Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Т. Н. Орлова
Д. А. Базлов
В. Ю. Орлов

Химия природных и промышленных вод

Учебное пособие

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлению Биология

Ярославль
ЯрГУ
2013

УДК 543.3(075.8)
ББК Е082я73
О66

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2013 года.

Рецензенты:
Г. А. Ефимова, кандидат химических наук,
доцент кафедры охраны труда и природы ЯГТУ;
кафедра общей и физической химии Ярославского государственного технического университета

Орлова, Татьяна Николаевна.
О66 Химия природных и промышленных вод: учеб. пособие / Т. Н. Орлова, Д. А. Базлов, В. Ю. Орлов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2013. — 120 с.
ISBN 978-5-8397-0974-4

В настоящем пособии рассмотрены вопросы химии, классификации природных и промышленных вод, даны основные понятия гидрохимии и методы очистки сточных вод.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 020400.62 Биология (дисциплина «Большой практикум», цикл Б3), очной формы обучения.

УДК 543.3(075.8)
ББК Е082я73

ISBN 978-5-8397-0974-4

© ЯрГУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы химии воды и водных растворов, позиционированные как гидрохимия, связаны с таким глобальным природным образованием, как гидросфера. Под этим термином понимают водную оболочку Земли, представляющую собой совокупность океанов, морей и водных объектов суши (реки, озера, водохранилища, болота, подземные воды), включая скопления воды в твердой фазе (снежный покров, ледники).

Вопросы влияния деятельности человека на водную среду, в том числе на ее химический состав, весьма актуальны. Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального круговорота воды, со способностью воды к растворению различных газов, минеральных солей, некоторых органических соединений. Кроме того, любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды попадают с суши всевозможные твердые частицы и нерастворимые жидкости. Вода в силу своего широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве, в быту подвержена и непосредственному антропогенному загрязнению. Вместе с тем, будучи естественной средой обитания живых организмов (*гидробионтов*), вода находится в динамически равновесном состоянии обмена биогенными веществами с биотой. Присутствие в водной среде загрязняющих веществ, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных организмов и на функционирование всей водной экосистемы. Огромную роль играет вода во всех живых системах. Практически все химические, физиологические и коллоидные процессы в организме протекают в водных растворах или при обязательном участии воды.

Вода — это единственное вещество на Земле, существующее в природе во всех трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Под действием солнечного тепла вода испаряется из естественных водоемов и водотоков, из почвы. Водяной пар, будучи легче воздуха, поднимается в верхние слои атмосферы и конденсируется в мельчайшие капли жидкой воды, образуя облака. Из облаков вода возвращается на земную поверхность

в виде атмосферных осадков — дождей и снега. Выпадающая вода поступает непосредственно в водные объекты, собирается в верхних слоях почвы, образуя поверхностные и грунтовые воды. Последние, взаимодействуя с минеральными и органическими веществами, частично растворяют их, формируя химический состав природных вод.

Таким образом, вода играет в биосфере Земли уникальную роль. Это связано с ее строением, физическими и химическими свойствами.

Процессы формирования химического состава воды и его метаморфизации; химический состав атмосферных осадков, подземных вод, воды рек, озер, водохранилищ, океанов и их гидрохимический режим; методы химического анализа и методология исследования природных вод: прогнозирование изменений химического состава природных вод; вопросы рационального использования и охраны природных вод от загрязнения в условиях антропогенного воздействия напрямую связаны с гидрохимией. В системе наук о Земле она занимает двойственное положение и является частью, с одной стороны, геохимии, а с другой — комплекса дисциплин о гидросфере — гидрологии. Гидрохимия изучает все воды гидросферы, однако изучение гидрохимии некоторых водных объектов входит в состав смежных с нею наук: океанологии (изучает физические, химические, геологические, биологические процессы океанов, морей), озероведения (лимнологии), геогидрохимии, которая изучает подземную гидросферу.

1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ

Физико-химические свойства воды по сравнению с иными жидкостями, вероятно, самые необычные, а термодинамические параметры резко выделяются из ряда гидридов, соединений водорода с соседями по Периодической таблице. Например, экстраполяция точки кипения этих веществ относительно молекулярной массы дает для воды температуру почти на две сотни градусов ниже фактического значения. Вода плотнее льда, что также необычно, т. к. тепловое движение молекул при кристаллизации ограничивается, приводя к более плотной упаковке.

Вода (H_2O, молекулярная масса M = 18) — устойчивое химическое соединение водорода с кислородом. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. При этом водород представлен тремя изотопами. В составе обычной воды H_2O имеется небольшое количество тяжелой воды D_2O (вместо обыкновенного водорода H — протия входит его тяжелый изотоп D — дейтерий) и совсем незначительное количество сверхтяжелой воды T_2O (в ее состав входит еще более тяжелый изотоп водорода T — тритий). В природной воде на 1 000 молекул H_20 приходится две молекулы D_2O и на одну молекулу T_2O — 1 019 молекул H_2O.

Несмотря на простую химическую формулу, вода — вещество с очень нетривиальными свойствами. В значительной степени набор её свойств определяется структурой этого соединения и межмолекулярными взаимодействиями в системе.

Молекула воды представляет собой маленький диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах (рис. 1). Электронное облако стягивается в сторону кислородного ядра. При этом ядра водорода «оголяются». Таким образом, электронное облако имеет неоднородную плотность. Около ядер водорода имеется недостаток электронной плотности, а на противоположной стороне молекулы, около ядра кислорода, наблюдается избыток электронной плотности. Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Некоторые энергетические и геометрические параметры молекулы воды представлены в табл. 1.

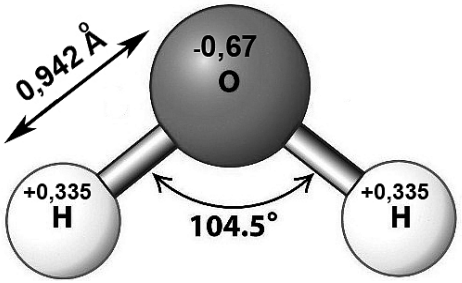


Рис. 1. Строение молекулы воды

Таблица 1

Некоторые параметры молекулы воды

Длина связи OH, нм	0,0942
Угол HOH, град	106
Дипольный момент, Д	1,85
Энергия диссоциации, эВ	4,8
Энергия ионизации, эВ	12,6
Энергия водородной связи в димере $(H_2O)_2$, эВ	0,24

Наличие зарядов на атомах кислорода и водорода приводит к их взаимному притяжению и образованию водородной связи (рис. 2).

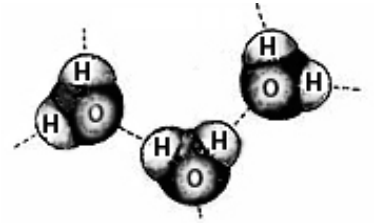


Рис. 2. Водородная связь между молекулами воды

Сейчас наукой установлено, что особенности физических свойств воды и многочисленные короткоживущие водородные связи между соседними атомами водорода и кислорода в молекуле воды создают благоприятные возможности для образования особых структур — ассоциатов молекул воды (кластеров), способных воспринимать, хранить и передавать самую различную информацию о внутренних и внешних воздействиях.

Непосредственной причиной образования водяных кластеров являются водородные связи между молекулами воды. Они возникают между ядрами водорода одних молекул и «сгущениями» электронной плотности у ядер кислорода других молекул воды. Водородные связи легко разрушаются под действием тепловых колебаний молекул и быстро восстанавливаются, что делает структуру воды исключительно изменчивой. Именно благодаря этим связям в отдельных микрообъемах воды непрерывно

возникают структурные элементы — кластеры воды. Возникновение и распад кластеров можно выразить схемой:

$$x \cdot H_2O \leftrightarrow (H_2O)_x$$

В результате в жидком (и даже частично в газообразном, где наблюдаются и димеры) состоянии вода представляет собой сложную и динамически меняющуюся сеть из водных кластеров. В жидком состоянии вода — неупорядоченная жидкость; эти водородные связи — спонтанные, короткоживущие, быстро рвутся и образуются вновь (рис. 3). Всё это приводит к неоднородности в структуре воды.

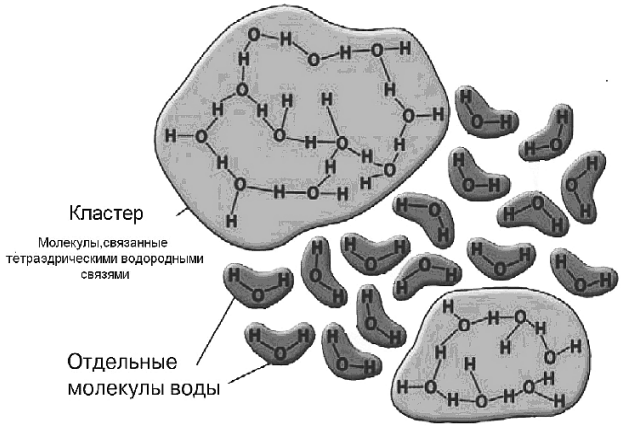


Рис. 3. Структура воды

С современной точки зрения вода — это громадный полимер множества молекул воды, связанных друг с другом водородными связями, которые постоянно рвутся и образуются вновь, что и объясняет многие аномальные свойства воды. Но классический полимер — это молекула, все атомы которой объединены ковалентными связями, а не водородными, которые до недавнего времени считались чисто электростатическими. Однако в 1999 г. было экспериментально показано, что водородная связь между молекулами воды во льду имеет частично (на 10 %) ковалентный характер (Isaacs E. D. et al.,1999). И это «разрешает» по меньшей мере 10 % молекул воды объединяться в полимерные устойчивые ассоциаты.

По шкале Цельсия температура плавления воды принята за 0 °С, а температура кипения — за 100 °С. Температура кипения воды является аномальной и в то же время наиболее важной, т. к. именно поэтому стало возможным существование на Земле воды в жидкой фазе. Если сравнить H_2O с ближайшими химическими аналогами — водородными соединениями халькогенов (H_2S, H_2Se, H_2Te), то сразу бросается в глаза, что при атмосферном давлении и комнатной температуре они присутствуют в газообразном состоянии. Это объясняется наличием достаточно сильной водородной связи у воды.

Высокая теплоемкость воды способствовала тому, что Мировой океан стал регулятором климата, перераспределяя тепло по поверхности Земли. Среди существующих в природе жидкостей вода обладает наибольшей теплоемкостью. Это ее качество оказывает существенное влияние на климат. Основным терморегулятором климата являются воды океанов и морей: накапливая тепло летом, они отдают его зимой. Отсутствие водоемов на местности обычно приводит к образованию резко континентального климата.

Была установлена природа этой аномальной теплоемкости. Как было показано, связи водорода между молекулами воды находятся в постоянном движении, постоянно разрываются и меняются. При каждом значении температуры в воде устанавливается свое динамическое равновесие в этом процессе. При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей в кластерах. При этом на разрыв каждой связи расходуется 0,26–0,5 эВ. Этим и объясняется аномально высокая теплоемкость воды по сравнению с расплавами других веществ, не образующих водородных связей. При нагревании таких расплавов энергия расходуется только на сообщение тепловых движений их атомам или молекулам. На правильность такой точки зрения указывает и то обстоятельство, что удельная теплоемкость водяного пара при 100 °С практически совпадает с удельной теплоемкостью льда при 0 °С.

Известно, что молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, имеют избыток потенциальной энергии и поэтому стремятся втянуться внутрь так, что при этом на поверхности остается

незначительное количество молекул. За счет этого вдоль поверхности жидкости всегда действует сила, стремящаяся сократить поверхность. Это явление в физике получило название поверхностного натяжения жидкости. Среди существующих в природе жидкостей поверхностное натяжение воды уступает только ртути. С поверхностным натяжением воды связано ее сильносмачивающее действие (способность «прилипать» к поверхности многих твердых тел).

При замерзании чистая вода расширяется, морская — на меньшую величину. Поскольку вода при замерзании расширяется, увеличение внешнего давления понижает температуру ее замерзания; температура плавления льда, наоборот, повышается с давлением. В лабораторных условиях при давлении более 40 тыс. атмосфер можно получить лед, который будет плавиться при температуре 175 °С. Теплоемкость и теплота плавления льда уменьшаются с температурой, теплопроводность же почти не зависит от температуры. Когда толщина льда на поверхности водоема достигает 15 см, он становится надежным теплоизолятором между водой и воздухом.

Морская вода замерзает при температуре –1,91 °С. При дальнейшем понижении температуры из раствора выпадает хлористый натрий. Так как часть рассола при кристаллизации уходит изо льда, соленость его меньше солености морской воды. Многолетний морской лед настолько опресняется, что из него можно получать питьевую воду.

Иногда вода замерзает и при плюсовой температуре. Такое явление наблюдается в трубопроводах и почвенных капиллярах. В трубопроводах вода может замерзнуть при температуре +20 °С. Объясняется это присутствием в воде метана. Поскольку молекулы метана занимают примерно в 2 раза больший объем, чем молекулы воды, они «расталкивают» молекулы воды, увеличивают расстояние между ними, что приводит к понижению внутреннего давления и повышению температуры замерзания. В почвенной влаге подобную роль выполняют молекулы белка. За счет влияния белковых молекул температура замерзания воды в почвенных капиллярах может возрасти до +4,4 °С.

Наибольшую плотность вода имеет при 4 °С (1 000 кг/м^3). Плотность льда при 0 °С составляет 916,8 кг/м^3, а плотность воды — 999,968 кг/м^3. Такая уникальная зависимость плотности воды от температуры позволяет сохраниться в холодные периоды всей водной биосфере. При температурах до 4 °С плотность льда становится меньше плотности воды и лед всплывает. Поверхностный слой воды легче глубинных слоев, что приводит к образованию льда на поверхности воды. Подобное распределение при возрастании глубины: лед — вода с температурой 0 °С — вода с температурой 4 °С — является тепловым барьером, защищающим гидросферу от полного вымерзания и переохлаждения.

Разгадка структуры твердой воды кроется в строении ее молекулы. H_2O можно упрощенно представить себе в виде тетраэдра (пирамиды с треугольным основанием). В центре находится кислород, в двух вершинах — по водороду, точнее — протону, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины занимают пары валентных электронов кислорода, которые не участвуют в образовании внутримолекулярных связей, отчего их называют неподеленными. При взаимодействии протона одной молекулы с парой неподеленных электронов кислорода другой молекулы возникает водородная связь, менее сильная, чем связь внутримолекулярная, но достаточно могущественная, чтобы удерживать рядом соседние молекулы. Каждая молекула может одновременно образовывать четыре водородные связи с другими молекулами под строго определенными углами, которые не позволяют при замерзании создавать плотную структуру. Этот невидимый каркас из водородных связей располагает молекулы в виде ажурной сетки с полыми каналами. Таким образом, благодаря наличию водородных связей каждая молекула воды образует водородную связь с 4 соседними молекулами, образуя ажурный сетчатый каркас в молекуле льда (рис.4). Стоит лед нагреть, как кружево рушится: молекулы воды начинают проваливаться в пустоты сетки, приводя к более плотной структуре жидкости, — вот почему вода тяжелее льда. В процессе плавления льда четкая, но рыхлая тетраэдрическая структура заменяется менее определенной, но более компактной сетью водородных связей.

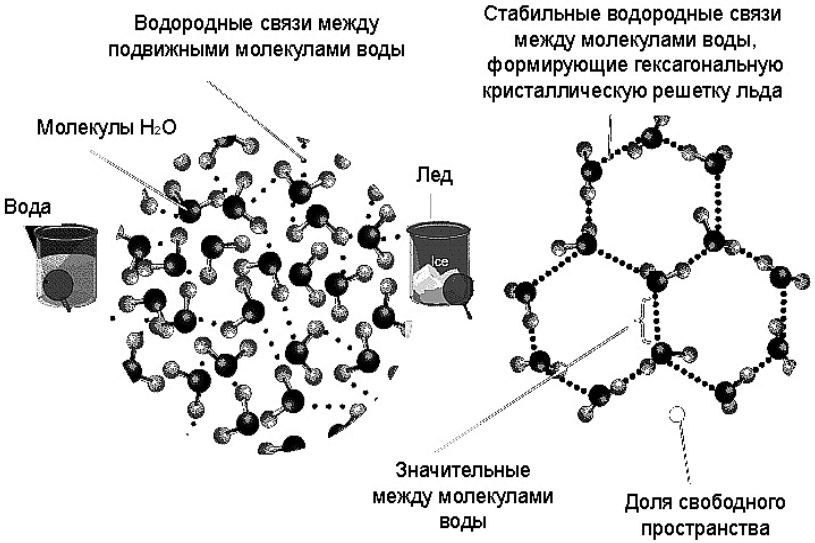


Рис. 4. Сравнение структуры жидкой воды и льда

Вода, вследствие своего строения, имеет высокое значение диэлектрической проницаемости. С этим связана способность воды растворять очень многие вещества ионного строения либо имеющие сильнополярные связи. Это позволяет в любой природной системе формировать водный раствор электролита, в котором возможно протекание ряда процессов, не реализуемых в безводной среде.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ГИДРОХИМИИ

Водные объекты, водоем, водоток. К водным объектам относятся реки, озера, водохранилища, пруды, каналы, ледники, моря, океаны, грунтовые и подземные воды. Водоем — бессточный или с замедленным стоком водный объект (море, озеро, водохранилище и т. д.). Водоток характеризуется активным движением воды в направлении естественного уклона земной поверхности (река, канал).