чем выше концентрация прочих ионов в растворе, тем сильнее будет их влияние на взаимодействие ионов данной системы и тем больше будет расхождение между концентрацией и активностью ионов данной системы. Если же значение γ близко к единице, то это свидетельствует о том, что межионные силы почти не проявляются и концентрация ионов будет стремиться в пределе к активности. Следовательно, при уменьшении минерализации воды коэффициент активности стремится к единице.

При переходе от концентрации к активности и наоборот необходимо знать значения коэффициентов активности ионов, которые зависят от интенсивности общего силового поля, создаваемого ионами в растворе. Эта интенсивность измеряется



ионной силой I и определяется как полусумма произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

где c - молярная концентрация иона; z – заряд иона (валентность).

В разбавленных растворах с равной ионной силой коэффициент активности данного электролита одинаков. Поэтому разбавленные растворы подчиняются правилу ионной силы, которое гласит: коэффициент активности отдельных ионов зависит только от ионной силы раствора, сохраняя постоянное значение при данном I , независимо от вида других ионов, присутствующих в растворе. Правило справедливо при $I < 0,02$



ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 296 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. А. М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: уч. для вузов/ Ю.А. Ершов и др. 6-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
4. Привезенцев Ю. А. Практикум по прудовому рыбоводству.- М.: Высшая школа, 1982. – 258 с.

Дополнительная:

5. Баранов И. В. Основы биопродукционной гидрохимии. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 277 с.
6. Власов Б.П. Антропогенная трансформация озер Беларуси. Минск, 2004. . – 78 с.
7. Зенин А. А., Белоусова И. В. Гидрохимический словарь/ Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
8. Логинов В.Ф., Волчек А.А. Водный баланс речных водосборов Беларуси. Минск: Тонпик, 2006. . – 146 с.
9. Логинов В.Ф. Управление гидрометеорологическими данными. Минск: БГУ, 2002. . – 38 с.
10. Прожорина Т.И. Практикум по курсу "Гидрохимия". Ч.1: Учебно-методическое пособие. - Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. - 27 с.
11. Прожорина Т.И. Экологическая гидрохимия: Методические указания к лабораторному практикуму. Часть 2. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. - 20 с.
12. Слесарев В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
13. Федоров А.А. и др. Методы химического анализа объектов природной среды/ А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д.Казаков. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.
14. www.waterandecology.ru

Справочники:

15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р. Лидина. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
16. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. – 454 с.
17. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 392 с.
18. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
19. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Автор:

Поддубная Ольга Владимировна