

# ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИИ



Тамбов  
2020

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Г.Р. ДЕРЖАВИНА»**

# **ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИИ. СБОРНИК ЗАДАЧ**

**Учебно-методическое пособие**



**Тамбов 2020**

УДК 54  
ББК 24  
Х46

Рекомендовано Учебно-методическим советом  
ТГУ имени Г.Р. Державина

А в т о р ы :

**Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович**  
**М.Н. Урядникова, А.А. Урядников, О.В. Алехина**

Р е ц е н з е н т ы :

**М.В. Матвеева**, кандидат химических наук, доцент кафедры  
общеобразовательных дисциплин ТОГАОУ ДПО  
«Институт повышения квалификации работников образования»;

**А.В. Рязанов**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры  
экологии и природопользования ТГУ им. Г.Р. Державина

**Химические аспекты экологии. Сборник задач : учебно-методическое пособие / Л.Е. Цыганкова [и др.] ; М-во науки и высш. обр. РФ, ФГБОУ ВО «Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина». – Тамбов, 2020, – 94 с.**

ISBN 978-5-00078-403-7

Учебное пособие предназначено для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» (уровень бакалавриата). Оно также может быть полезно при подготовке бакалавров-экологов.

Пособие включает подробное описание теоретических основ и практических подходов к решению химических задач экологической направленности, связанных с оценкой загрязнения окружающей среды, получением экологически чистого топлива и оценкой радиационной опасности объектов.

УДК 54  
ББК 24

ISBN 978-5-00078-403-7

© ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный  
университет имени Г.Р. Державина», 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЛИ ОЦЕНКОЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН .....	4
РАЗДЕЛ 2. РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ .....	20
РАЗДЕЛ 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ И УРАВНЕНИЙ .....	35
РАЗДЕЛ 4. РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ РЕАКЦИЙ .....	45
РАЗДЕЛ 5. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ .....	58
РАЗДЕЛ 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ЭКОЛОГИИ .....	71
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	83

# **РАЗДЕЛ 1**

## **РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ**

### **С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЛИ ОЦЕНКОЙ**

#### **ПРЕДЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН**

---

Подход к оценке экологической обстановки посредством сопоставления фактических и предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязнителей является в настоящее время единственно научно обоснованным. Однако и его использование на всех стадиях экологической оценки обстановки связано с рядом недостатков.

Во-первых, ПДК, как правило, не учитывают, что критериальные величины не являются биофизическими константами. Доказательством этому служит хотя бы факт значительного различия величин ПДК веществ, принятых в разных странах, причем такие различия достигают порой 10 и более раз. Обусловлено это тем, что государственные стандарты различных стран по-разному ужесточают экспериментально получаемые величины. В целом, такое ужесточение необходимо, т.к. ПДК получают в экспериментах на животных (мыши, крысы, кролики), а экстраполируют на человека.

Второй недостаток такого подхода связан с тем, что экспериментальная оценка ПДК – очень дорогостоящее и длительное мероприятие. Поэтому величины предельно допустимых концентраций известны для сравнительно небольшого (порядка 1500) числа веществ.

В данном случае речь идет о ПДК<sub>р.з.</sub> (предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны). Поэтому разработан ряд методов оценки критериальных величин, которые называют временными допустимыми концентрациями (ВДК). Они утверждаются Министерством здравоохранения Российской Федерации на 3 года, а затем либо переутверждаются, либо экспериментально определяются ПДК тех или иных веществ.

Для ряда соединений эти величины приведены в приложении 1.

Для расчета ВДК можно воспользоваться следующими эмпирическими формулами.

Воздух рабочей зоны

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,91 \lg \text{LK}_{50} - 2,7 + \lg M \quad (1)$$

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 1,53 \lg \text{LD}_{50} - 5,7 + \lg M \quad (2)$$

Более точными можно считать эмпирические формулы, разработанные для расчета ВДК веществ, относящихся к определенным классам химических соединений, но, к сожалению, далеко не для всех классов они известны.

Приведем их отдельной строкой.

=> *Кетоны (непредельные, алифатические):*

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,015 \text{LK}_{50} \quad (3)$$

=> *Спирты алифатические, фенолы без непредельных боковых цепей:*

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,286 \text{LK}_{50} - 0,75 + \lg M \quad (4)$$

=> *Предельные простые и сложные эфиры, амины, непредельные углеводороды:*

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = \text{LK}_{50} \quad (5)$$

=> *Углеводороды этановые, циклические, ароматические с ненасыщенными связями в боковой цепи:*

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,4 \text{LK}_{50} \quad (6)$$

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,016 \text{LD}_{50} \quad (7)$$

=> *Альдегиды:*

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,53 \text{LK}_{50} - 0,91 + \lg M \quad (8)$$

=> *Среднесуточные временные допустимые концентрации (общие формулы для всех известных классов химических соединений):*

$$\lg \text{ВДК}_{\text{с.с.}} = 0,62 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,77 \quad (9)$$

$$\lg \text{ВДК}_{\text{с.с.}} = 0,58 \text{LK}_{50} - 1,6 \quad (10)$$

$\text{LK}_{50}$  – летальная концентрация вещества, вызывающая при вдыхании (мыши – 2 часа, крысы – 4 часа) гибель 50% экспериментальных животных.

$\text{LD}_{50}$  – летальная доза вещества, вызывающая при введении в организм гибель 50% экспериментальных животных.

$M$  – молярная масса рассматриваемого вещества.

При расчетах в формулы (1) – (10) подставляют и получают из них величины в следующих размерностях:  $[LK_{50}]$  – ммоль/л;  $[LD_{50}]$  – ммоль/кг;  $[ВДК_{p.з.}]$  – мг/м<sup>3</sup>.

Используется и иной эмпирический подход. Для расчета  $ВДК_{p.з.}$  применяют формулу:

$$ВДК_{p.з.} = \frac{1000 M}{\sum J_i} \quad (11)$$

$J_i$  – величина биологической активности  $i$ -той химической связи, реализуемой в рассматриваемом индивидуальном соединении.

$\sum J_i$  – суммарная биологическая активность всех связей в рассматриваемом индивидуальном соединении.

$$[ВДК_{p.з.}] = \text{мг/м}^3; [M] = \text{г/моль}.$$

Эмпирические величины  $J_i$  разных связей, как функции их типа, приведены в приложении 2.

Относительная величина интегральной опасности загрязнителей  $A_3$  рассчитывается по формуле:

$$A_3 = a_3 \gamma_3 \delta_3, \quad (12)$$

$a_3$  – показатель относительной опасности присутствия загрязнителей в воздухе, вдыхаемом человеком;

$\gamma_3$  – поправка, учитывающая вероятность накопления исходного загрязнителя или вторичных поллютантов в окружающей среде или в цепях продуктов питания, а также поступление загрязнителей в организм человека неингаляционным путем;

$\delta_3$  – поправка, учитывающая действие загрязнителя на различные реципиенты.

Иногда для оценки  $A_3$  в последнее выражение вводятся два дополнительных множителя:

$\lambda_3$  – поправка на вероятность вторичного выброса загрязнителя в атмосферу после седиментации (пыли);

$z_3$  – поправка на вероятность образования при участии исходного загрязнителя, выброшенного в атмосферу, вторичных продуктов, более опасных, чем исходные (используется для расчета  $A_3$  легк их углеводов).

Все сомножители правой части последней формулы безразмерны,  $A_3$  присваивается размерность т/т.

Величина  $a_3$  оксида углерода (II) принята за 1. Для других веществ  $a_3$  рассчитывается по формуле:

$$a_3(B) = \sqrt{\frac{ПДК_{p.z.}(CO) \cdot ПДК_{c.c.}(CO)}{ПДК_{p.z.}(B) \cdot ПДК_{c.c.}(B)}}$$

Т.к.  $ПДК_{p.z.}(CO) = 20 \text{ мг/м}^3$ , а  $ПДК_{c.c.}(CO) = 3 \text{ мг/м}^3$ , то можно записать:

$$a_3(B) = \sqrt{\frac{60}{ПДК_{p.z.}(B) \cdot ПДК_{c.c.}(B)}}$$

$\gamma_3$  равна 5 для токсичных металлов и неметаллов и их оксидов (V, Mn, Co, Ni, Cr, Zn, Ag, Cd, Sb, Pt, Hg, Pb, U), равна 2 для простых веществ прочих выбрасываемых в атмосферу загрязнителей. Величина  $\delta_3$  принимается равной 2 для выбрасываемых или испаряющихся в атмосферный воздух кислот, щелочей (HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.п.), молекулярных F<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. Она равна 1,5 для NO<sub>x</sub>, CS<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, хорошо растворимых неорганических соединений кремния, плохо растворимых соединений фтора и, наконец, равна 1 для прочих соединений (CO, легкие C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> токсичные металлы и их оксиды).

$\gamma_3$  равна 1,2 для пыли, выбрасываемой на территориях со среднегодовым количеством осадков менее 400 мм/год, и 1 – для остальных загрязнителей.

В приложении 3 указаны рассчитанные для ряда индивидуальных соединений значения  $A_3$  и  $a_3$ , а также величины  $\gamma_3$ ,  $\delta_3$ ,  $\rho_3$ ,  $\lambda_3$ .

Рассмотрим расчеты в условиях взаимного влияния загрязнителей. Превышение влияния воздействия двух одновременно присутствующих загрязнителей над допустимой нормой их воздействия ( $\rho$ , раз) можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{C_1}{ПДК_1^0} \exp \left[ -\frac{C_2 K_x}{ПДК_2^0} \right] + \frac{C_2}{ПДК_2^0} \exp \left[ -\frac{C_1 K_x}{ПДК_1^0} \right] \leq \rho \quad (13)$$

Если выполняется условие  $\rho \leq 1$ , то суммарная (приведенная) концентрация присутствующих загрязнителей не превышает предельно допустимую. При  $\rho > 1$  приведенная ПДК превышена в  $\rho$  раз



В уравнении (13)  $C_1$  и  $C_2$  – фактические концентрации соответственно первого и второго загрязнителей в единицах размерности их ПДК.

$\text{ПДК}_1^0$  и  $\text{ПДК}_2^0$  – соответственно предельно допустимые концентрации каждого из загрязнителей в отсутствие другого.

$K_x$  – характеристический коэффициент, определяющий вид взаимного влияния загрязнителей. Он может принимать 3 значения:

1.  $K_x = 0$ . Такая картина имеет место в случае аддитивности – отсутствия взаимного влияния загрязнителей.

2.  $K_x = 1$ . Эта величина  $K_x$  справедлива для случая антагонизма загрязнителей, при котором наличие второго экотоксиканта ослабляет действие первого, а наличие первого – действие второго.

3.  $K_x = -1$ . Подобная величина коэффициента характерна для синергетического действия загрязнителей, т.е. усиления вредного влияния первого в присутствии второго и наоборот.

Соответственно для каждого из этих случаев уравнение (13) принимает вид:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1^0} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \leq \rho - \text{аддитивность} \quad (13 \text{ а})$$

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1^0} \exp \left[ -\frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \right] + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \exp \left[ -\frac{C_1}{\text{ПДК}_1^0} \right] \leq \rho - \text{антагонизм} \quad (13 \text{ б})$$

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1^0} \exp \left[ \frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \right] + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \exp \left[ \frac{C_1}{\text{ПДК}_1^0} \right] \leq \rho - \text{синергизм} \quad (13 \text{ в})$$

Из уравнений (13 а) – (13 в) при известных величинах  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\text{ПДК}_1^0$  и  $\text{ПДК}_2^0$  можно рассчитать  $\rho$ . Если, напротив, известно значение  $\rho$ , но неизвестна одна из остальных величин уравнения, то она также рассчитывается из этих зависимостей. При аддитивности (уравнение (13а)) можно непосредственно получить значение корня (искомую величину).

В случаях (13 б) и (13 в) уравнения являются трансцендентными, и точное решение их невозможно. Корень (искомую величину) с заданной точностью получают приближенным расчетом.

С этой целью, например, для случая синергизма и неизвестной величины  $C_1$  записывают:

$$\frac{x}{\text{ПДК}_1^0} \exp \left[ \frac{C_2}{\text{ПДК}_2^0} \right] + \frac{C_2}{\text{ПДК}_1^0} \exp \left[ \frac{C_1}{\text{ПДК}_2^0} \right] - \rho = 0 \quad (14)$$

и, задаваясь величиной  $x$ , рассчитывают значение левой части уравнения (14). Значение  $x$ , при котором левая часть этой зависимости с заданной точностью приближается к нулю, принимается за корень уравнения (14), т.е. искомую величину.

**Задача 1.1.** Концентрация первичного алифатического амина с массовой долей азота в молекуле, равной 31,11%, вызывающая летальный исход 50% экспериментальных животных, равна 675 мг/л. Найти временную допустимую концентрацию амина в воздухе рабочей зоны и его молекулярную формулу.

*Решение:*

Общая формула гомологического ряда рассматриваемого соединения имеет вид:  $C_nH_{2n+1}NH_2$ .

Используя ее, находим величину  $n$  в молекуле амина, рассматриваемого в задаче:

$$\frac{14}{14n + 17} = 0,3111$$

$$n = 2$$

Следовательно, искомое соединение имеет молекулярную формулу  $CH_3CH_2NH_2$ .

Для алифатических аминов предложено эмпирическое уравнение:

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = \text{LK}_{50}$$

Отсюда имеем:

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = \frac{675 \text{ мг} \cdot \text{ммоль}}{45 \text{ л} \cdot \text{мг}} = 15 \text{ ммоль/л}$$

Можно сделать вывод, что в данном случае формула (5) приводит к несколько ужесточенным требованиям, чем это следует из величины (см. приложение 1)  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}(CH_3CH_2NH_2)$ , т.к.  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}(CH_3CH_2NH_2) > \text{ВДК}_{\text{р.з.}}(CH_3CH_2NH_2)$ .

**Задача 1.2.** Рассчитать  $\text{LK}_{50}$  предельного одноатомного спирта алифатического ряда,  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  которого равно 15 мг/м<sup>3</sup>, если его плотность по диметиловому эфиру равна 1,6087.

*Решение:*

Найдем молярную массу спирта:

$$\frac{M(C_nH_{2n+1}OH)}{M(CH_3OCH_3)} = 1,6087$$

$$M(C_nH_{2n+1}OH) = 1,6087 \cdot 46 = 74 \text{ г/моль.}$$

$$14n + 18 = 74; \quad n=4.$$

В задаче рассматривается один из изомеров бутанола. Согласно приложению 1, ВДК<sub>р.з.</sub> (спирта), которое должно быть близко к ПДК<sub>р.з.</sub> этого соединения, отвечает 1-бутанолу, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

LK<sub>50</sub> (спирта) рассчитаем по эмпирической формуле (4), предложенной для гомологического ряда предельных алифатических спиртов.

$$M(C_4H_9OH) = 74 \text{ г/моль.}$$

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,286 \text{ LK}_{50} - 0,75 + \lg M$$

$$\text{LK}_{50} = \frac{\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} + 0,75 - \lg M}{0,286}$$

Подставим в последнее выражение известные величины, учитывая размерность, при которой формула верна:

$$\text{LK}_{50} = \frac{\lg 15 + 0,75 - \lg 74}{0,286}$$

$$\text{LK}_{50} = 0,23 \text{ ммоль/л или } 17 \text{ мг/л.}$$

Можно решать вторую часть задачи по формуле (1):

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,91 \lg \text{LK}_{50} - 2,7 + \lg M$$

$$\lg \text{LK}_{50} = \frac{\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} + 2,7 - \lg M}{0,91}$$

$$\lg \text{LK}_{50} = \frac{1,176 + 2,7 - 1,86}{0,91}$$

$$\lg \text{LK}_{50} = 2,215; \text{ LK}_{50} = 164 \text{ ммоль/л или } 12,136 \text{ г/л.}$$

Легко видеть, что эмпирические формулы (1) и (4) дают очень различные результаты. Следует отдать предпочтение уравнению (4), учитывая, что рассматриваемый спирт является весьма токсичным веществом (см. приложение 1).

**Задача 1.3.** Найти приближенную связь между ПДК<sub>р.з.</sub>, и LK<sub>50</sub> загрязнителей различных классов, учитывая уравнения (9) и (10).

*Решение:*

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,62 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,77;$$

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,58 \text{ LK}_{50} - 1,6;$$

$$0,62 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,77 = 0,58 \text{LK}_{50} - 1,6;$$

$$\lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} = \frac{0,58 \text{LK}_{50} + 0,17}{0,62}$$

$$\lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 0,94 \text{LK}_{50} + 0,27$$

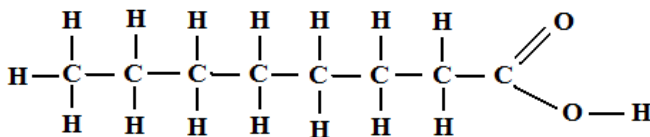
**Задача 1.4.** Рассчитать  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  октановой кислоты, используя значения биологической активности химических связей.

*Решение:*

Для расчета используем уравнение (11):

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}) = \frac{1000 \text{M}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH})}{\Sigma J_i}$$

С этой целью воспользуемся данными по биологической активности химических связей, приведенными в приложении 2. Для облегчения расчетов запишем графическую формулу рассматриваемого вещества.



В молекуле октановой кислоты имеется пятнадцать  $\text{C-H}$  связей, с  $J_i(\text{C-H}) = 0,8$ ; семь  $\text{C-C}$  связей с  $J_i(\text{C-C}) = 173,3$  и по одной  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O}$  и  $\text{O-H}$  связи с  $J_i$ , равными соответственно 21987,7; -12517,8 и 8507,9. Так как в приложении 2 нет данных по биологической активности связи  $\text{C=O}$  для карбоновых кислот, то используем соответствующие данные для предельных альдегидов, как наиболее близкие.

$$J_i = 15 \cdot 0,8 + 7 \cdot 173,3 + 21987,7 - 12517,8 + 8507,9 = 19205,7$$

$$\text{M} = (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}) = 144 \text{ г / моль}$$

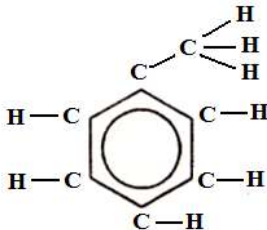
$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}) = \frac{1000 \cdot 144}{19205,7} = 7,5 \text{ мг / м}^3$$

$\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  этой кислоты равна  $10 \text{ мг/м}^3$  (см. приложение 1), т.е. уравнение (11) дало близкий, но несколько ужесточенный по сравнению с  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  результат, что вполне целесообразно для расчетной величины.

**Задача 1.5.** Рассчитать величину биологической активности связи «углерод боковой цепи – углерод ядра» в молекуле толуола, если ВДК<sub>р.з.</sub> гомолога бензола равна 25 мг/м<sup>3</sup>. Необходимые данные для биологической активности связей в боковой цепи и бензольном ядре взять в приложении 2.

**Решение:**

$\Sigma J_i = 6J(\text{C-C}) - \text{связей в ядре} + J \text{ связи (C-кольцо)} + 3J \text{ связей (C-H) в боковой цепи} + 5J \text{ связей (C-H) в бензольном ядре}$



Согласно приложению 2, биологическая активность C–H связи не зависит от природы углеводорода, биологическую активность всех C–C связей бензольного ядра примем одинаковой и равной 507,9, т.е. отождествляем их с C=C связью в замещенных ароматических углеводородах с предельными боковыми цепями.

$$\Sigma J_i = 8 \cdot 0,8 + 6 \cdot 507,9 + x = 3053,8 + x,$$

где  $x$  – биологическая активность искомой связи

Для расчета используем формулу:

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = \frac{1000 M(\text{толуола})}{\Sigma J_i}$$

$$\frac{92000}{3053,8+x} = 25, \quad x = 626,2$$

**Задача 1.6.** Рассчитать величину относительной интегральной опасности фенола по CO и NO<sub>x</sub>. Необходимые для расчета данные взять в приложении 3.

**Решение:**

$$A_3 = a_3 \cdot z_3$$

В приложении 3 находим ПДК<sub>р.з.</sub>, ПДК<sub>с.с.</sub> CO и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, а также  $\gamma$  и  $\delta$  фенола. Рассчитываем  $a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  относительно CO.

$$a_1(C_6H_5OH) = \sqrt{\frac{ПДК_{p.z.}(CO) \cdot ПДК_{c.c.}(CO)}{ПДК_{p.z.}(C_6H_5OH) \cdot ПДК_{c.c.}(C_6H_5OH)}}$$

$$a_1(C_6H_5OH) = \sqrt{\frac{20 \cdot 3}{0,3 \cdot 0,003}} = 258,2$$

$$A_1(C_6H_5OH) = a(C_6H_5OH) \cdot (C_6H_5OH) \quad (C_6H_5OH)$$

$$A_1(C_6H_5OH) = 258,2 \cdot 1 \cdot 1,2 = 309,84 \text{ (т/т)}$$

2. Рассчитываем  $a(C_6H_5OH)$  относительно  $NO_x$ . С этой целью находим в приложении 3 величины  $ПДК_{p.z.}(NO_x)$  и  $ПДК_{c.c.}(NO_x)$ .

$$a_2(C_6H_5OH) = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,04}{0,3 \cdot 0,003}} = 9,4$$

$$A_2(C_6H_5OH) = 9,4 \cdot 1 \cdot 1,2 = 11,28 \text{ (т/т)}.$$

**Задача 1.7.** Индивидуальное химическое соединение бенз(а)пирен является эталоном канцерогенности. Величина относительной интегральной опасности бенз(а)пирена по  $SO_2$  равна 230940 т/т. Проверить правильность величины  $ПДК_{c.c.}$  (бенз(а)пирена), приводимой в приложении 3.

**Решение:**

Находим в приложении 3  $ПДК_{p.z.}$  и  $ПДК_{c.c.}SO_2$ ;  $ПДК_{p.z.}$ , и  $\delta$  второго вещества.

$$A(\text{бенз(а)пирена}) = a(\text{бенз(а)пирена}) \cdot \gamma(\text{бенз(а)пирена}) \cdot \delta(\text{бенз(а)пирена})$$

$$a(\text{бенз(а)пирена}) = \frac{230940}{2 \cdot 2} = 57735$$

$$a(\text{бенз(а)пирена}) = \sqrt{\frac{ПДК_{p.z.}(SO_2) \cdot ПДК_{c.c.}(SO_2)}{ПДК_{p.z.}(\text{бенз(а)пирена}) \cdot ПДК_{c.c.}(\text{бенз(а)пирена})}}$$

$$ПДК_{c.c.}(\text{бенз(а)пирена}) = \frac{ПДК_{p.z.}(SO_2) \cdot ПДК_{c.c.}(SO_2)}{ПДК_{p.z.}(\text{бенз(а)пирена}) \cdot a^2(\text{бенз(а)пирена})}$$

$$ПДК_{c.c.}(\text{бенз(а)пирена}) = \frac{10 \cdot 0,05}{1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 57735^2} = 10^{-6}.$$

**Задача 1.8.** Рассчитать во сколько раз превышена величина приведенной ПДК при совместном присутствии в  $1 \text{ м}^3$  воздуха

рабочей зоны 5 мг  $\text{H}_2\text{S}$  и 3 мг  $\text{NO}_x$  в условиях антагонистического и синергетического воздействия загрязнителей.

*Решение:*

В приложении 3 находим величины ПДК $^0_{\text{р.з.}}$   $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NO}_x$ , которые равны соответственно 10 и 2 мг/м $^3$ .

Антагонизм

$$\frac{C(\text{H}_2\text{S})}{\text{ПДК}^0_{\text{р.з.}}(\text{H}_2\text{S})} e^{-\frac{C(\text{NO}_x)}{\text{ПДК}^0_{\text{р.з.}}(\text{NO}_x)}} + \frac{C(\text{NO}_x)}{\text{ПДК}^0_{\text{р.з.}}(\text{NO}_x)} e^{-\frac{C(\text{H}_2\text{S})}{\text{ПДК}^0_{\text{р.з.}}(\text{H}_2\text{S})}} = \rho$$

$$\rho = 0,5 e^{-\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} e^{-0,5} = 1,02 \Rightarrow \text{превышения практически нет.}$$

Синергизм

$$\rho = 0,5 e^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} e^{0,5} = 4,71 \Rightarrow \text{превышение составляет 4,71 раза.}$$

**Задача 1.9.** Рассчитать  $\text{LK}_{50}$  и найти молекулярную формулу предельного одноатомного спирта алифатического ряда, ВДК которого в воздухе рабочей зоны составляет 6 мг/м $^3$ , если плотность вещества по диметиловому эфиру равна 0,696.

**Задача 1.10.** Концентрация первичного алифатического моноамина с массовой долей азота в молекуле 19,17%, вызывающая летальный исход 50% экспериментальных животных, равна 730 мг/л. Найти молекулярную формулу и рассчитать временную допустимую концентрацию амина в воздухе рабочей зоны.

**Задача 1.11.** Суммарная массовая доля углерода и кислорода в молекуле загрязнителя – предельной одноосновной карбоновой кислоты – равна 95,65%. Ее концентрация, вызывающая летальный исход 50% экспериментальных животных, составляет 635 мг/л. Найти молекулярную формулу вещества и временную допустимую концентрацию кислоты в воздухе рабочей зоны.

**Задача 1.12.** Концентрации н-пропанола и муравьиной кислоты в воздухе рабочей зоны, вызывающие летальный исход 50% экспериментальных животных, равны соответственно 2,5 мг/л и 635 мг/л. Рассчитать индивидуальные ВДК загрязнителей и их суммарное содержание в единицах приведенного ВДК $_{\text{р.з.}}$ , если эти поллютанты находятся в концентрации 0,5 мг/м $^3$  ( $\text{НСООН}$ ) и 22 мг/м $^3$  ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{ОН}$ ). Расчет провести для случая аддитивного характера взаимодействия.

**Задача 1.13.** Временная допустимая концентрация двухатомного предельного алифатического спирта в воздухе рабочей зоны равна  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . Найти  $\text{LD}_{50}$  спирта, если массовая доля кислорода в молекуле спирта равна 51,6%.

**Задача 1.14.** Найти формулу, связывающую  $\text{LK}_{50}$  и  $\text{LD}_{50}$  для циклических углеводородов, если для них найдены эмпирические зависимости:

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,4 \text{ LK}_{50},$$

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,016 \text{ LD}_{50}$$

**Задача 1.15.** Рассчитать, во сколько раз  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  метанола больше его  $\text{ВДК}_{\text{с.с.}}$ , если действительны зависимости:

$$\lg \text{ВДК}_{\text{р.з.}} = 0,286 \text{ LK}_{50} - 0,75 + \lg M$$

$$\lg \text{ВДК}_{\text{с.с.}} = 0,58 \text{ LK}_{50} - 1,6$$

и  $\text{LK}_{50}\text{CH}_3\text{OH}$  равна  $2,6 \text{ мг/л}$ .

**Задача 1.16.**  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  некоторого одноатомного алифатического спирта составляет  $15 \text{ мг/м}^3$ , а  $\text{LK}_{50}$  в тех же единицах в  $1,133 \cdot 10^3$  раза больше. Найти молярную массу спирта.

**Задача 1.17.** Для некоторого вещества рассчитанные  $\text{ВДК}_{\text{с.с.}}$  и  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  равны соответственно  $0,05$  и  $0,08 \text{ мг/м}^3$ . Найти его молярную массу.

**Задача 1.18.** Рассчитать показатель относительной опасности оксида серы (IV), если его критериальные величины  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  и  $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$  равны соответственно  $10$  и  $0,05 \text{ мг/м}^3$ .

**Задача 1.19.** Рассчитать интегральную относительную опасность бенз(а)пирена, если его критериальные величины и поправочные коэффициенты равны соответственно:

$\text{ПДК}_{\text{р.з.}}, \text{ мг/м}^3$	$\text{ПДК}_{\text{с.с.}}, \text{ мг/м}^3$	$\gamma$	$\delta$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6}$	1	2

**Задача 1.20.** Интегральная относительная опасность фенола равна  $310 \text{ т/т}$ . Рассчитать его среднесуточную  $\text{ПДК}$ , если  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  и поправочные коэффициенты интегральной относительной опасности равны соответственно  $0,3 \text{ мг/м}^3$ ,  $1$  и  $1,2$ .

**Задача 1.21.** Рассчитать отношение среднесуточных значений  $\text{ПДК}$  неорганических соединений ртути и свинца, если все



поправочные коэффициенты интегральной относительной опасности и  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  равны между собой.

**Задача 1.22.** Для оксида ванадия (V) рассчитать поправочный коэффициент, учитывающий вероятность накопления его в окружающей среде, если  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  и  $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$  оксида составляют соответственно 0,5 и 0,002  $\text{мг/м}^3$ , интегральная опасность  $\text{V}_2\text{O}_5$  равна 1225 т/т, а  $\delta$  равен 1.

**Задача 1.23.** Рассчитать показатель относительной опасности фенола по отношению к оксиду серы (IV) в воздухе рабочей зоны, если их критеріальные величины равны:

Вещество	$\text{ПДК}_{\text{р.з.}}, \text{мг/м}^3$	$\text{ПДК}_{\text{с.с.}}, \text{мг/м}^3$
$\text{SO}_2$	10	0,05
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,3	0,003

**Задача 1.24.** Рассчитать интегральную опасность цианистого водорода по серной кислоте, если их критеріальные величины равны:

вещество	$\text{ПДК}_{\text{р.з.}}, \text{мг/м}^3$	$\text{ПДК}_{\text{с.с.}}, \text{мг/м}^3$
HCN	0,3	0,01
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1	0,01

Поправочные коэффициенты взять в приложении 3.

**Задача 1.25.** Интегральная относительная опасность хлора по фенолу равна 4,16 т/т. Проверить правильность величины  $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$  хлора, указанной в приложении 3.

**Задача 1.26.** Рассчитать величину биологической активности химической связи в молекуле бензола, если ВДК рабочей зоны для него принята равной его  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ , (см. приложение 1).

**Задача 1.27.** Рассчитать  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$  о-ксилола и сопоставить полученный результат с  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  смеси изомеров ксилола, приведенной в приложении 1. Величину биологической активности С–С-связи в бензольном кольце получить расчетом, используя  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ , указанную в том же приложении, в качестве его  $\text{ВДК}_{\text{р.з.}}$ .

**Задача 1.28.** Используя значения биологической активности химических связей, рассчитать ВДК<sub>р.з.</sub> рабочей зоны метил- и 1-пропиламина.

**Задача 1.29.** Найти отношение ВДК<sub>р.з.</sub> циклобутана и циклогексана.

**Задача 1.30.** Рассчитать биологическую активность С-С связи между углеродными атомами бензольного кольца и металлического радикала в толуоле, приняв его ВДК<sub>р.з.</sub> равной 50 мг/м<sup>3</sup>. Биологическую активность С-С связи в бензольном кольце рассчитать, приняв его ВДК<sub>р.з.</sub> равным ПДК<sub>р.з.</sub> (см. приложение 1).

**Задача 1.31.** Рассчитать ВДК<sub>р.з.</sub> о-ксилола и сопоставить полученный результат с ПДК<sub>р.з.</sub> смеси изомеров ксилола, приведенной в приложении 1. Данные по биологической активности С-С связи в бензольном кольце взять из ответа к задаче 1.26, а для С-С связи атомов углерода боковой цепи и бензольного кольца из ответа к задаче 1.30.

**Задача 1.32.** Используя величины биологической активности химических связей (приложение 2), найти отношение ВДК<sub>р.з.</sub> циклоаминобутана и циклоаминогексана. Для учета биологической активности Н-Н связи использовать соответствующие величины для аммиака.

**Задача 1.33.** ПДК<sub>в</sub> первичных алифатических аминов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2$  равны соответственно 0,070 и 0,038 мг/л. Найти ПДК<sub>в</sub> амина  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_2\text{NH}_2$ , если при одновременном присутствии в 1 л воды 0,060 мг амина  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}_2$  и по 0,024 мг/л  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_2\text{NH}_2$  приведенная ПДК<sub>в</sub> превышена в 2,14 раза. Рассмотреть случай аддитивности.

**Задача 1.34.** ПДК<sub>в</sub> аминов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2\text{NH}_2$  равны соответственно 0,070; 0,038 и 0,026 мг/л. Во сколько раз превышена суммарная (приведенная) ПДК<sub>в</sub> указанных аминов в растворе, содержащем в 1 м<sup>3</sup> 40 мг  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , 10 мг  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{NH}_2$  и 15 мг  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2\text{NH}_2$  при аддитивном действии загрязнителей?

**Задача 1.35.** Концентрация поллютанта А в атмосферном воздухе ниже предельно-допустимой в 5 раз. В результате ава-

рии в воздухе появился загрязнитель  $B$  в концентрации, в 5 раз превышающей его ПДК<sub>а.в.</sub>. Рассчитать, будет ли превышена приведенная (суммарная) ПДК<sub>а.в.</sub> в условиях синергетического и антагонистического взаимовлияния загрязнителей.

**Задача 1.36.** Концентрация загрязнителя  $A$  в воздухе рабочей зоны в 2 раза ниже предельно допустимой. Рассчитать, во сколько раз концентрация второго поллютанта  $B$  может быть выше предельно допустимой в условиях их взаимовлияния, чтобы приведенная концентрация не превышала приведенную ПДК<sub>р.з.</sub> в условиях антагонистического токсикологического воздействия веществ  $A$  и  $B$ .

**Задачи 1.37.** Концентрация одного загрязнителя в атмосферном воздухе равна 0,1 его ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>. Каким должно быть отношение концентрации второго загрязнителя к его ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>, чтобы их приведенная (суммарная) концентрация при одновременном присутствии не превышала приведенной ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup> в условиях синергетического и антагонистического взаимовлияния (с точностью не ниже 0,1 ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>)?

**Задача 1.38.** Концентрация одного загрязнителя в атмосферном воздухе равна 0,75 ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>. Допустимо ли одновременное наличие в воздухе второго поллютанта при его содержания 18% от ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>, если взаимное токсикологическое влияние загрязнителей носит синергетический характер?

**Задача 1.39.** Ответьте на вопрос предыдущей задачи, если концентрации экотоксикантов увеличены вдвое, а их токсикологическое взаимовлияние носит: (1) аддитивный характер; (2) антагонистический характер.

**Задача 1.40.** Содержание каждого из поллютантов  $A$  и  $B$  в воздухе рабочей зоны составляет 75% от ПДК<sub>в.</sub><sup>0</sup>. Во сколько раз нужно понизить концентрацию загрязнителя  $B$  без изменения количества  $A$  в единице объема, чтобы в условиях синергетического токсикологического взаимовлияния величина  $p$  стала равна 1? (Оценить с точностью до 0,05 раз).

**Задача 1.41.** С учетом условий предыдущей задачи рассчитать, нужно ли и во сколько раз следует понизить содержание

загрязнителя  $B$  в условиях его антагонистического взаимовлияния, чтобы величина  $\rho$  стала равна 1 (с точностью 0,05).

**Задача 1.42.** Величины предельно-допустимых концентраций оксида серы (IV) в воздухе, определяющие возможность разрушения листа люцерны на 50%, в зависимости от длительности воздействия ( $\tau$ , час) экотоксиканта описываются уравнением:

$$\text{ПДК}^p = 3,76 + 5,5/\tau,$$

а разрушения листа этого растения на 100% уравнением:

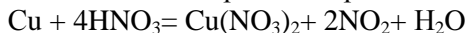
$$\text{ПДК}^p = 6,8 + 8,4/\tau,$$

Построить график зависимости этих  $\text{ПДК}^p$  от времени воздействия, используя следующие времена (час): 10, 50, 200, 500.

**Задача 1.43.** Предельно допустимая концентрация ( $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) оксида серы (IV) при воздействии на люцерну выражается зависимостью ( $\tau$ -время воздействия, час.):  $\text{ПДК}^p = 0,86 + 2,4/\tau$ . Рассчитать  $\text{ПДК}^p$  при следующих временах воздействия: 10, 50, 200 и 500 часов. Построить график зависимости  $\text{ПДК}^p = f(\tau)$ .

**Задача 1.44.** Определить наибольшую массу меди, которую можно растворить в избытке концентрированной азотной кислоты, чтобы содержание оксида азота (IV) в помещении размерами  $6 \times 12 \times 3$  м не превышало его  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ , равной  $1,087 \cdot 10^{-4}$  ммоль/л. Во сколько раз будет превышена  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  оксида азота (IV) при растворении 1,5 г металлической меди в этих условиях?

**Задача 1.45.** Рассчитать массу диоксида азота (IV) в  $1 \text{ м}^3$  воздуха, если в помещении размером  $10 \times 5 \times 3$  м без соблюдения правил техники безопасности проведена реакция:



с использованием 10 г меди, из которых прореагировало 30 мас. % вещества. Будет ли превышена в результате реакции  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$  диоксида азота (IV), которая составляет  $1,08 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$ ? Если да, то во сколько раз?

## РАЗДЕЛ 2

### РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ

---

При проведении экологических расчетов приходится широко использовать уравнение состояния газов. В самой общей форме оно имеет вид:

$$F(P, V, T) = 0 \quad (15)$$

В случае идеальных газов, когда расстояние между частицами газообразного вещества существенно больше размеров самих частиц и их взаимодействием друг с другом можно пренебречь, используется уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nRT, \quad (16)$$

где  $n$  – количество вещества индивидуальных составляющих газовой смеси или их суммарное количество вещества. Соответственно  $P$  – парциальное давление индивидуальных составляющих газовой смеси или их общее давление. Остальные обозначения общепринятые. Отметим, что особенностью газов является способность занимать весь объем сосуда или системы и, следовательно, общий объем газа и объемы его компонентов в контейнере равны. Нельзя же создать условия, при которых газовая смесь самопроизвольно разделится без изменения агрегатного состояния компонентов (без создания чрезвычайных условий) и один сорт молекул займет одну часть сосуда (контейнера), а второй – другую.

Кроме того, из уравнения (16) следует, что давление идеального газа или газовой смеси не зависит от природы составляющих частиц.

Сделаем еще одно замечание. Давление газа представляет собой суммарную силу ударов частиц о стенки сосуда, приведенную к единице площади. Следовательно, оно пропорционально количеству частиц в единице объема или их концентрации.

При описании поведения реальных газов, когда расстояния между частицами соизмеримы с размерами самих частиц

и взаимодействием последних нельзя пренебречь, необходимо учитывать целый ряд дополнительных параметров. С этой целью получена масса уравнений состояния, носящих, как правило, эмпирический характер. Наиболее известно уравнение Ван-дер-Ваальса, имеющее вид (для  $n$  моль вещества):

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT, \quad (17)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, зависящие от природы вещества. Член  $\frac{n^2 a}{V^2}$  называется внутренним давлением, учитывающим взаимодействие частиц.

$b$  – постоянная, примерно равная учетверенному собственному объему газа, если в качестве модели частиц (атомы, молекулы) принять слабо притягивающиеся упругие сферы. Величины  $a$  и  $b$  ряда веществ приведены в приложении 4.

Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает свойства реальных газов лишь в узком интервале температур и низких давлений. Однако оно качественно правильно отражает картину и при высоких давлениях.

*Задача 2.1.* Предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе высокотоксичных веществ метилизоцианата ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) и фосгена ( $\text{COCl}_2$ ) при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па и температуре  $20^\circ\text{C}$  составляют соответственно  $1,3 \cdot 10^{-6}$  и  $1,0 \cdot 10^{-5}$  об.%. Рассчитать ПДК указанных химических соединений в  $\text{мг/м}^3$ .

*Решение:*

Учтем, что объемная доля компонентов газовой смеси не зависит от ее объема. Тогда расчет можно вести на любой объем воздуха. В данном случае удобно принять объем воздуха равным  $1 \text{ м}^3$ .

$$V(\text{вещества}) = V_0 \phi$$

$\phi$  – объемная доля вещества (в долях единицы);

$V_0$  – суммарный объем газовой смеси.

Найдем условные объемы метилизоцианата и фосгена в  $1 \text{ м}^3$  воздуха, учитывая, что любой компонент газовой смеси занимает весь объем сосуда.

$$V(\text{CH}_3\text{NCO}) = 1000 \cdot 1,3 \cdot 10^{-8}; \quad V(\text{CH}_3\text{NCO}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ л.}$$

$$V(\text{COCl}_2) = 1000 \cdot 10^{-7}; \quad V(\text{COCl}_2) = 10^{-4} \text{ л.}$$

Используя уравнение

$$PV = RT,$$

найдем молярный объем газов при рассматриваемых условиях

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 10^3}{1,013 \cdot 10^5} = 24 \text{ л/моль}$$

Рассчитаем количество вещества метилизоцианата и фосгена в 1 м<sup>3</sup> воздуха при заданных условиях.

$$n(\text{CH}_3\text{NCO}) = \frac{V(\text{CH}_3\text{NCO})}{V_m}; n(\text{CH}_3\text{NCO}) = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{24}$$

$$n(\text{COCl}_2) = \frac{V(\text{COCl}_2)}{V_m}; n(\text{COCl}_2) = \frac{10^{-4}}{24}$$

$$m(\text{CH}_3\text{NCO}) = n(\text{CH}_3\text{NCO}) \cdot M(\text{CH}_3\text{NCO});$$

$$\text{численно } m(\text{CH}_3\text{NCO}) = \text{ПДК}_в(\text{CH}_3\text{NCO})$$

$$\text{ПДК}_в(\text{CH}_3\text{NCO}) = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 57}{24} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3.$$

$$m(\text{COCl}_2) = n(\text{COCl}_2) \cdot M(\text{COCl}_2), \text{ что численно равно } \text{ПДК}_в(\text{COCl}_2)$$

$$\text{ПДК}_в(\text{COCl}_2) = \frac{10^{-4} \cdot 99}{24} = 0,41 \text{ мг/м}^3.$$

**Задача 2.2.** Молярная масса пестицида метафоса 219 г/моль, а массовые доли углерода, водорода, кислорода и фосфора в его молекуле равны соответственно 38,36%; 4,57%; 36,53% и 14,16%. Остальное азот. Найти молекулярную формулу метафоса. Рассчитать массу метафоса в 1 м<sup>3</sup> воздуха при 20°C в условиях насыщения, если его давление насыщенного пара при этих условиях равно 1,3·10<sup>-3</sup> Па.

*Решение:*

Примем массу метафоса равной 100 г. Тогда имеем:

$$m(\text{C}) = 38,36 \text{ г}; m(\text{H}) = 4,57 \text{ г}; m(\text{O}) = 36,53 \text{ г} \text{ и } m(\text{P}) = 14,16 \text{ г}.$$

Массу азота найдем из разности:

$$m(\text{N}) = 100 - (38,36 + 4,57 + 36,53 + 14,16) = 6,38 \text{ г}.$$

Найдем количество вещества элементов, входящих в состав пестицида, учитывая, что его масса равна 100 г.

$$n(\text{C}) = \frac{38,36}{12} = 3,20 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = \frac{4,57}{1} = 4,57 \text{ моль}$$

$$n(O) = \frac{36,53}{16} = 2,28 \text{ моль}$$

$$n(P) = \frac{14,16}{31} = 0,46 \text{ моль}$$

$$n(N) = \frac{6,38}{14} = 0,46 \text{ моль}$$

Запишем молекулярную формулу пестицида, исходя из природы входящих в состав его молекулы атомов химических элементов:

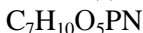


Пусть количество вещества пестицида на этом этапе решения задачи равно 1 моль. Тогда количество вещества каждого химического элемента в нем равно его стехиометрическому коэффициенту в 1 моль вещества. Такой подход позволяет записать:  $a : b : c : e : k = 3,20 : 4,57 : 2,28 : 0,46 : 0,46$ .

Разделим числа правой части равенства на их наименьшее значение. Тогда последнее равенство принимает вид:

$$a : b : c : e : k = 7 : 10 : 5 : 1 : 1$$

Следовательно, простейшая молекулярная формула метафоса имеет вид:



Найдем молярную массу пестицида, исходя из его простейшей формулы:

$$M_{\text{пр}}(C_7H_{10}O_5PN) = 219 \text{ г/моль.}$$

Находим коэффициент кратности:

$$\rho = \frac{M_{\text{ист}}(\text{метафоса})}{M_{\text{пр}}(C_7H_{10}O_5PN)} = \frac{219}{219} = 1$$

Т.к.  $\rho$  равно 1, то истинная молекулярная формула вещества совпадает с простейшей. Окончательно имеем:  $C_7H_{10}O_5PN$ .

Отвечаем на второй вопрос задачи:

$$PV = nRT \text{ или } PV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда}$$

$$m(C_7H_{10}O_5PN) = \frac{P(C_7H_{10}O_5PN) \cdot V \cdot M(C_7H_{10}O_5PN)}{RT} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 219}{8,31 \cdot 293} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

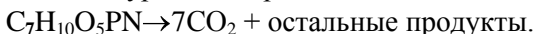
**Задача 2.3.** В бомбе объемом 10 л, не содержащей  $CO_2$ , при температуре  $800^\circ C$  сожгли пестицид метафос массой, в 100 раз превышающей его предельно допустимую массу в 1 л воды.



Рассчитать ПДК<sub>в</sub> пестицида, если при количественном полном сгорании вещества парциальное давление оксида углерода (IV) в бомбе составило 57 Па, а температура не изменилась. Молекулярную формулу пестицида взять из ответа к предыдущей задаче. Газ в бомбе считать идеальным.

*Решение:*

Запишем уравнение реакции:



Количество вещества CO<sub>2</sub> найдем, используя уравнение Менделеева-Клапейрона.

$$n(CO_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{57 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 1073} = 6,39 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = 6,39 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль.}$$

Исходя из молекулярной формулы вещества:

$$n(C_7H_{10}O_5PN) = 7 n(C), \text{ с другой стороны } n(C) = n(CO_2).$$

Следовательно:

$$n(C_7H_{10}O_5PN) = \frac{1}{7} n(CO_2) = \frac{6,39 \cdot 10^{-2}}{7} = 9,13 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль}$$

$$ПДК_v(C_7H_{10}O_5PN) = \frac{n(C_7H_{10}O_5PN) \cdot M(C_7H_{10}O_5PN)}{100}$$

В данном случае в качестве M(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>PN) используем массу 1 ммоль пестицида, равную 219 мг.

$$ПДК_v(C_7H_{10}O_5PN) = \frac{9,13 \cdot 10^{-3} \cdot 219}{100} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л.}$$

**Задача 2.4.** В результате сгорания метафоса в бомбе объемом 10 л при 800°C давление CO<sub>2</sub> составило 2850 Па, а остаточное давление кислорода равно 6,0·10<sup>4</sup> Па. Рассчитать кратность исходной массы кислорода по отношению к его стехиометрически необходимому количеству при реакции горения, если до ее протекания оксид углерода (IV) в бомбе отсутствовал, а температура в результате протекания реакции не изменилась. Молекулярная формула вещества C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>PN. Газ в бомбе считать идеальным. Принять, что фосфор и азот перешли соответственно в P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и N<sub>2</sub>.

*Решение:*

Запишем уравнение реакции:



$$P(CO_2)V = n(CO_2)RT;$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot V}{RT} = \frac{2850 \cdot 0,01}{8,31 \cdot 1073} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением реакции имеем:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5}{7}n(\text{CO}_2) = \frac{5}{7} \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} = 2,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{1}{14}n(\text{CO}_2) = \frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{14} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{PN}) = \frac{1}{7}n(\text{CO}_2) = \frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{7} = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$n_1(\text{O}_2) = n(\text{CO}_2) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_2(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,29 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,145 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_3(\text{O}_2) = 2,5 n(\text{P}_2\text{O}_5) = 2,5 \cdot 2,29 \cdot 10^{-4} = 5,725 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Количество вещества кислорода, связанное в продуктах реакции, равно:

$$n_4(\text{O}_2) = n_1(\text{O}_2) + n_2(\text{O}_2) + n_3(\text{O}_2) = 3,2 \cdot 10^{-3} + 1,145 \cdot 10^{-3} + 5,725 \cdot 10^{-4} = 4,918 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество вещества кислорода, входившее в исходный продукт, равно:

$$n_5(\text{O}_2) = 2,5n(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{PN}) = 2,5 \cdot 4,57 \cdot 10^{-4} = 1,143 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества молекулярного кислорода, израсходованного в процессе реакции (потребность в свободном кислороде) равно:

$$n_6(\text{O}_2) = n_4(\text{O}_2) - n_5(\text{O}_2) = 4,918 \cdot 10^{-3} - 1,143 \cdot 10^{-3} = 3,775 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество вещества избыточного кислорода:

$$n_7(\text{O}_2) = \frac{P(\text{O}_2) \cdot V}{RT} = \frac{6,0 \cdot 10^4 \cdot 0,01}{8,31 \cdot 1073} = 6,73 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Кратность избыточного кислорода:

$$k = \frac{n_6(\text{O}_2) + n_7(\text{O}_2)}{n_6(\text{O}_2)} = 18,83 \text{ раза}$$

**Задача 2.5.** В бомбе объемом 1 л при температуре 50°C находится 100 г СО. Рассчитать давление пара оксида углерода (II), используя:

1. Уравнение Менделеева-Клапейрона.
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Необходимые константы взять в приложении 4.

*Решение:*

Вычислим количество вещества оксида углерода (II):

$$n(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{100}{28} = 3,57 \text{ моль}$$

$$1. PV = nRT$$

$$P(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{3,57 \cdot 8,31 \cdot 323}{10^{-3}} = 9,58 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

$$2. (P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT; P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2}{V^2}$$

$$a(\text{CO}) = 0,15; b(\text{CO}) = 3,58 \cdot 10^{-5}$$

$$P = \frac{3,57 \cdot 8,31 \cdot 323}{10^{-3} - 3,57 \cdot 3,58 \cdot 10^{-5}} - \frac{3,57^2 \cdot 0,15}{(10^{-3})^2} = 9,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона завышает результат, примерно на 5%. В самом деле:

$$\frac{9,58 \cdot 10^6 - 9,1 \cdot 10^6}{9,1 \cdot 10^6} = 0,0527.$$

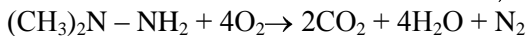
**Задача 2.6.** Пределы взрываемости паров несимметричного диметилгидразина (ДМГ) в смеси с воздухом находятся в интервале 2,1–95 об. %. Неожиданно в помещении объемом 75 м<sup>3</sup>, в котором находилось это вещество, произошел взрыв. Может ли причиной взрыва быть образование взрывоопасной смеси? Какая масса азота образовалась в результате взрыва в расчете на температуру помещения 25°C и атмосферное давление 10<sup>5</sup> Па, если его оксидов обнаружено не было? Давление насыщенного пара ДМГ равно 21060 Па.

*Решение:*

$$\varphi((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2) = \frac{P((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2)}{P_0} = \frac{21060}{10^5} = 0,211$$

В помещении находилась взрывоопасная смесь, т.к. 0,021 < 0,21 < 0,95

$$n((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2) = \frac{P((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2) \cdot V}{RT} = \frac{21060 \cdot 75}{8,31 \cdot 298} = 637,83 \text{ моль}$$



$$n(\text{N}_2) = n((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2) = 637,83 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) M(\text{N}_2) = 637,83 \cdot 28 = 1,79 \cdot 10^4 \text{ г.}$$

**Задача 2.7.** Предельно допустимая концентрация некоторого вещества при температуре T, °K и давлении P, Па составляет 30 млн<sup>-1</sup>. Найти ПДК этого вещества в мг/м<sup>3</sup>.

*Решение:*

ПДК, выраженная в  $\text{млн}^{-1}$  означает, что в единице объема воздуха находится в  $\frac{10^6}{k}$  раз меньший объем экотоксиканта. В нашем случае  $k$  равно 30 (все сказанное может относиться и к массе). Таким образом, мы имеем дело в нашем случае с объемной концентрацией, в  $10^4$  раз меньшей объемного процента.

Пусть объем воздуха  $1 \text{ м}^3$ . Тогда условный объем загрязнителя составляет:

$$V = \frac{30}{10^6} \text{ м}^3 \text{ или } 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$$

Найдем молярный объем газа при заданных условиях:

$$PV_m = RT; V_m = RT/P$$

Количество вещества загрязнителя равно:

$$n(\text{загрязнителя}) = \frac{V(\text{загрязнителя})}{V_m} \text{ или } n(\text{загрязнителя}) = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot P}{RT}$$

С другой стороны, количество вещества загрязнителя, полученное из ПДК, выраженной в  $\text{мг/м}^3$ , равно:

$$n(\text{загрязнителя}) = \frac{\text{ПДК} \cdot 10^{-3}}{M}, \text{ где } M - \text{молярная масса, г/моль}$$

Тогда имеем:

$$\frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot P}{RT} = \frac{\text{ПДК} \cdot 10^{-3}}{M} \Rightarrow \text{ПДК} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot M \cdot P}{10^{-3} \cdot R \cdot T} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot M \cdot P}{R \cdot T}$$

$$\text{ПДК} = 3,6 \frac{M \cdot P}{T}$$

Если объемную концентрацию обозначить через  $C$ , то имеем:

$$n(\text{загрязнителя}) = \frac{10^{-6} C \cdot P}{R \cdot T}$$

Отсюда не трудно получить общее выражение для пересчета

$$\frac{10^{-6} C \cdot P}{R \cdot T} = \frac{\text{ПДК} \cdot 10^{-3}}{M} \Rightarrow \text{ПДК} = \frac{10^{-3} C \cdot M \cdot P}{R \cdot T} = \frac{1,2 \cdot 10^{-4} C \cdot M \cdot P}{T}$$

**Задача 2.8.** ПДК ртути в воздухе рабочей зоны составляет  $10^{-2} \text{ мг/м}^3$ . Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, рассчитать максимально возможную концентрацию ртути в воздухе рабочей зоны (в помещении) при 20 и 25°C, если давление насыщенного пара металлической ртути в этих условиях составляет соответственно 0,16 и 0,24 Па. Показать, что использование закона Дальтона дает тот же результат. Оценить кратность превышения ПДК<sub>р.з.</sub> (ртути) в помещении.

*Задача 2.9.* В помещении объемом  $50 \text{ м}^3$  разлили ртуть. Какая ее масса испарится при  $20^\circ\text{C}$  в течение суток, если давление насыщенного пара ртути составляет  $0,16 \text{ Па}$ , а в результате обмена воздух сменится 10 раз. Будет ли превышена ПДК(Hg), равная  $10^{-2} \text{ мг/м}^3$ . Какова кратность превышения?

*Задача 2.10.* В силу технических причин воздух в ограниченном объеме обогащен оксидом углерода (II) и имеет следующий состав (об. %):  $\text{O}_2 - 21$ ;  $\text{N}_2 - 78$ ;  $\text{Ar} - 0,9$ ;  $\text{CO} - 0,1$ . Рассчитать количество вещества в  $1 \text{ м}^3$  такого воздуха, его массу и мольную долю CO при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5 \text{ Па}$ . Найти отношение фактического содержания CO в воздухе к его ПДК<sub>с.с.</sub>, равной  $3 \text{ мг/м}^3$ .

*Задача 2.11.* Выхлопные газы автомобиля содержат:  $6,3\%$  CO,  $8,9\%$   $\text{CO}_2$ ;  $2,3\%$   $\text{O}_2$ ;  $0,9\%$   $\text{CH}_4$ ;  $3\%$   $\text{H}_2$  и  $78,6\%$   $\text{N}_2$  (указан объемный процент). Найти количество вещества в  $1 \text{ м}^3$  выхлопных газов и их массу при  $70^\circ\text{C}$  и давлении  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

*Задача 2.12.* В кабине автомобиля концентрация CO составила  $50 \text{ мг/м}^3$ . Каков объемный процент CO в таком воздухе при  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5 \text{ Па}$ ?

*Задача 2.13.* В выхлопных газах двигателя автомобиля при различных режимах его работы содержание CO составляет (мас. %):

на средней скорости – 5,

на холостом ходу – 7,

при повышении скорости – 4,

при снижении скорости – 5.

Сколько килограммов CO выделится в составе  $1 \text{ т}$  выхлопных газов, если доли времени работы двигателя в указанных режимах равны:  $0,45$ ;  $0,45$ ;  $0,05$ ;  $0,05$ ? Считать, что расход топлива в единицу времени при средней скорости, повышении и понижении скорости одинаковы, а при работе на холостом ходу в 4 раза меньше, чем на остальных режимах.

*Задачи 2.14.* Гранозан является пестицидом 1-го класса опасности. Установить его молекулярную формулу и количество вещества пестицида в  $1 \text{ м}^3$  воздуха при его содержании в нем, равном ПДК<sub>р.з.</sub> ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/м}^3$ ), если он представляет собой индивидуальное химическое соединение с массовыми долями в мо-

лекуле: хлора – 13,39 %; углерода – 9,05% и водорода – 1,89%. Остальное ртуть.

*Задача 2.15.* Сожжено 500 кг пестицида Гранозана, молекулярная формула которого  $C_2H_5HgCl$ . Рассчитать массовую долю пестицида в техническом препарате, в состав которого не входят другие хлорсодержащие соединения, если в процессе горения 90% связанного хлора перешло в свободное состояние, и было, количественно поглощено  $1\text{ м}^3$  холодного раствора гидроксида натрия с образованием 0,2%-го раствора хлорида натрия и плотностью после поглощения  $1,1\text{ г/м}^3$ . Объем поглотителя считать неизменным.

*Задача 2.16.* При полном изотермическом сжигании 1 г индивидуального соединения, являющегося веществом 1-го класса опасности, в бомбе объемом 5 л, содержащей стехиометрическое количество кислорода, парциальное давление паров ртути при  $700^\circ\text{C}$  составило 6096 Па, оксида углерода (IV) вдвое больше, а молекулярного хлора вдвое меньше. Парциальное давление паров воды измерить не удалось. Другие вещества в процессе горения не образовались. Установить молекулярную формулу вещества, учитывая, что его простейшая формула равна истинной, в которой отсутствуют атомы кислорода.

*Задача 2.17.* При полном изотермическом сжигании 1 г пестицида Гранозана с молекулярной формулой  $C_2H_5HgCl$  в бомбе объемом 5 л, содержащей избыток кислорода, при  $700^\circ\text{C}$  парциальное давление паров ртути составило 6096,5 Па, паров оксидов углерода вдвое больше, а паров воды в 2,5 раза больше. Другие вещества, содержащие кислород, в процессе горения не образовались.

Рассчитать кратность исходной массы кислорода по отношению к его стехиометрически необходимому количеству при реакции горения, если остаточное давление  $O_2$  составило 60965 Па.

*Задача 2.18.* ПДК<sub>р.з.</sub> и ПДК<sub>с.с.</sub> пестицида Гранозана с молекулярной формулой  $C_2H_5HgCl$  равны соответственно  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-4}\text{ мг/м}^3$ . Найти давление паров пестицида, отвечающее указанным предельно-допустимым концентрациям, летом ( $20^\circ\text{C}$ ) и зимой ( $-10^\circ\text{C}$ ).

**Задача 2.19.** Молекула пестицида с аббревиатурой  $\gamma$ -ГХЦГ включает 24,7 мас. % углерода (6 атомов) и 2,06 мас. % водорода. Остальное – хлор. Максимально допустимое давление паров пестицида в воздухе рабочей зоны при 20°C равно  $4,19 \cdot 10^{-4}$  Па. Найти его ПДК<sub>р.з.</sub> и максимально допустимое давление паров при -10°C. Назвать пестицид.

**Задача 2.20.** В состав молекулы широко используемого пестицида «Децис», представляющего собой индивидуальное химическое соединение, входят 3 атома кислорода. Массовая доля химических элементов в молекуле вещества равна: углерод – 0,523; водород – 0,0376; бром – 0,317; азот – 0,0277. Остальное – кислород. Концентрация пестицида в водоемах рыбохозяйственного назначения, при которой погибает 50% рыб (СК<sub>50</sub>), равна 0,1 мг/л. Найти молярную массу Дециса и количество вещества в 1 м<sup>3</sup> воды водоема при СК<sub>50</sub>.

**Задача 2.21.** ПДК<sub>р.з.</sub> хлорофоса (молекулярная формула C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>PCl<sub>3</sub>) равна 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Его давление насыщенного пара при 20°C составляет  $10^{-3}$  Па. Можно ли хранить хлорофос при этой температуре в непроветриваемом помещении? Найти связь давления насыщенного пара с ПДК<sub>р.з.</sub> пестицида и максимальной температурой, при которой пестицид, представляющий индивидуальное химическое соединение, можно хранить в таких условиях.

**Задача 2.22.** К какой группе экотоксикантов относятся следующие пестициды: карбофос, метафос, хлорофос?

Допустимо ли их хранение в непроветриваемом помещении при температуре выше 20°C, если они характеризуются следующими параметрами:

Вещество	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Р <sub>нас.пара</sub> , Па (при) 20° С
Карбофос (C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub> )	0,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Метафос (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> PN)	0,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Хлорофос (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> PCl <sub>3</sub> )	0,5	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Можно воспользоваться ответом к предыдущей задаче? Ответы на все вопросы обосновать.

*Задача 2.23.* Установить молекулярную формулу пестицида метафоса, который представляет собой индивидуальное химическое соединение с плотностью паров по воздуху 7,966, если массовые доли химических элементов в его молекуле равны (%): углерод – 41,56; водород – 4,32; кислород – 34,63; фосфор – 13,42. Остальное – азот. Рассчитать давление паров метафоса в воздухе рабочей зоны при 20°C и -10°C, если его ПДК<sub>р.з.</sub> равна 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

*Задача 2.24.* Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны карбофоса (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>) и метафоса (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>PN) равны соответственно 0,5 мг/м<sup>3</sup> и 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Каково отношение давления паров карбофоса и метафоса при 20°C (лето) и -10°C (зима) при равенстве в воздухе фактических концентраций этих веществ и их ПДК<sub>р.з.</sub>? Ответ обосновать.

*Задача 2.25.* В бомбе объемом 5 л при температуре 20°C находится 21,3 г хлора. Рассчитать давление в бомбе, используя уравнения Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса. Необходимые константы взять в приложении 4. Ответ интерпретировать.

*Задача 2.26.* В двух бомбах с равным объемом 5 л находятся раздельно азот и кислород с одинаковым количеством вещества 10 моль. Температура газов – 20°C. Используя уравнения Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса, оценить свойства какого газа в большей мере отличаются от свойств идеального газа.

*Задача 2.27.* В бомбе объемом 1 л при температуре 20°C находится кислород количеством вещества 1,5 моль. Через некоторое время при создании необходимых условий кислород количественно прореагировал с находившимся в бомбе избытком угля с образованием оксида углерода (IV). При какой температуре в бомбе установится исходное давление? Расчет провести с использованием уравнений состояния Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса. Объемом твердой фазы в бомбе пренебречь.

*Задача 2.28.* В бомбе объемом 1 л находится кислород количеством, вещества 0,5 моль, который количественно прореагировал с углем массой 7,2 г с образованием 0,5 моль оксида углерода (II). Какое давление установится в бомбе после охлаждения смеси газов до температуры 20°C? Расчет провести с ис-



пользованием уравнений состояния Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса.

*Задача 2.29.* В одной из монографий по химическим проблемам экологии приводятся следующие данные по давлению насыщенного пара ртути и ее концентрации в воздухе, в том числе:

20°C	1,73 Па	15,2 мг/м <sup>3</sup>
30°C	3,87 Па	33,9 мг/м <sup>3</sup>

Согласуются ли эти данные с уравнением Менделеева-Клапейрона? Ответ обосновать.

*Задача 2.30.* В международной практике ПДК часто выражается в объемах загрязнителя на 1 м<sup>3</sup> воздуха (n частей на миллион или n на млн.<sup>-1</sup>). Учитывая, что давление компонентов воздуха пропорционально мольной доле или соответствующей его объемной доле, вывести зависимость ПДК, мг/м<sup>3</sup> (уравнение для пересчета) от молярной массы (г/моль) и предельно допустимой концентрации экотоксиканта, выраженной в n на млн.<sup>-1</sup> для стандартных условий (T – 298°K, P- 1,013·10<sup>5</sup> Па). ПДК в виде n на млн.<sup>-1</sup> обозначить через С.

*Задача 2.31.* Учитывая пояснение к предыдущей задаче, вывести зависимость ПДК экотоксиканта, выраженной в мг/м<sup>3</sup> (уравнение для пересчета), от его молярной массы (М, г/моль) и предельно допустимой концентрации (С, млн.<sup>-1</sup>), которая представляет собой объемную долю при давлении 1,013·10<sup>5</sup> Па и произвольной температуре Т, °K.

*Задача 2.32.* Учитывая пояснение к задаче 2.30, вывести зависимость (уравнение для пересчета) ПДК экотоксиканта, выраженной в мг/м<sup>3</sup>, от его молярной массы (М, г/моль) и предельно допустимой концентрации С, млн.<sup>-1</sup> (объемная доля) при давлении Р, Па и температуре Т, °C. Получить уравнение зависимости С, млн.<sup>-1</sup> = F(ПДК, мг/м<sup>3</sup>).

*Задача 2.33.* ПДК<sub>р.з.</sub> оксида углерода (II) равна 20 мг/м<sup>3</sup>. Найти эту величину в млн.<sup>-1</sup>(по объему) при 20°C и 10<sup>5</sup> Па.

*Задача 2.34.* При 20°C давление насыщенного пара ряда алканов равно (Па):

н-пентан –  $5,6 \cdot 10^4$ ,

н-гексан –  $1,6 \cdot 10^4$ ,

н-гептан –  $4,7 \cdot 10^3$ ,

н-октан –  $1,4 \cdot 10^3$ ,

Построить для них графическую зависимость «Молярная масса – концентрация насыщения в воздухе,  $\text{мг/м}^3$ ». Во сколько раз будет превышена при этих условиях ПДК<sub>р.з.</sub> гексана и октана, равная  $300 \text{ мг/м}^3$ ?

*Задача 2.35.* Давление насыщенного пара н-пентана при  $20^\circ\text{C}$  равно  $5,6 \cdot 10^4$  Па. Возникнет ли при насыщении воздуха парами этого алкана взрывоопасная смесь при наличии в помещении при этих условиях большого количества жидкого н-пентана, если такая смесь образуется в присутствии в воздухе  $1,45 - 7,5$  мас. % этого соединения? Атмосферное давление равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па,  $M$  (воздуха) –  $29 \text{ г/моль}$ . Использовать уравнение Менделеева-Клапейрона.

*Задача 2.36.* Давление насыщенного пара н-октана при  $20^\circ\text{C}$  равно  $1,4 \cdot 10^3$  Па. Возникнет ли при насыщении воздуха парами этого углеводорода взрывоопасная смесь при наличии в помещении при этих условиях большого количества жидкого н-октана, если такая смесь образуется при содержании в воздухе  $0,8 - 6,0$  мас. % этого соединения?

Атмосферное давление равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па,  $M$  (воздуха) принять равной  $29 \text{ г/моль}$ . Использовать уравнение Менделеева-Клапейрона.

*Задача 2.37.* Пределы взрываемости смеси н-гептана с воздухом составляют  $1,1 - 6,0$  мас. %. Давление его паров при определенных условиях составило  $1 \cdot 10^3$  Па ( $20^\circ\text{C}$ , атмосферное давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па). Неожиданно в помещении объемом  $100 \text{ м}^3$  произошел взрыв. Может ли причиной взрыва быть образование взрывоопасной смеси? Какие массы  $\text{CO}_2$  и паров воды образовались, если прореагировал весь алкан, а образование оксида углерода (II) в результате взрыва не было обнаружено? Использовать уравнение состояния идеального газа.

*Задача 2.38.* Рассчитать массовую долю гемоглобина крови, связанного в карбоксигемоглобин, если объемные доли кисло-

рода и оксида углерода (II) в воздухе равны соответственно 21 и 0,05%. Остальное азот. Найти массовую долю CO в воздухе, при которой практически весь гемоглобин крови связан в карбоксигемоглобин.

*Задача 2.39.* Появятся ли признаки острого отравления при содержании в воздухе 0,01 об. % CO и температуре 20°C? Через какое время?

*Задача 2.40.* Вирусы полиомиелита и инфекционного гепатита погибают при концентрации молекулярного хлора в воде 0,4 мг/л, а палочки Коха – при 1,0 мг/л. Какой объем хлора в расчете на 20°C и давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па нужно растворить в  $10 \text{ м}^3$  воды, чтобы достичь необходимых концентраций хлора?

### РАЗДЕЛ 3

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ И УРАВНЕНИЙ

---

В основе таких расчетов лежит закон сохранения массы вещества, на котором базируется химия в целом, и который делает ее точной наукой. В том случае, когда не протекают в системе радиохимические реакции, суммарная масса исходных веществ равна суммарной массе продуктов реакции (ничтожные расхождения находятся далеко за пределами чувствительности весов).

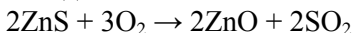
В случае радиохимических реакций, связанных с превращением атомов одних элементов в другие, из закона сохранения массы следует, что число атомов данного элемента, входящего в состав исходных веществ и продуктов реакции, обязательно одинаково. На этом базируется подбор стехиометрических коэффициентов при написании химических уравнений.

Несмотря на то, что принципы расчетов по химическим формулам и уравнениям достаточно хорошо знакомы школьникам старших классов средней общеобразовательной школы и тем более студентам естественно-научных факультетов, остановимся на методике таких расчетов, рассмотрев ее посредством примера решения задач.

*Задача 3.1.* В обжиговом цехе в течение суток переработано 100 т обогащенной цинковой обманки, содержащей 90 % основного вещества. В процессе обжига установки цеха уловили 99 мас. % полученного оксида серы (IV). Остальное ушло в атмосферу. Рассчитать массу полученного оксида и его массу, попавшую в атмосферу. Каково будет ПДК<sub>р.з.</sub> в цехе объемом  $4,5 \cdot 10^4 \text{ м}^3$ , если в его атмосферу попала половина выброшенного  $\text{SO}_2$  без учета воздухообмена и с учетом 10-кратного воздухообмена. ПДК<sub>р3</sub>( $\text{SO}_2$ ) равно  $10 \text{ мг/м}^3$ .

*Решение:*

Уравнение реакции, лежащей в основе процесса обжига, имеет вид:



Масса сульфида цинка равна:

$$m(\text{ZnS}) = m_0 \cdot \omega(\text{ZnS})$$

$$m(\text{ZnS}) = 10^5 \cdot 0,9 = 9 \cdot 10^4 \text{ кг.}$$

Количество вещества сульфида цинка определяем из выражения:

$$n(\text{ZnS}) = m(\text{ZnS}) / M(\text{ZnS}) = 9 \cdot 10^4 / 97 = 927,84 \text{ кмоль}$$

Найдем количество вещества выброшенного в атмосферу оксида.

$$n_2(\text{SO}_2) = n_1(\text{SO}_2) \cdot \omega(\text{выбросов SO}_2)$$

$$n_2(\text{SO}_2) = 927 \cdot 0,01 = 9,2784 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{SO}_2, \text{ выб}) = n_2(\text{SO}_2) \cdot M(\text{SO}_2) = 9,2784 \cdot 64 = 593,8 \text{ кг}$$

$$m_2(\text{SO}_2, \text{ вцехе}) = 593,8 \cdot 0,5 = 296,9 \text{ кг.}$$

Концентрация  $\text{SO}_2$  в атмосфере цеха без учета воздухообмена составит:

$$C_1(\text{SO}_2) = 296,9 \cdot 10^3 / 4,5 \cdot 10^4 = 66 \text{ мг/м}^3.$$

Превышение ПДК<sub>р.з.</sub> без учета воздухообмена равно:

$$K_1 = C_1(\text{SO}_2) / \text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 66 / 10 = 6,6 \text{ раза}$$

Концентрация  $\text{SO}_2$  в атмосфере цеха с учетом десятикратного воздухообмена в сутки составит:

$$C_2(\text{SO}_2) = C_1(\text{SO}_2) / 10 = 6,6 \text{ мг/м}^3.$$

Т.к.  $C_2(\text{SO}_2) < \text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ , то превышения предельно допустимой концентрации нет.

**Задача 3.2.** Рассчитать массу моногидрата  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая может быть получена при взаимодействии 100 т пирита, содержащего 90% основного вещества (остальное балласт), если во взаимодействие с ним при температуре 1000°C вступило  $10^6 \text{ м}^3$  кислорода при давлении  $10^5 \text{ Па}$ .

*Решение:*

Найдем массу чистого пирита  $\text{FeS}_2$ .

$$m(\text{FeS}_2) = m_0 \omega(\text{FeS}_2) = 10^5 \cdot 0,9 = 9 \cdot 10^4 \text{ кг.}$$

Найдем количество вещества пирита:

$$n(\text{FeS}_2) = m(\text{FeS}_2) / M(\text{FeS}_2) = 9 \cdot 10^4 / 120 = 750 \text{ кмоль}$$

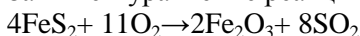
Найдем молярный объем газа при условиях взаимодействия. Расчет следует вести с учетом уравнения состояния идеального газа:

$$PV_m = nRT$$

Найдем количество вещества кислорода, вступившего в реакцию:

$$n(\text{O}_2) = PV_m / RT = 10^6 \cdot 10^5 / 8,31 \cdot 1273 = 9430 \text{ кмоль.}$$

Запишем уравнение реакции обжига пирита:



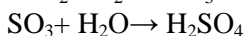
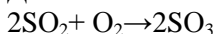
Т.к. в уравнении реакции взаимодействия пирита с кислородом заданы массы (количества вещества) двух исходных веществ, то необходимо проверить участников реакции на избыток и недостаток, поскольку возможно, что одно из исходных веществ прореагировало не полностью.

С этой целью запишем:

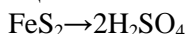
$$750/4 < 9430/11$$

В числителе дроби записываем количество вещества пирита и кислорода, в знаменателе – стехиометрический коэффициент, стоящий перед веществом. Т.к. правая дробь явно больше левой, в избытке кислород. Следовательно, расчет следует вести по пириту.

Далее запишем:



С учетом трех последовательных уравнений химических реакций расчет массы моногидрата можно вести несколькими методами. По крайней мере, два из них требуют расстановки стехиометрических коэффициентов во всех уравнениях – последовательных стадиях процесса и их согласования. Мы можем предложить вниманию читателя метод, который последней процедуры не требует. С этой целью запишем схему:



Т.к. известно, что в рассматриваемом процессе образуется только одно содержащее серу вещество - $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то вся сера из пирита переходит в моногидрат серной кислоты. Согласно при-

веденной схеме из одного моль пирита можно получить 2 моль моногидрата серной кислоты.

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n(\text{FeS}_2) = 2 \cdot 750 = 1500 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1500 \cdot 98 = 154848 \text{ кг (154,84 т)}$$

**Задача 3.3.** При сжигании высокотоксичного хлорсодержащего соединения образующийся молекулярный хлор поглощали 30%-ным холодным раствором гидроксида натрия с плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>. Какой объем хлора, измеренный при 20°C и парциальном давлении галогена 10<sup>5</sup> Па поглощен 1 м<sup>3</sup> такого раствора, если концентрация щелочи снизилась втрое, а плотность – до 1,2 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать массовую долю хлорида натрия в растворе с учетом полного разложения образующегося гипохлорита.

*Решение:*

Рассчитаем количество вещества гидроксида натрия в исходном растворе.

$$n_1(\text{NaOH}) = V(\text{раствора}) \cdot \omega_1(\text{NaOH}) \cdot \rho_1(\text{раствора}) / M(\text{NaOH})$$

$$n_1(\text{NaOH}) = 1000 \cdot 0,3 \cdot 1,25 / 40 = 9,375 \text{ кмоль.}$$

Рассчитаем количество вещества NaOH в конечном растворе:

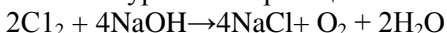
$$n_2(\text{NaOH}) = V(\text{раствора}) \cdot \omega_2(\text{NaOH}) \cdot \rho_2(\text{раствора}) / M(\text{NaOH})$$

$$n_1(\text{NaOH}) = 1000 \cdot 0,1 \cdot 1,2 / 40 = 3 \text{ кмоль.}$$

Количество вещества прореагировавшего гидроксида равно:

$$\Delta n(\text{NaOH}) = n_1(\text{NaOH}) - n_2(\text{NaOH}) = 9,375 - 3 = 6,375 \text{ кмоль}$$

Запишем уравнение реакции



Исходя из уравнения реакции, отношение количеств вещества исходных веществ равно отношению их стехиометрических коэффициентов:

$$n(\text{Cl}_2) = \Delta n(\text{NaOH}) / 2 = 6,375 / 2 = 3,1875$$

Объем поглощенного хлора найдем с использованием уравнения Менделеева-Клапейрона (уравнения состояния идеального газа)

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2)RT/P = 3,1875 \cdot 8,31 \cdot 293 / 10^5 = 7,76 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$$

Найдем количество вещества образовавшегося хлорида натрия. Исходя из уравнения реакции, имеем:

$$n(\text{NaCl}) = 2n(\text{Cl}_2) = 2 \cdot 3,1875 = 6,375 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = 6,375 \cdot 58,5 = 372,9475 \text{ кг.}$$

Масса конечного раствора равна:

$$m(\text{раствора}) = 1000 \cdot 1,2 = 1200 \text{ кг.}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/m(\text{раствора}) = 372,9475 \cdot 10^3 / 1200 = 0,311 \text{ (31,1\%)}$$

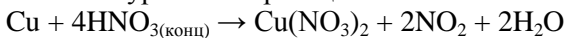
**Задача 3.4.** Определить максимальную массу меди, которую можно растворить в избытке концентрированной азотной кислоты, чтобы содержание оксида азота (IV) в воздухе помещения размерами  $6 \times 12 \times 3$  м не превышало ПДК<sub>р.з.</sub>, равную  $2 \text{ мг/м}^3$ .

*Решение:*

Рассчитаем максимальную массу  $\text{NO}_2$  в воздухе помещения:

$$m_{\text{max}}(\text{NO}_2) = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 12 \cdot 3 = 4,32 \text{ г}$$

Запишем уравнение реакции:



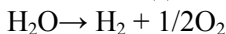
$$n(\text{NO}_2) = m(\text{NO}_2)/M(\text{NO}_2) = 4,32/46 = 9,39 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Из уравнения реакции следует:

$$n(\text{Cu}) = n(\text{NO}_2)/2 = 9,39 \cdot 10^{-2}/2 = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$m_{\text{max}}(\text{Cu}) = n_{\text{max}}(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 4,7 \cdot 10^{-2} \cdot 64 = 3 \text{ г}$$

**Задача 3.5.** Реакция разложения воды на водород и кислород



является очень перспективной для получения в будущем практически неограниченного количества  $\text{H}_2$  как экологически чистого топлива. Рассчитать минимальные затраты энергии для получения водорода количеством вещества 1 моль при  $298^\circ\text{K}$ , если  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж/моль}$ , а коэффициент полезного действия установки при получении необходимой энергии для проведения реакции равен 24%.

*Решение:*

Запишем уравнение реакции с учетом величины  $\Delta H^\circ$  процесса

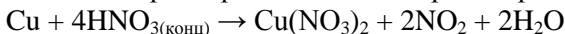




Следовательно, для получения 1 моль  $\text{H}_2$  необходимо разложить на исходные простые вещества 1 моль воды и затратить 241,8 кДж энергии ( $Q_1$ ). Но с учетом коэффициента полезного действия энергетических установок имеем:

$$Q_2 = Q_1/\eta = 241,8/0,24 = 1008 \text{ кДж}$$

**Задача 3.6.** Рассчитать массу оксида азота (IV) в  $1 \text{ м}^3$  воздуха, если в помещении с размерами  $10 \times 5 \times 3 \text{ м}$  прошла реакция



с использованием 10 г меди, из которых прореагировало 5, 10 и 30% вещества. Будет ли превышена ПДК<sub>р.з.</sub>( $\text{NO}_2$ ), равная  $4,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^3$  и во сколько раз? Азотная кислота взята в многократном избытке.

**Задача 3.7.** Рассчитать массу хлора в  $1 \text{ м}^3$  воздуха, если в помещении размерами  $10 \times 5 \times 3 \text{ м}$  прошла реакция взаимодействия перманганата калия массой  $m$  с избытком соляной кислоты. Будет ли превышена ПДК<sub>р.з.</sub>( $\text{Cl}_2$ ), которая составляет  $0,03 \text{ мг/м}^3$  и во сколько раз? Ответ дать в виде номограммы « $m(\text{Cl}_2)/\text{м}^3 - \omega, \% (\text{Cl}_2)$  в воздухе помещения» и «превышение ПДК<sub>р.з.</sub>( $\text{Cl}_2$ ), раз – % хлора в воздухе помещения», образовавшегося при растворении  $m(\text{KMnO}_4)$ , равной 0,79; 1,58 и 3,16 г.

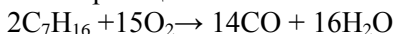
**Задача 3.8.** При производстве серной кислоты унос  $\text{SO}_2$  в атмосферу составляет  $n, \%$ . Какая масса серной кислоты выпадает на Землю в течение года в виде кислотного дождя, если годовое производство товарной серной кислоты в пересчете на моногидрат составит  $t$ , кг? Принять  $n$  равным 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,50; 1,0,  $at - 5 \cdot 10^8$ ;  $10^9$ ;  $2 \cdot 10^9$ ;  $4 \cdot 10^9$ ; кг. Ответ дать в виде номограммы « $n(\text{ось ординат}) - m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ в осадках})$ ».

**Задача 3.9.** Американский космический челночный корабль типа «Шаттл» для одного запуска расходует в качестве топлива  $3 \cdot 10^5 \text{ кг}$  перхлората аммония. Рассчитать, хватило бы этого количества соли для внесения удобрения на 100 га пашни, если каждые  $10^4 \text{ м}^2$  требуют 7,5 кг азота ( $10^6 \text{ м}^2 = 100 \text{ га пашни}$ ).

**Задача 3.10.** Рассчитать максимальную массу оксида марганца (IV), которую можно растворить в избытке раствора соляной кислоты, чтобы в помещении объемом  $120 \text{ м}^3$  не была пре-

вышена ПДК<sub>с.с.</sub> (Cl<sub>2</sub>), равная  $3 \cdot 10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup>. Потерями хлора в процессе количественного протекания реакции пренебречь.

*Задача 3.11.* Какие масса и объем оксида углерода (II) в расчете на нормальные условия выделяются в атмосферу при плохой регулировке двигателя внутреннего сгорания в течение 8 часов его работы, если он сжигает в час 10 л бензина, неполное сгорание которого по реакции



составляет 5 мас. %. Плотность гептана принять равной 0,8 г/см<sup>3</sup>.

*Задача 3.12.* Нефтяной, сланцевый и угольный мазуты содержат соответственно 3,5; 2,0 и 0,5 мас. % серы. Какие массы оксида серы (IV) и сернистой кислоты (за счет взаимодействия оксида с водой) образуются при полном сгорании 20 млн. тонн мазута, если массовая доля нефтяного и угольного мазутов составляет соответственно 50 и 30%?

*Задача 3.13.* Топливо, сжигаемое в дизельных двигателях, содержит поровну нафтеновые и алкановые углеводороды. Рассчитать массу выбрасываемых в атмосферу сажи, оксида углерода (II) и оксида серы (IV) при сжигании 20 млн. тонн дизельного топлива, содержащего 0,15% серы, если в результате плохой регулировки двигателя неполное сгорание углеводородов составляет 1%, а масса углеводородов, сгорающих до CO и сажи, равны. Расчет провести на C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> и C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

*Задача 3.14.* В результате залпового выброса соляной кислоты в водоем, содержащий  $5 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup> воды, концентрация гидрокарбонат-ионов понизилась на 50 мг/л. Какая масса 15%-го раствора соляной кислоты попала в водоем?

*Задача 3.15.* При сгорании каждых 1000 кг топлива в дизельном двигателе в атмосферу выбрасывается 9 кг CO, 33 кг NO, 6 кг NO<sub>2</sub>, 6 кг SO<sub>2</sub>, 20 кг углеводородов и 16 кг сажи. Рассчитать массу этих продуктов, которая выделится в атмосферу при сгорании в дизельных двигателях 20 млн. тонн топлива.

*Задача 3.16.* Рассчитать массу и объем (н.у.) озона, который претерпит превращение по реакции:



в результате взаимодействия с 1 кг дифтордихлорметана в верхних слоях атмосферы. Как можно представить себе следующие превращения радикалов  $\text{ClO}\cdot$  и  $\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$ ?

*Задача 3.17.* На какой площади будет разрушен озоновый слой толщиной 100 м, если с озоном по реакции, указанной в предыдущей задаче, прореагирует 10 кг дифтордихлорметана? Принять температуру слоя озона равной – 30°C, давление озона –  $10^2$  Па.

*Задача 3.18.* Массовая доля оксида серы (IV) в олеуме понижалась с 20 до 19%. Какова масса выделившегося оксида, если исходная масса олеума составляла 1 т?

*Задача 3.19.* Пироксилин, представляющий собой взрывчатое вещество, состоит из динитро- и тринитроцеллюлозы  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-k}(\text{NO}_2)_k)_n$ . Содержание азота в нем составляет 13,3 мас. %. Рассчитать массовую долю динитроцеллюлозы в пироксилине и его приведенную молярную массу при степени полимеризации 1200.

*Задача 3.20.* Для дезактивации фосгена аммиаком используется реакция



Рассчитать объем аммиака при температуре 20°C и давлении  $10^5$  Па, который необходим для дезактивации при залповом выбросе 1500 кг фосгена.

*Задача 3.21.* В результате неудовлетворительного хранения смешаны пестициды карбофос ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$ ) и метафос ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{PN}$ ). Анализ показал содержание в смеси 4 мас. % серы. Найти массовую долю карбофоса.

*Задача 3.22.* В результате халатного хранения смешаны пестициды карбофос ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$ ) и хлорофос ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{PCl}_3$ ). Суммарное содержание пестицидов в технической смеси оказалось равным 70 мас. %, а фосфора – 7 мас. %. Найти массовую долю хлорофоса в смеси и отношение числа молекул пестицидов (карбофос/хлорофос), если других фосфорсодержащих соединений в смеси нет.

*Задача 3.23.* Отношение масс хлора к азоту в техническом препарате, содержащем хлорофос ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{PCl}_3$ ) и метафос

( $C_8H_{10}O_5PN$ ), равно 7,07. Найти массовую долю хлорофоса в препарате, если суммарная доля пестицидов в нем составляет 50%, а других веществ, содержащих хлор и азот, нет.

*Задача 3.24.* Отношение масс хлора к азоту в техническом препарате, содержащем хлорофос ( $C_4H_8O_4PCl_3$ ) и метафос ( $C_8H_{10}O_5PN$ ), равно 5. Найти массовую долю метафоса в препарате, если суммарная доля пестицидов в нем составляет 70%, а других веществ, содержащих хлор и азот, нет.

*Задача 3.25.* В результате неудовлетворительного складского хранения под открытым небом оказался карбофос массой 100 кг. Какая масса пестицида останется на складе после 10-кратного дождя, в результате которого каждый раз на пестицид попадало в среднем 100 кг воды? Принять, что концентрация пестицида в стекавшей воде составляла 10 мас. % от концентрации насыщения, которая равна 150 мг/л. Весь сток, обогащенный пестицидом, попал в резервуар с водой размерами  $10 \times 5 \times 2$  м, наполненный на 75%. Будет ли превышена  $СК_{50}$  в воде по пестициду, составляющая 0,1 мг/л?

*Задача 3.26.* Имеется смесь нитрата щелочного металла массой 100 г и массовой долей кислорода 27,06%, серы и древесного угля. Какова общая масса смеси, если ее горючие компоненты сгорели без доступа воздуха с образованием оксидов  $ЭО_2$  и нитрита щелочного металла? Массы серы и угля в смеси равны. Каков объем образовавшихся газов в расчете на нормальные условия и при  $1000^\circ C$  и  $P$ , равном  $1,013 \cdot 10^5$  Па?

*Задача 3.27.* Железо образует большое количество карбониллов различного химического состава, как правило, чрезвычайно токсичных. Установить молекулярную формулу одного из карбониллов железа, если массовая доля углерода в его молекуле равна 30,61%.

*Задача 3.28.* Молекула некоторого карбонила железа содержит 30,77 мас. % железа. Установите молекулярную формулу соединения, если его молярная масса составляет 1,857 таковой пентакарбонила железа?

*Задача 3.29.* При концентрации в воздухе  $10 \text{ мг/м}^3$  карбонила никеля с массовой долей кислорода 37,49% в моче человека

появляется белок. Каково при этом давление насыщенного пара соединения при  $20^{\circ}\text{C}$ , если в его молекулу входит один атом никеля?

*Задача 3.30.*  $\text{СК}_{50}$  (концентрация, при которой погибает 50% рыб) метафоса в рыбохозяйственных водоемах равна 3 мг/л. Найти количество вещества пестицида в  $1\text{ м}^3$  воды такого водоема при  $\text{СК}_{50}$ , если плотность его паров по кислороду равна 6,84.

## РАЗДЕЛ 4

### РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ РЕАКЦИЙ

---

Экспериментальное определение удельной (с) или молярной (С) теплоемкости тела заключается в измерении теплоты  $Q$ , поглощенной при нагревании соответственно одного грамма или одного моль вещества на  $t_2 - t_1 = \Delta t$  градусов при постоянстве прочих факторов (давление, объем или иные условия).

Зависимость теплоемкости вещества от температуры в широком интервале температур обычно выражается степенными рядами, например, (при постоянстве давления):

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где  $a$ ,  $b$ , и  $c$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества и вида используемого степенного ряда. Для многих веществ их можно найти в многочисленных справочниках физико-химических величин.

Уравнение первого начала термодинамики при совершении только работы расширения газа имеет вид:

$$\delta Q = dU + p dV$$

При постоянстве давления

$$Q_{\text{реакции}} = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1),$$

где  $U_i$  – внутренняя энергия системы,  $V_i$  – ее объем. После несложных преобразований последнего уравнения имеем:

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Исходя из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий процесса, через которые она проходит, а зависит от природы и состояния исходных и конечных веществ. Математической формой такой интерпретации является уравнение (стандартные условия: температура 298°K, давление –  $1,01325 \cdot 10^5$  Па):

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{кон}} \Delta H_{\text{кон}} - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{нач}} \Delta H_{\text{нач}}$$

$\Delta H^0_{\text{реакции}}$  – тепловой эффект реакции при стандартных условиях,  $\Delta H^0_{\text{кон}}$  и  $\Delta H^0_{\text{нач}}$  – теплоты образования соответственно всех конечных продуктов и исходных веществ – участников реакции также при стандартных условиях,  $\nu_{\text{кон}}$  и  $\nu_{\text{нач}}$  – их стехиометрические коэффициенты.

$$C_{p,\text{реакции}} = \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{кон}} C_{p,\text{кон}} - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{нач}} C_{p,\text{нач}}$$

Легко показать правомерность зависимости

$$dH = C_p dT$$

Тогда для расчета теплового эффекта химической реакции в условиях узкого температурного интервала можно использовать уравнение:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \sum \nu_i C_{p,i} (T_2 - T_1)$$

Следовательно, для расчета теплового эффекта химической реакции при некоторой температуре  $T_2$  нужно знать тепловой эффект этой реакции при любой другой температуре  $T_1$ . Обычно в качестве температуры  $T_1$  принимают величину, соответствующую стандартным условиям, т.к. именно для стандартных условий в справочниках можно заимствовать образования многих химических соединений.

Более строго и в достаточно широком интервале температур  $\Delta H_T$  можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} dT$$

При единичных активностях (в растворах) или давлениях (в газовой фазе) участников реакции ее константу равновесия можно рассчитать посредством зависимости:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

Связь константы равновесия реакции с температурой описывается уравнением:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

В условиях температурного интервала (до 100 К)  $\Delta H$  можно принять равным

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{2}$$

Для получения более точных результатов или в условиях сравнительно широких температурных интервалов расчет заметно усложняется:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \sum_{i=1}^n n_i C_{p,i} dT}{RT^2};$$

$\Delta H_0$  – тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.

$$d \ln K_p = \left( \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \sum_{i=1}^n n_i C_{p,i} dT}{RT^2} \right) dT;$$

Откуда

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_0}{RT^2} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\int_0^T \sum_{i=1}^n n_i C_{p,i} dT}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\int_0^T \sum_{i=1}^n n_i C_{p,i} dT}{RT^2} dT$$

Также для термодинамических расчетов могут быть использованы формулы:

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{кон}} S_{\text{кон}}^0 - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{нач}} S_{\text{нач}}^0,$$

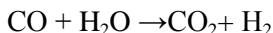
где  $S$  – энтропия

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{кон}} \Delta G_{\text{кон}} - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{нач}} \Delta G_{\text{нач}},$$

где  $\Delta G$  – свободная энергия Гиббса

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H - T \Delta S$$

**Задача 4.1.** Рассчитать тепловой эффект реакции



при стандартных условиях, если теплоты образования участников реакции равны:

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{CO}) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

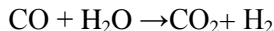
$$\Delta H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

*Решение:*

$$\Delta H_{298, \text{реакции}}^\circ = -393,5 + 0 - (-110,5 - 241,8) \cdot 10^3 = -41,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

**Задача 4.2.** Рассчитать максимальную энергию, которую можно получить при образовании 30 кг водорода по реакции:





при стандартных условиях, используя данные, полученные в процессе решения предыдущей задачи.

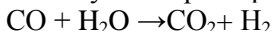
*Решение:*

$\Delta H^\circ_{298,1}$  равен -41,1 кДж/моль. Следовательно, это максимальная энергия, которую можно получить при образовании 1 моль молекулярного водорода без учета потерь, связанных с дальнейшим использованием или преобразованием энергии химической реакции.

$$n(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^4 / 2 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ моль}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -41,1 \cdot 1,5 \cdot 10^4 = -616600 \text{ кДж.}$$

**Задача 4.3.** Рассчитать максимальную энергию, которую можно получить при образовании 2 моль водорода по реакции:



при 600°K, если  $\Delta H^\circ_{298, \text{реакции}} = -41,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ , а связи молекулярных теплоемкостей участников реакции с температурой выражаются эмпирическими зависимостями:

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

*Решение:*

$$\sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} = C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2) - (C_p(\text{CO}) + C_p(\text{H}_2\text{O}))$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} = & 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} + 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + \\ & 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} - 28,41 - 4,1 \cdot 10^{-3}T + 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} - 30,00 - 10,71 \cdot 10^{-3}T - \\ & 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} = 13,01 + 2,51 \cdot 10^{-3}T - 7,9 \cdot 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

Максимальная энергия, получаемая при образовании 1 моль  $\text{H}_2$  при температуре  $T^\circ\text{K}$ , равна:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_2} \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{T_2} = -41,1 \cdot 10^3 + \int_{298}^{T_2} (13,01 + 2,51 \cdot 10^{-3}T - 7,9 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{T_2} = -41,1 \cdot 10^3 + 13,01(T - 298) + 2,51 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) / 2 + 7,9 \cdot 10^5(1/T - 1/298)$$

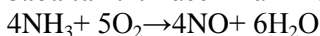
$$\Delta H_{600} = -41,1 \cdot 10^3 + 13,01(600-298) + 2,51 \cdot 10^{-3}(600^2 - 298^2)/2 + 7,9 \cdot 10^5(1/600 - 1/298)$$

$$\Delta H_{600} = -41,1 \cdot 10^3 + 3929,02 + 340,35 + 1334,34 = -35,496 \text{ кДж/моль}$$

При получении 2 моль водорода количество выделяющейся энергии равно:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_{600}^0 = -70,992 \text{ кДж.}$$

**Задача 4.4.** Рассчитать  $\Delta S_{298}^0$  реакции



если:

$$S_{298}^0(\text{NH}_3) = 192,66 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,04 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{NO}) = 210,64 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

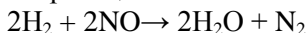
$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,72 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

*Решение:*

$$\Delta S_{298, \text{реакции}}^0 = 4S_{298}^0(\text{NO}) + 6S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - 4S_{298}^0(\text{NH}_3) - 5S_{298}^0(\text{O}_2);$$

$$\Delta S_{298, \text{реакции}}^0 = 4 \cdot 210,64 + 6 \cdot 188,72 - 4 \cdot 192,66 - 5 \cdot 205,04 = 179 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

**Задача 4.5.** Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса реакции:



при стандартных условиях, если  $\Delta S_{298, \text{реакции}}^0 = -113,38 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ ,  $\Delta H_{298, \text{реакции}}^0 = -666,14 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$

*Решение:*

$$\Delta G_{298, \text{реакции}}^0 = \Delta H_{298, \text{реакции}}^0 - T\Delta S_{298, \text{реакции}}^0$$

$$\Delta G_{298, \text{реакции}}^0 = -666,14 \cdot 10^3 - 298(-113,38) = -632,35 \text{ кДж/моль}$$

**Задача 4.6.** Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса реакции, используя справочные значения  $\Delta G_{298}^0$  образования участников реакции:

$$\Delta G_{298}^0(\text{H}_2) = 0;$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -228,61 \text{ кДж/моль};$$

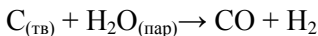
$$\Delta G_{298}^0(\text{NO}) = 87,58 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298}(\text{N}_2) = 0$$

*Решение:*

$$\Delta G^0_{298, \text{реакции}} = 2\Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^0_{298}(\text{N}_2) - 2\Delta G^0_{298}(\text{H}_2) - 2\Delta G^0_{298}(\text{NO}) = -632,38 \text{ кДж/моль}$$

**Задача 4.7.** Рассчитать  $\Delta G^0$  и  $\Delta H^0$  реакции



при 427°C, если известны следующие термодинамические параметры ее участников.

$$\Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{C}_{\text{тв}}) = 0;$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{CO}) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 188,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S^0_{298}(\text{C}_{\text{тв}}) = 5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S^0_{298}(\text{CO}) = 197 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S^0_{298}(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{C}_{\text{тв}}) = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 9,79 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

*Решение:*

Рассчитаем  $\Delta H$  реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H^0_{298, \text{реакции}} = \Delta H^0_{298}(\text{CO}) + \Delta H^0_{298}(\text{H}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{C}_{\text{тв}}) - \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}});$$

$$\Delta H^0_{298, \text{реакции}} = -110,5 \cdot 10^3 + 0 - (0 + (-241,84 \cdot 10^3)) = 131,34 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} = C_p(\text{CO}) + C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{C}_{\text{тв}}) - C_p(\text{H}_2\text{O}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} + 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} - 17,15 - 4,27 \cdot 10^{-3}T + 9,79 \cdot 10^5 T^{-2} - 30 - 10,71 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} = 8,54 - 7,62 \cdot 10^{-3}T + 8,502 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

$$T = 273 + t; T = 273 + 427 = 700\text{K}$$

Тепловой эффект реакции при 700°K равен:

$$\Delta H^0_{700} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{700} (8,54 - 7,62 \cdot 10^{-3}T + 8,502 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H^0_{700} = 131,34 \cdot 10^3 + 8,54(700-298) - 7,62 \cdot 10^{-3} \left( \frac{700^2 - 298^2}{2} \right) + 8,502 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_{700}^0 = 131,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Рассчитаем  $\Delta S_{298}^0$  реакции:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CO}) + S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{C}_{\text{тв}}) - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 197,4 + 130,6 - 5,74 - 188,74 = 133,52 \text{ Дж/К.}$$

Найдем изменение  $\Delta G$  реакции при стандартных условиях.

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0;$$

$$\Delta G_{298}^0 = 131,34 \cdot 10^3 - 298 \cdot 133,52 = 91,55 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Найдем тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_0^{298} (\sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i}) dT$$

$$\Delta H_0^0 = 131,34 \cdot 10^3 + 8,54 \cdot 298 - 7,62 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{298^2}{2} + 8,502 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{298}$$

$$\Delta H_0^0 = 126,29 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Известно, что

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - (\Delta a)T \ln T - 0,5(\Delta b)T^2 - (\Delta c) \cdot 10^5 T^{-1} + JT,$$

где J-постоянная интегрирования.

Ранее получено:

$$\Delta G_{298}^0 = 91,55 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\text{Учтем, что } \Delta a = 8,54; \Delta b = -7,62 \cdot 10^{-3} \text{ и } \Delta c = 8,502 \cdot 10^5.$$

Используя знание величины  $\Delta G_{298}^0$ , реакции, найдем константу интегрирования.

$$91,55 \cdot 10^3 = 126,29 \cdot 10^3 - 8,54 \cdot 298 \ln 298 + 7,62 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{298^2}{2} - 8,502 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{298} + 298J;$$

$$J = -59,5 \text{ Дж/К}$$

Находим  $\Delta G_{700}^0$  реакции:

$$\Delta G_{700}^0 = 126,29 \cdot 10^3 - 8,54 \cdot 700 \ln 700 + 7,62 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{700^2}{2} - 8,502 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{700} - 59,5 \cdot 700 = 46,13 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

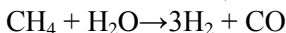
**Задача 4.8.** Реакция разложения воды на водород и кислород



является самой перспективной для получения практически неограниченного экологически чистого топлива ( $\text{H}_2$ ) в будущем. Рассчитать минимальные затраты энергии на получение водорода количеством вещества 15 моль при 298 К, если  $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) =$

-241,8 кДж/моль, а коэффициент полезного действия при получении необходимой для проведения реакции энергии 24%.

**Задача 4.9.** Реакция



является весьма перспективной при получении водорода, который может быть использован в качестве экологически чистого топлива. Рассчитать минимальные затраты энергии, необходимые для получения 3 моль водорода при 298 К, если теплоты образования участников реакции равны:

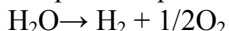
$$\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -110,53 \text{ кДж/моль},$$

а коэффициент полезного действия при получении энергии, необходимой для протекания реакции, равен 24%.

**Задача 4.10.** Рассчитать необходимую минимальную энергию для получения 2 г водорода по реакции



при температуре 400 К, если  $\Delta H_{298}^0$ , реакции = 241,8 кДж/моль, коэффициент полезного действия при получении необходимой энергии равен 24%, а зависимость молярных теплоемкостей участников реакции от температуры имеет вид:

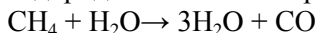
$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

**Задача 4.11.** Используя данные предыдущей задачи, рассчитать минимальную величину энергии, которую нужно затратить, чтобы получить 2 г водорода при 500, 600, 700, 800 и 900 К. Построить график зависимости  $Q_{\min} = f(T)$ .

**Задача 4.12.** Рассчитать минимальную энергию, необходимую для получения водорода массой 6 г по реакции:



при температуре 800 К, если  $\Delta H_{298}^0$ , реакции = 206,1 кДж/моль, коэффициент полезного действия при получении необходимой энергии равен 24%, а зависимости молярных теплоемкостей участников реакции от температуры имеют вид:

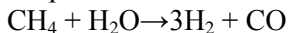
$$C_p(\text{CH}_4) = 14,32 + 74,66 \cdot 10^{-3}T - 17,43 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

**Задача 4.13.** Рассчитать минимальную энергию, необходимую для получения водорода массой 6 г по реакции

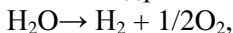


при температурах 400, 500, 600, 700 и 800 К, если коэффициент полезного действия при получении необходимой энергии равен 24%,  $\Delta H_{298, \text{реакции}}^0 = 206,1 \text{ кДж}/\text{моль}$ , а связь  $\sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i}$  процесса с температурой выражается зависимостью:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i} = 65,93 - 71,49 \cdot 10^{-3}T + 18,15 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/\text{К}.$$

Построить график зависимости  $Q_{\min} = f(T)$ .

**Задача 4.14.** Рассчитать  $\Delta S_{298}^0$  реакции получения водорода

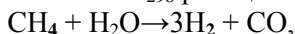


если  $S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,03 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$

**Задача 4.15.** Рассчитать  $\Delta S_{298}^0$  реакции получения водорода



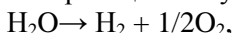
если  $S_{298}^0(\text{CH}_4) = 186,27 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$S_{298}^0(\text{CO}) = 197,55 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,52 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

**Задача 4.16.** Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса и константу равновесия реакции получения водорода

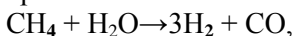


при 298 К, если

$$\Delta H_{298, \text{реакции}}^0 = 241,8 \text{ кДж}; \Delta S_{298, \text{реакции}}^0 = 44,34 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Указать направление самопроизвольного течения процесса.

**Задача 4.17.** Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса и константу равновесия реакции получения водорода, как альтернативного топлива



при 298 К, если

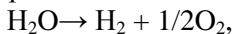
$$\Delta H_{298, \text{реакции}}^0 = 206,1 \text{ кДж}/\text{моль}; \Delta S_{298, \text{реакции}}^0 = 214,1 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Указать направление самопроизвольного течения процесса.

**Задача 4.18.** Используя уравнение

$$\Delta G_T = 2,37 \cdot 10^5 - 13T \ln T + 2,88 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,85 \cdot 10^5 T^{-1} + 41T,$$

при размерности  $\Delta G_T$  – Дж, рассчитать изменение свободной энергии Гиббса и константу равновесия реакции получения водорода в качестве альтернативного топлива

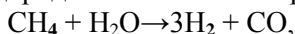


при 400, 500, 800 1000 и 2000 К.

**Задача 4.19.** Используя уравнение

$$\Delta G_T = 1,96 \cdot 10^5 - 65,9T \ln T + 35,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 9,07 \cdot 10^5 T^{-1} + 198,1T,$$

рассчитать изменение свободной энергии Гиббса возможной реакции получения водорода в качестве альтернативного топлива



при 400, 500, 800 1000 и 1500 К и константу равновесия процесса при этих условиях. Указать направление самопроизвольного течения процесса при каждой температуре.

**Задача 4.20.** Растительная биомасса является перспективным возобновляемым энергоносителем. Однако для выяснения возможности протекания химических реакций с ее участием необходимо знать термодинамические параметры соответствующих веществ, например, целлюлозы. Рассчитать теплоту образования мономера целлюлозы  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  при стандартных условиях, если  $\Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = -2600$  кДж/моль,  $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = -286$  кДж/моль и  $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -393,5$  кДж/моль.

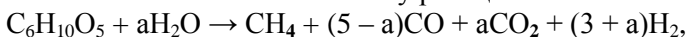
**Задача 4.21.** Термодинамические параметры ряда химических соединений представлены в таблице.

Параметр	Вещество					
	мономер $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}_r$	$\text{H}_2$
$\Delta H^0_{\text{обр}, 298}$ , кДж/моль	-1190	-74,9	-110,5	-393,5	-242	0
$\Delta S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	180	186,3	197,6	213,7	188,7	130,5
$\bar{C}^0_{p, 298-1000}$ , Дж/(моль·К)	210	54,5	30,9	47,2	37,1	29,6

Используя нужные данные, рассчитать теплоту получения водорода по реакции

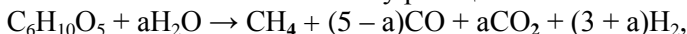
$C_6H_{10}O_5 + aH_2O \rightarrow CH_4 + (5 - a)CO + aCO_2 + (3 + a)H_2$ ,  
в расчете на 1 моль  $C_6H_{10}O_5$ , если  $a$  равно 1, 2 или 3.

**Задача 4.22.** Рассчитать теплоту реакции



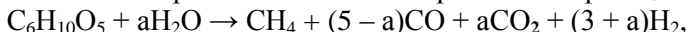
при температуре 1000 К на 1 кг мономера целлюлозы для  $a = 1$ . Необходимые величины взять из условий к предыдущей задаче. Указать, является ли процесс эндо- или экзотермическим.

**Задача 4.23.** Рассчитать теплоту реакции



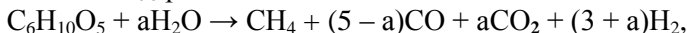
при температуре 1000 К на 1 г  $H_2$  для  $a = 1$  и 3. Необходимые данные для расчета взять из условий к задаче 4.21. Указать, является процесс эндо- или экзотермическим.

**Задача 4.24.** При 1000 К константа равновесия реакции



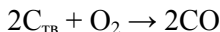
для  $a = 1$  и 3 равна соответственно  $3,3 \cdot 10^{45}$  и  $8,7 \cdot 10^{45}$ . Рассчитать изменение энергии Гиббса в процессе реакции при этих условиях. Указать направление самопроизвольного процесса.

**Задача 4.25.** Используя данные, приведенные в задаче 4.21, рассчитать  $\Delta G_{298}^0$  реакции



на 1 моль мономера для случаев с  $a = 2$  и 3. Оценить величины констант равновесия и указать направление самопроизвольного течения процесса.

**Задача 4.26.** Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции:



при 323°C, если термодинамические параметры участников реакции равны:

$$\Delta H_{298}^0(CO) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(C_{\text{тв}}) = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 8,79 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(CO) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(C_{\text{тв}}) = 5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(O_2) = 205,03 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(CO) = 197,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$



**Задача 4.27.** Рассчитать свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции:



при 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°C и графически найти температуру, при которой  $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$  равно 0, если термодинамические параметры ее участников равны:

$$\Delta H_{298}^0(H_2O) = -241,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(CO) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(C_{\text{тв}}) = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 8,79 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(H_2O) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(CO) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

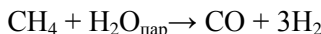
$$S_{298}^0(C_{\text{тв}}) = 5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(H_2O) = 188,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(CO) = 197,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(H_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

**Задача 4.28.** Рассчитать свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции:



при 800, 900, 1000, 1200 К и графически найти температуру, при которой  $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$  равно нулю, если термодинамические параметры ее участников равны:

$$\Delta H_{298}^0(CH_4) = -74,85 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(H_2O) = -241,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(CO) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(CH_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,117 \cdot 10^{-5}T^{-2} - 7,2 \cdot 10^{-9} T^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(H_2O) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(CO) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

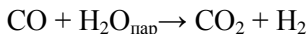
$$S_{298}^0(CH_4) = 186,19 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(H_2O) = 188,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(CO) = 197,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(H_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

**Задача 4.29.** Рассчитать свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции:



при 700, 800, 900, 1000, 1100 K и построить графики зависимостей  $\Delta H_{298}^0$ , реакции =  $f(T)$  и  $\Delta G_{298}^0 = f(T)$ , если термодинамические параметры ее участников равны:

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -110,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

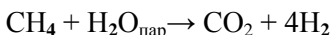
$$S_{298}^0(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{CO}) = 197,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

**Задача 4.30.** Рассчитать свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции:



при 700, 800, 900, 1000 K и графически найти температуру, при которой  $\Delta G_{\text{реакции}}^\circ$  равно нулю, если термодинамические параметры ее участников равны:

$$\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) = -74,85 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,117 \cdot 10^5 T^{-2} - 7,2 \cdot 10^9 T^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{CH}_4) = 186,19 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

## РАЗДЕЛ 5

### РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

---

#### *Ионное произведение воды. Водородный показатель.*

В экологической практике оценки уровня экологической обстановки важное значение имеет установление и сдвиг целого ряда равновесий в растворах. В данном разделе мы рассмотрим некоторые ионные равновесия в воде, как чрезвычайно важном и широко распространенном растворителе.

Вода представляет собой слабый электролит, ионизирующийся в очень малой степени по уравнению:



Константа равновесия этого процесса записывается следующим образом:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

откуда следует:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Легко показать, что произведение концентраций (а точнее было бы активностей) ионов, записанное в правой части последнего уравнения, близко к  $10^{14}$  и увеличивается с ростом температуры раствора. Эта величина называется ионным произведением воды и обозначается через  $K_w$ , т.е.

$$K_w = 10^{14}$$

Так как при электролитической диссоциации воды

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \text{ то } [\text{H}^+] = 10^{-7}.$$

Следовательно,  $\lg([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = \lg 10^{14}$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{14}$$

-  $\lg(\text{H}^+) = \text{pH}$ -водородный показатель раствора. Соответственно

$$-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

Тогда

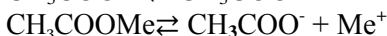
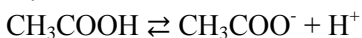
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Последнее равенство справедливо лишь при 22 °С, что следует из приложения 5.

**Буферные растворы.** Буферными называют растворы, позволяющие поддерживать их водородный показатель относительно постоянным при введении сильных кислот или сильных оснований. Они представляют собой растворы смесей слабых кислот и их солей, либо слабых оснований и также их солей. Рассмотрим вопросы буферности на конкретном примере, связанном с наличием в растворе смеси уксусной кислоты и ее соли щелочного металла. Первое соединение подвергается электролитической диссоциации в очень слабой степени, второе – полностью. В такой ситуации можно принять:



Запишем уравнение электролитической диссоциации веществ:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , в первом приближении, равно исходной (до диссоциации) концентрации кислоты. Тогда имеем:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot (C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}})$$

**Произведение растворимости.** К плохорастворимым электролитам обычно относятся соли, основания и кислоты с общей формулой  $K_m A_n$ , где  $K$ - одно- или многозарядный катион, а  $A$  – такой же анион. При растворении таких электролитов с образованием насыщенных растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой, устанавливается равновесие:



где произведение  $m \cdot n$  – абсолютная величина положительного или равного ему отрицательного заряда ионов.

По определению, выражение для константы равновесия последней реакции имеет вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n}{a_{K_m A_n}}$$

В знаменателе записана активность твердой фазы, которая постоянна, поэтому при изотермических условиях произведение:

$$K_{\text{равн}} \cdot a(K_m A_n)$$

является константой, называемой произведением растворимости, и в отечественной литературе обозначается как  $\Pi_p(K_m A_n)$ . В скобках указывается молекулярная формула рассматриваемого вещества. Таким образом:

$$\Pi_p(K_m A_n) = a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n$$

Учтем, что растворимость труднорастворимых электролитов ничтожна, поэтому их усредненные коэффициенты активности и коэффициенты активности отдельных ионов близки к 1. Тогда  $a_{K^{n+}} = C_{K^{n+}}$  и  $a_{A^{m-}} = C_{A^{m-}}$

Поэтому можно записать:

$$\Pi_p(K_m A_n) = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n,$$

где  $[K^{n+}]$  и  $[A^{m-}]$  — молярные концентрации катионов и анионов в растворе. Пусть растворимость труднорастворимого электролита равна  $S$ .

Тогда:

$$[K^{n+}] = mS; [A^{m-}] = nS$$

и, следовательно

$$\Pi_p(K_m A_n) = [mS]^m \cdot [nS]^n; S = \sqrt[m+n]{\frac{\Pi_p(K_m A_n)}{m^m n^n}}$$

В частных случаях:

- для 1,1-валентного электролита  $m=n=1$  (тип  $\text{AgCl}$ );
- для электролита типа  $\text{KA}_3$  (например,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):

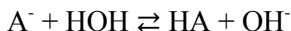
$$S = \sqrt[4]{\frac{\Pi_p(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{27}}$$

для электролита типа  $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3$

$$S = \sqrt[5]{\frac{\Pi_p(\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3)}{108}}$$

**Гидролиз солей.** Этот процесс существенно сказывается на величине водородного показателя локальных водных систем различного объема. Наличие в них значительных концентраций солей обусловлено как природными, так и антропогенными факторами, в частности, залповыми выбросами солевых рассолов или больших объемов менее концентрированных растворов.

а) **Гидролиз солей, анионы которых обладают выраженной донорной способностью** (анионы слабых кислот). В простейшем случае процесс описывается уравнением (одноосновная кислота):



Для константы гидролиза действительна зависимость:

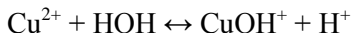
$$K_r = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Степень гидролиза (h), характеризующая долю гидролизованных частиц, выражается уравнением:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_{\text{соли}}}}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w C_{\text{соли}}}{K_a}}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_{\text{соли}}}}$$

б) **Гидролиз солей, катионы которых являются эффективными акцепторами электронных пар** (соли слабых одно- и многокислотных оснований).

В частном случае ( $K^{n+}$  – катион):  $K^{n+} + \text{HON} \leftrightarrow \text{KON}^{(n-1)} + \text{H}^+$   
например,



Константа гидролиза по первой ступени удовлетворяет уравнению:

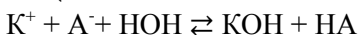
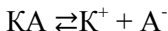
$$K_r = \frac{K_w}{K_B^{\text{II}}}$$

$K_B^{\text{II}}$  – константа электролитической диссоциации основания по соответствующей (в данном случае второй) ступени. Для рассматриваемого случая:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C_{\text{соли}}}{K_B^{\text{II}} a}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 7 + 1/2 \lg K_B^{\text{II}} - 1/2 \lg C_{\text{соли}}$$

с) **Гидролиз солей, образованных анионами и катионами соответственно эффективными донорами и акцепторами** (соли слабых кислот и оснований).

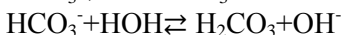
В общем виде для солей одноосновных кислот и однокислотных оснований можно записать:



$$K_T = \frac{K_w}{K_a K_b}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}; [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

т.е. величина pH растворов подобных солей не зависит от их концентрации. Гидролиз таких солей протекает в весьма значительной степени.

Существенный практический интерес представляют расчеты равновесий в растворах, содержащих анионы слабых многоосновных кислот, гидролизованных не полностью. Например, в растворах солей типа  $MeHCO_3$  реализуются равновесия:



что усложняет однозначную оценку равновесных концентраций частиц.

Исходя из принципа электронейтральности раствора, можно записать:

$$[Me^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-] + 2[CO_3^{2-}].$$

Кроме того, действительно уравнение материального баланса: Концентрация ионов металла равна исходной концентрации соли, следовательно:

$$C(MeHCO_3) + [H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-] + 2[CO_3^{2-}].$$

Вычитая предпоследнее уравнение из последнего, получаем:

$$[H^+] = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3]$$

Все члены правой части полученной зависимости можно выразить следующим образом:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}; \quad K_a^{II} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]},$$

$$[CO_3^{2-}] = K_a^{II} \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}, \quad [OH^-] = \frac{[K_w]}{[H^+]}$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-; K_a^I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]},$$

Используя эти зависимости, получим:

$$[H^+] = K_a^{II} \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_a^I}$$

Несложные преобразования дают:

$$[H^+] \left( 1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_a^I} \right) = \frac{K_w + K_a^{II} \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 \left( 1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_a^I} \right) = K_w + K_a^{II} \cdot [HCO_3^-]$$

обычно  $\frac{K_a^{II}}{[HCO_3^-]} \gg K_w$ , причем неравенство носит общий характер. Тогда получаем:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a^I K_a^{II} [HCO_3^-]}{K_a^I + [HCO_3^-]}}$$

В растворах средних и высоких концентраций  $[HCO_3^-] \gg K_a^I$ , следовательно,

$$K_a^I + [HCO_3^-] \approx [HCO_3^-]$$

Тогда  $[H^+] = \sqrt{K_a^I K_a^{II}}$ , и pH не зависит от концентрации соли:

$$pH = -lg \sqrt{K_a^I K_a^{II}}$$

Возможен и еще один случай, когда в очень разбавленных растворах  $[HCO_3^-] \ll K_a^I$ , тогда имеем:

$$[H^+] = \sqrt{K_a^{II} [HCO_3^-]} \text{ и } pH = -lg \sqrt{K_a^{II} [HCO_3^-]}$$

**Задача 5.1.** Рассчитать концентрацию ионов кадмия в растворе, содержащем  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л йодат-ионов после введения кадмия в виде нитрата, если произведение растворимости йодата кадмия равно  $2,3 \cdot 10^{-8}$ . Принять коэффициент активности анионов равным 1. Во сколько раз будет превышена в таком случае предельно допустимая концентрация ионов кадмия в водоемах рыбохозяйственного назначения, равная  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л?

*Решение:*

Запишем выражение для произведения растворимости:

$$\Pi_p(Cd(IO_3)_2) = [Cd^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2;$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\Pi_p(Cd(IO_3)_2)}{m^m n^n}} = \sqrt[3]{\frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,79 \cdot 10^{-3}$$

$$[IO_3^-] = 2S = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$



$$[Cd(IO_3)_2] = \frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{(5 \cdot 10^{-2})^2} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

**Приближенное решение.** В исходном растворе, не содержащем иодат-ионы, их концентрация насыщения в результате растворения соли равна  $2S$ . Т.к.  $3,58 \cdot 10^{-3} \ll 5 \cdot 10^{-2}$ , то можно пренебречь концентрацией ионов  $IO_3^-$ , образовавшихся в результате растворения йодата кадмия по сравнению с фоновой концентрацией. Тогда примем:

$$[IO_3^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[Cd(IO_3)_2] = [Cd^{2+}] = \frac{P_p(Cd(IO_3)_2)}{[IO_3^-]^2}$$

$$[Cd(IO_3)_2] = \frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{(5 \cdot 10^{-2})^2} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$[Cd^{2+}] = [Cd(IO_3)_2] = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ . Для пересчета на концентрацию мг/л полученный результат нужно умножить на  $10^3 M$  (Cd), где  $M(Cd)$  – молярная масса кадмия, равная 112,4 г/моль.

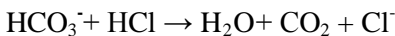
$$[Cd^{2+}] = 9,2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 \cdot 112,4; [Cd^{2+}] = 1,03 \text{ мг/л.}$$

Коэффициент превышения предельно допустимой концентрации  $\rho$  равен:

$$\rho = [Cd] / 5 \cdot 10^{-3} = 1,03 / 5 \cdot 10^{-3}, \rho = 206 \text{ раз}$$

**Задача 5.2.** В результате залпового выброса соляной кислоты в водоем, содержащий  $5 \cdot 10^5 \text{ м}^3$  воды, концентрация гидрокарбонат-иона понизилась на 50 мг/л. Считая, что других взаимодействий в водоеме не произошло, рассчитать массу 15% – го раствора кислоты, попавшей в водоем.

*Решение:*



$$\Delta n_1(HCO_3^-) = 50 \cdot 10^{-3} / 61 = 8,197 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

61 — молярная масса  $HCO_3^-$ , г/моль.

$$\Delta n_2(HCO_3^-) = \Delta n_1(HCO_3^-) \cdot 5 \cdot 10^8 = 8,197 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^8 = 409850 \text{ моль.}$$

$$\Delta n_2(HCO_3^-) = n(HCl); m(HCl) = \Delta n_2(HCO_3^-) \cdot M(HCl);$$

$$m_1(HCl) = 409850 \cdot 36,5; m_1(HCl) = 99,73 \text{ т.}$$

$$m_2(HCl) = m_1(HCl) / 0,15 = 99,73 / 0,15 = 664,87 \text{ т.}$$

**Задача 5.3.** Рассчитать произведение растворимости гидроксида металла (II), при котором в водном растворе с  $pH = 6$  не

будет превышена предельно допустимая концентрация ионов  $Me^{2+}$ , равная  $10^{-2}$  мг/л, если  $M(Me) = 100$  г/моль.

*Решение:*

Пусть молярная масса металла –  $M(Me)$ , а молекулярная формула гидроксида –  $Me(OH)_2$ . Исходя из определения произведения растворимости, имеем:

$$P_p(Me(OH)_2) = [Me^{2+}]/[OH^-]^2$$

Допустимая концентрация ионов металла равна:

$$[Me^{2+}]_{доп} = \frac{m(Me^{2+})}{M(Me^{2+})} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-3}}{M(Me)} = \frac{10^{-5}}{M(Me)}$$

$$P_p(Me(OH)_2) \leq \frac{10^{-5} [OH^-]^2}{M(Me)}$$

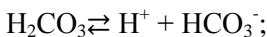
Если  $pH = 6$ , то  $pOH = 8$  и, следовательно,  $[OH^-] = 10^{-8}$

$$P_p(Me(OH)_2) \leq \frac{10^{-5} [OH^-]^2}{M(Me)}; \quad P_p(Me(OH)_2) \leq \frac{10^{-21}}{M(Me)}$$

При  $M(Me)=100$ ,  $P_p(Me(OH)_2) \leq 10^{-23}$

**Задача 5.4.** В результате залпового выброса с сахарного завода концентрация оксида углерода (IV) в воде водоема возросла с 0,4 до 30 мг/л. Как изменился водородный показатель водоема, в котором содержание гидрокарбонат-ионов в виде  $MeHCO_3$  равно 300 мг/л? Считать, что весь растворенный оксид находился в виде угольной кислоты,  $K'_a$  которой равна  $4,45 \cdot 10^{-7}$ , а  $K''_a = 4,69 \cdot 10^{-11}$ . Рассматривать воду водоема как карбонатную буферную систему.

*Решение:*



$$K^I_a = ([H^+] \cdot [HCO_3^-])/[H_2CO_3]$$

Электролитическую диссоциацию угольной кислоты 1-й ступени можно не рассматривать, т.к.  $K^II_a \ll K^I_a$ . Тогда

$$[H^+] = (K^I_a \cdot [H_2CO_3])/[HCO_3^-]$$

В силу ничтожной электролитической диссоциации кислоты по II-й ступени конечная величина  $[HCO_3^-]$  равна ее исходной величине.

$$pH = -lg \sqrt{\frac{K_a^I [H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{m(HCO_3^-)}{M(HCO_3^-)} = \frac{0,3}{61}$$

$$[HCO_3^-] = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$n(CO_2) = n(H_2CO_3); [H_2CO_3] \text{ численна равна } [H_2CO_3]$$

в 1 литре раствора

$$[H_2CO_3]_1 = \frac{0,4 \cdot 10^{-3}}{44} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[H_2CO_3]_2 = \frac{3,0 \cdot 10^{-2}}{44} = 6,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH_1 = -lg \frac{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 9,1 \cdot 10^{-6}}{4,92 \cdot 10^{-3}} = 9,1$$

$$pH_2 = -lg \frac{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 6,82 \cdot 10^{-4}}{4,92 \cdot 10^{-3}} = 7,2$$

$$\Delta pH_1 = pH_2 - pH_1; \Delta pH = 7,2 - 9,1 = -1,9$$

**Задача 5.5.** Кажущаяся константа электролитической диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна  $4,45 \cdot 10^{-7}$  и определяется выражением:

$$K_{\text{каж}}^I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]}$$

Ее истинная величина равна  $1,32 \cdot 10^{-4}$  и в изотермических условиях определяется зависимостью:

$$K_{\text{ист}}^I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$K_a^I$  угольной кислоты равна  $4,69 \cdot 10^{-11}$ . Найти соотношение молекул  $CO_2$  и  $H_2CO_3$  в растворе.

**Задача 5.6.** Сточные воды процессов цинкования, свинцевания и станения (нанесения олова) содержат катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$ . Найти отношение констант гидролиза этих ионов по первой ступени, если

$$K_a^{II} = (Zn(OH)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}; K_a^{II} = (Pb(OH)_2) = 3 \cdot 10^{-8}, K_a^{II} = (Sn(OH)_2) = 10^{-12}$$

*Решение:*

Для всех катионов константа гидролиза по первой ступени подчиняется уравнению:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_B^{II}}; K_c(Zn^{2+}) : K_c(Pb^{2+}) : K_c(Sn^{2+}) =$$

$$\frac{K_w}{K_a^{II} = (Zn(OH)_2)} : \frac{K_w}{K_a^{II} = (Pb(OH)_2)} :$$

$$\frac{K_a^{II} = (Sn(OH)_2)}{K_{\Gamma}(Zn^{2+}) : K_{\Gamma}(Pb^{2+}) : K_{\Gamma}(Sn^{2+})} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{20} : \frac{3 \cdot 10^{-8}}{1} : \frac{10^{-12}}{30000} =$$

**Задача 5.7.** Учитывая гидролиз по первой ступени, рассчитать изменение pH 0,1 М раствора карбоната калия после его разведения на порядок, если  $K_a^{II}, ^1$  кислоты равна  $4,69 \cdot 10^{-11}$ .

*Решение:*

$$[H^+]_1 = \sqrt{\frac{K_w K_a^{II}}{C_{1 \text{ соли}}}} [H^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w K_a^{II}}{C_{2 \text{ соли}}}}$$

$$\frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \sqrt{\frac{C_{1 \text{ соли}}}{C_{2 \text{ соли}}}} = \sqrt{10} = 3,62$$

$$[H^+]_2 = 3,62 [H^+]_1; \lg[H^+]_2 - \lg[H^+]_1 = \lg 3,62$$

$$-pH_2 + pH_1 = -\lg 3,62; pH_2 - pH_1 = 0,50$$

**Задача 5.8.** Рассчитать pH  $10^{-2}$  М раствора  $KHCO_3$ , если  $K_a = 1,32 \cdot 10^{-4}$ , а  $K_a^{II} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ . Как изменится величина водородного показателя раствора при его разведении в 100 раз?

*Решение:*

Первоначальный раствор.

$$[HCO_3^-] \gg K_a^I;$$

$$pH = -\lg \sqrt{K_a^I K_a^{II}}; pH_1 = 7,1$$

Разбавленный раствор.

$[HCO_3^-]$  соизмерима с величиной  $K_a^I$

$$\text{pH}_2 = -\lg \sqrt{\frac{K_a^I K_a^{II} [\text{HCO}_3^-]}{K_a^I + [\text{HCO}_3^-]}}$$

$$\text{pH}_2 = -\lg \sqrt{\frac{1,32 \cdot 10^{-4} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-4}}{1,32 \cdot 10^{-4} + 10^{-4}}} = 7,3$$

**Задача 5.9.** В воду попал цианистый аммоний. Какая величина pH будет навязана раствору, если  $K_a^I = 6,2 \cdot 10^{-10}$  и  $K_a^{II} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ? Какова степень гидролиза соли?

*Решение:*

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}, \quad \lg[H^+] = \lg \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}, \quad \text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 9,23$$

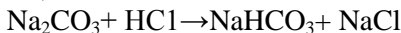
$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}, \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}$$

$$\frac{h}{1-h} = 0,96; \quad h = 0,96/1,96 = 0,49 \text{ (49\%)}$$

**Задача 5.10.** Какой объем 0,2 М раствора соляной кислоты надо добавить к 50 мл 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , чтобы получить раствор с  $\text{pH} = 10,33$ , если  $K_a^I = 1,33 \cdot 10^{-4}$  и  $K_a^{II} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ ?

*Решение:*

Примем, что при добавлении соляной кислоты протекает единственная реакция:



и карбонат натрия прореагирует полностью. Тогда  $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{HCO}_3^-)$ . В этом случае на 1 объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потребуется 1/2 объема раствора соляной кислоты и  $[\text{HCO}_3^-]$  составит 0,067 моль/л, т.к. произошло разбавление раствора в 1,5 раза.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a^I K_a^{II} [\text{HCO}_3^-]}{K_a^I + [\text{HCO}_3^-]}}, \quad [\text{HCO}_3^-] \gg K_a^I$$

В таком случае pH раствора не зависит от концентрации аниона и равен:

$$pH = -\lg \sqrt{K_a^I K_a^{II}} = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-4} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}};$$

$$pH \ll 10,33$$

Следовательно, чтобы получить заданную величину pH раствора, необходимо ввести меньшее количество кислоты с тем, чтобы создать соответствующую буферную систему. Ее pH задается формулой:

$$pH = pK_a - \lg(C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}})$$

В нашем случае ионы  $\text{HCO}_3^-$  играют роль кислоты,  $\text{CO}_3^{2-}$  – определяют концентрацию соли.

$$10,33 = -\lg 4,69 \cdot 10^{-11} - \lg(C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}})$$

$$\lg(C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}); \quad C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}} = 1 \text{ и } [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}].$$

Следовательно, должна прореагировать половина количества вещества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = (0,1 \cdot 0,025)/(2 \cdot 1000) = 0,0025 \text{ моля}$$

Исходя из уравнения реакции:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{CO}_3^{2-})$$

$$n(\text{HCl}) = C_{\text{раствора}}(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{раствора}} \text{ HCl})/1000$$

$$V_{\text{раствора}} \text{ HCl} = 12,5 \text{ мл}$$

**Задача 5.21.** В результате залпового выброса в водоем, содержащий  $10^6 \text{ м}^3$  воды, попало 400 т азотной кислоты (в пересчете на чистое вещество). Первоначальная карбонатная жесткость воды в водоеме составляла 10 ммоль/л  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Какова карбонатная жесткость воды после выброса? Каковы величины pH в водоеме до и после выброса, если принять, что образующаяся угольная кислота не разлагается с образованием оксида углерода (IV)? Принять константы диссоциации угольной кислоты по 1-й и 2-й ступеням равными соответственно  $4,5 \cdot 10^{-7}$  и  $4,8 \cdot 10^{-11}$ .

**Задача 5.22.** Рассчитать pH воды, если в отсутствие других факторов ее водородный показатель определяется наличием ионов алюминия в концентрации 2,7 мг/л, гидролизующихся до ионов  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ . Константу диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по третьей ступени принять равной  $1,4 \cdot 10^{-9}$ .

**Задача 5.23.** Как изменится pH 0,1 М раствора едкого натра, если в результате его насыщения  $\text{CO}_2$  образуется:

1. 0,1 М раствор гидрокарбоната натрия.

2. 0,1 М раствор карбоната натрия.

3. Раствор, содержащий 0,05 моль/л  $\text{NaHCO}_3$  и 0,05 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? Принять  $K_a^I = 1,32 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_a^{II} = 4,69 \cdot 10^{-11}$

**Задача 5.24.** Как изменится pH  $10^{-2}$  М раствора гидрокарбоната калия после разбавления его в 10 раз? Ответ обосновать.

**Задача 5.25.** Как изменится pH раствора 0,005 М  $\text{NH}_3$  + 0,005 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при разбавлении его в 10 раз? Ответ обосновать.

**Задача 5.26.** Чему равен водородный показатель чистой воды при 50 и 80°C? Необходимые данные взять в приложении 5.

**Задача 5.27.** В результате залпового выброса уксусной кислоты в водоем объемом  $10^6 \text{ м}^3$  концентрация ацетат-ионов в нем составила  $10^{-4}$  моль/л. Рассчитать массу попавшей в водоем кислоты, если  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

**Задача 5.28.** Вычислить концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и pH раствора, полученного смешением  $25 \text{ м}^3$  0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $15 \text{ м}^3$  0,1 М раствора ацетата натрия, если  $K_a^I = 8,9 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_a^{II} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ .

## РАЗДЕЛ 6

### КИНЕТИЧЕСКИЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ЭКОЛОГИИ

---

Радиохимические превращения, ведущие к существенному обострению экологической ситуации, являются необратимыми реакциями 1-го порядка. Поэтому эти вопросы объединены с кинетическими расчетами. Более того, именно в силу этих причин основные кинетические закономерности продемонстрированы именно на радиохимических примерах. В то же время в виду малой информированности читателей по вопросам полей, единиц и доз радиации эти сведения приведены здесь более подробно.

Активность  $A$  радиоактивного вещества представляет собой число спонтанных ядерных превращений  $dN$  в этом веществе за промежутки времени  $dx$ , т.е.

$$A = dN/dx$$

Единицей измерения активности в СИ является одно ядерное превращение в секунду (расп/с). Она получила название Беккерель (Бк). Внесистемная единица активности – Кюри (ки).

$$1 \text{ ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ расп/с} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк.}$$

Отношение активности радионуклида в радиоактивном образце к его массе, объему, площади поверхности называется соответственно удельной, объемной, поверхностной активностью и имеет размерность ки/г; ки/л; ки/км<sup>2</sup>.

Число радиоактивных атомов нуклида в источнике уменьшается со временем по следующему закону:

$$N_{\tau} = N_0 e^{-\lambda \tau}, \quad (6.1.)$$

где  $N_{\tau}$  и  $N_0$  – соответственно количество атомов к моменту времени  $\tau$  и их исходное число. Т.к. активность  $i$ -го нуклида, равная  $A_i$ , пропорциональна  $N_i$ , то можно записать:

$$A_{\tau} = A_0 e^{-\lambda \tau},$$

где  $A_{\tau}$  и  $A_0$  – соответственно активность радионуклида к моменту времени  $\tau$  и исходная величина радиоактивности.



Момент времени, к которому  $N_i = 0,5N_0$  обозначим как  $\tau_{1/2}$ . Тогда имеем:

$$1/2N_0 = N_0 e^{-\lambda \tau_{1/2}}$$

Откуда

$$e^{\lambda \tau_{1/2}} = 2; \lambda \tau_{1/2} = \ln 2; \lambda = \ln 2 / \tau_{1/2}; \lambda = 0,693 / \tau_{1/2}$$

Учтем, что масса радионуклида прямо пропорциональна числу его атомов. В силу этого справедлива зависимость:

$$m_\tau = m_0 e^{-\lambda \tau}$$

т.к.  $m_i = kN_i$ ; где  $k = M_i / N_A$ ,  $M_i$  и  $N_A$  — соответственно молярная масса одноатомных молекул химического элемента и число Авогадро.

С другой стороны,

$$m_{\tau,i} = m_{0,i} e^{-\tau \ln 2 / \tau_{1/2}}$$

откуда

$$m_{\tau,i} = 2^{-\tau / \tau_{1/2}} m_{0,i}$$

Тождественность сомножителей  $e^{-\tau \ln 2 / \tau_{1/2}}$  и  $2^{-\tau / \tau_{1/2}}$  легко показать, прологарифмировав их.

К исходному уравнению радиоактивного распада (6.1) можно прийти следующим образом. Как ранее отмечалось, спонтанный распад атомов радионуклидов представляет собой необратимую реакцию 1-го порядка, тогда можно записать:

$$-dN/d\tau = kN$$

Разделив переменные, имеем:

$$\int -dN/N = \int k d\tau;$$

$$-\ln N_\tau = k\tau + C$$

Из начальных условий ( $\tau = 0$ ) найдем величину константы интегрирования:

$$C = -\ln N_0$$

Окончательно имеем:

$$-\ln N_\tau = k\tau - \ln N_0$$

$$\ln \frac{N_0}{N_\tau} = k\tau;$$

$$-\ln \frac{N_\tau}{N_0} = k\tau$$

$$N_\tau = N_0 e^{-k\tau}$$

Следовательно, постоянная радиоактивного распада  $\lambda$  и константа скорости реакции радиоактивного превращения тождественны, что и следовало ожидать.

С другой стороны:

$$N_{\tau} = N_0 - x,$$

где  $x$  – число атомов радионуклида, претерпевшего превращение к моменту времени  $\tau$ . Тогда имеем:

$$- \ln(N_0 - x) = k\tau - \ln N_0;$$

$$k\tau = \ln \frac{N_0}{N_0 - x}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_0 - x}$$

Если вместо  $N_0$  использовать начальную концентрацию любого химического вещества  $C_0$ , претерпевающего превращение по механизму необратимой реакции 1-го порядка, то получим кинетическое уравнение любого соответствующего химического процесса:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}$$

Очевидно, что для распада  $i$ -го радионуклида справедливо уравнение

$$A_i = \lambda_i N_{\tau,i} = 0,693 N_i / \tau_{1/2}$$

С другой стороны,

$$m_{\tau,i} = \frac{N_{\tau,i}}{N_A} M_i$$

Физический смысл  $M_i$  и  $N_A$  рассмотрен ранее

$$m_{\tau,i} = M_i \cdot A_i \cdot \tau_{1/2} / 0,693 N_A$$

Если активность выражена в единицах кюри, необходимо ввести коэффициент  $3,7 \cdot 10^{10}$ . Тогда имеем:

$$m_{\tau,i} = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{0,693 \cdot 6,0226 \cdot 10^{23}} M_i \cdot A_i \cdot \tau_{1/2} = 8,9 \cdot 10^{-14} M_i \cdot A_i \cdot \tau_{1/2}$$

Акцентируем внимание читателя, что при использовании последней формулы необходимо выражать  $\tau$  в с,  $A$  в ки,  $M$  – в г/моль. Тогда получаем массу в г.

Рассмотрим вопросы, относящиеся к полю излучения. Под ним понимается распределение ионизирующих частиц во времени и пространстве. Мерой действия ионизирующего излучения является поглощенная доза. Она характеризует поглощен-

ную энергию, отнесенную к единице массы поглощающего (облучаемого) вещества.

Если в некотором объеме, содержащем массу  $d_m$  поглощенная энергия равна  $dE$ , то доза излучения  $D$  равна:

$$D = dE/dm$$

Ее средняя величина

$$\bar{D} = \Delta E/\Delta m$$

Единицей дозы излучения в СИ является 1 Грей (1 Гр) = Дж/кг. 1 Гр соответствует дозе излучения, при которой в 1 кг массы любого вещества выделяется энергия, равная 1 Дж независимо от вида и энергии частиц ионизирующего излучения.

Внесистемная единица поглощенной дозы – 1 рад. 1 рад =  $10^{-2}$  Дж/кг; 1 Гр = 100 рад.

Токсикологическое воздействие различных частиц ионизирующего излучения неодинаково. Для учета влияния их природы используется эквивалентная доза. Эквивалентная доза излучения  $H$  – произведение поглощенной дозы  $D$  в данном элементе биологической ткани и среднего безразмерного коэффициента качества ионизирующей частицы (приложение 6).

Единицей эквивалентной дозы в СИ является Зиверт (Зв). Внесистемная единица эквивалентной дозы – Бэр (биологический эквивалент рентгена).

$$1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг} = 100 \text{ бэр}; 1 \text{ бэр} = 10^{-2} \text{ Дж/кг}.$$

Для оценки воздействия фотонного излучения используется критерий, называемый экспозиционной дозой ( $D_v$ ). Экспозиционная доза характеризует отношение суммарного заряда всех ионов одного знака или пар ионов, созданных в объеме воздуха ионизирующим рентгеновским или  $\gamma$ -излучением, к массе воздуха, находящегося в этом объеме.

$$D_v = dQ/dm,$$

где  $Q$ -суммарный заряд ионов одного знака, созданных в воздухе при полном торможении электронов и позитронов, выбитых потоком фотонов с энергией  $h\nu$  в единице массы воздуха. Единицей экспозиционной дозы является 1 Кулон/кг ( $\text{Кл}\cdot\text{кг}^{-1}$ ). Кулон – единица количества электричества. Суммарному заряду 1 моль

однозарядных ионов одного знака соответствует 1 Фарадей (1 F), приблизительно равный 96500 Кулон.

Внесистемной единицей экспозиционной дозы является Рентген (Р).  $1Р=2,58 \cdot 10^{-4}$  Кл/кг. Он даст  $2,08 \cdot 10^9$  пар ионов в  $1 \text{ см}^3$  воздуха при нормальных условиях. 1 кл/кг соответствует  $6,24 \cdot 10^{18}$  однозарядных ионов одного знака в 1 кг воздуха при н.у. или примерно  $1 \cdot 10^{-5}$  моль однозарядных ионов того же типа.

Покажем это. 1 Кулон соответствует:

$$N_{\text{ионов}} = N_A / F;$$
$$N_{\text{ионов}} = 6,0226 \cdot 10^{23} / 96500 = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ ионов}$$

Количество вещества однозарядных ионов одного знака, соответствующее суммарному заряду в 1 Кулон, равно:

$$n(\text{ионов}) = 1/F = 1/96500$$

1 Кл/кг соответствует поглощенной дозе в 33,85 Гр в воздухе или 36,9 Гр в биологической ткани.

1 Рентген соответствует поглощенной дозе в 0,873 рад в воздухе или 0,95 рад в биологической ткани. Он же соответствует  $9,5 \cdot 10^{-3}$  Зв.

**Задача 6.1.** Рассчитать количество однозарядных ионов одного знака заряда, которое при нормальных условиях образует в  $1 \text{ см}^3$  воздуха 1 рентген.

*Решение:*

Число однозарядных ионов одного знака, образуемое в 1 кг воздуха равно:

$$N_{1,\text{ионов}} = 2,58 \cdot 10^{-4} N_A / F;$$
$$N_{1,\text{ионов}} = 2,58 \cdot 10^{-4} \cdot 6,0226 \cdot 10^{23} / 96500 = 1,61 \cdot 10^{15}.$$

При нормальных условиях масса 1 л воздуха равна:

$$m_1 (\text{воздуха}) = M(\text{воздуха}) / V_m = 29 / 22,4 = 1,29 \text{ г}$$

Тогда масса  $1 \text{ см}^3$  воздуха

$$m_2 (\text{воздуха}) = 1,29 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$$

Количество однозарядных ионов одного знака в  $1 \text{ см}^3$  воздуха равно:

$$N_2 (\text{ионов}) = N_1 (\text{ионов}) \cdot m_2 (\text{воздуха})$$
$$N_2 (\text{ионов}) = 1,61 \cdot 10^{15} \cdot 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 2,077 \cdot 10^9$$

**Задача 6.2.** Рассчитать величину эквивалентной дозы, которой соответствует в воздухе экспозиционная доза в 1 рентген.

*Решение:*

1 Кл/кг соответствует в воздухе поглощенной дозе в 33,85 Грей и, следовательно, такой же величине (в Зивертах) эквивалентной дозы в случае образцового излучения, каким является фотонное излучение с коэффициентом качества, равным 1 (приложение 6).

Тогда 1 Р соответствует  $2,58 \cdot 10^{-4}$  Д·К,Зв.

Д – величина поглощенной дозы (Гр), К – коэффициент качества.

Следовательно, 1 Р соответствует:

$2,58 \cdot 10^{-4} \cdot 33,85$  Зв, т.е.  $8,73 \cdot 10^{-3}$  Зв или  $8,73 \cdot 10^{-1}$  бэр.

**Задача 6.3.** Какова величина эквивалентной дозы, если поглощенная энергия в результате нейтронного излучения с энергией нейтронов 5 МэВ составила 1,2 Дж в массе вещества, равной 15 кг? Использовать приложение 6.

*Решение:*

$D = E/m$ ;  $H = E \cdot K/m$ ;  $H = 1,2 \cdot 10/15 = 0,8$  Зв

**Задача 6.4.** Радиационный фон в воздухе составляет 15 мкР/час. Какое количество однозарядных ионов одного знака заряда образуется в 1 м<sup>3</sup> воздуха при температуре 20°C и давлении 10<sup>5</sup> Па за счет фотонного излучения? Какой эквивалентной дозе в год это соответствует?

*Решение:*

Найдем величину молярного объема.

$PV_m = RT$ ;  $V_m = RT/P = 8,31 \cdot 293 \cdot 10^3/10^5 = 24,3$  л/моль

Масса 1 м<sup>3</sup> воздуха составит:

$m(\text{воздуха}) = V(\text{воздуха}) \cdot M(\text{воздуха})/V_m = 103 \cdot 29/24,3 = 1,2$  кг

$N(\text{ионов}) = 2,58 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot N_A/F$ ;

$N(\text{ионов}) = 2,58 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 6,0223 \cdot 10^{23}/96500 = 2,89 \cdot 10^8$

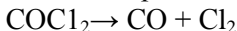
Величина эквивалентной дозы (H) в час равна:

$H_1 = 8,73 \cdot 10^{-1} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,2$ ;  $H_1 = 1,57 \cdot 10^{-5}$  мЗв.

Величина эквивалентной дозы за год составляет:

$H_2 = 1,57 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 365 = 0,138$  мЗв.

**Задача 6.5.** При определенных условиях произошел залповый выброс фосгена, спонтанный распад которого по реакции:



протекает как необратимая реакция первого порядка, с константой скорости  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . За какое время в замкнутом объеме при неизменных внешних условиях концентрация фосгена снизится в 100 раз?

*Решение:*

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0 - x};$$

$$\tau(\text{сутки}) = \frac{1}{5 \cdot 10^{-6} \cdot 24 \cdot 3600} \ln \frac{C_0}{C_0 - 0,99 C_0} = 10,7 \text{ суток}$$

**Задача 6.6.** Время полураспада изотопа франция с относительной атомной массой 212 равно 19,3 минуты. Во сколько раз уменьшится число атомов этого изотопа через 2 часа?

*Решение:*

$$N_1 = N_0 2^{-\tau/\tau_{1/2}};$$

$$N_0/N_1 = 2^{-\tau/\tau_{1/2}} = 74,4$$

**Задача 6.7.** Найти общую массу изотопов  $^{223}\text{Fr}$  ( $\tau_{1/2} = 21$  мин) и  $^{222}\text{Fr}$  ( $\tau_{1/2} = 15$  мин) через 0,5; 1,0; 2 и 3 часа, если в начальный момент она была равна 1 г, а массовая доля первого радиоизотопа составляла 0,8.

*Решение:*

$$m_1 = \omega m_0 e^{-\tau \ln 2 / T_1}; m_1 = (1 - \omega) m_0 e^{-\tau \ln 2 / T_2}$$

$\omega$  – массовая доля первого изотопа в смеси в исходный момент,  $T_1$  и  $T_2$  – времена полураспада первого и второго изотопов. Масса изотопов к моменту времени  $\tau$  равна:

$$m_0(\tau) = m_0 [\omega e^{-\tau \ln 2 / T_1} + (1 - \omega) e^{-\tau \ln 2 / T_2}]$$

Через 0,5 часа  $m_0(\tau)$  составит:

$$m(\tau) = 1,0 [0,8 e^{-30 \ln 2 / 21} + (1 - 0,8) e^{-30 \ln 2 / 15}] = 0,35 \text{ г.}$$

Для последующих времен  $m(\tau)$  равна 0,12; 0,02 и 0,002 г.

**Задача 6.8.** Найти активность образца изотопа йода с молярной массой 131, если его масса  $10^{-3}$  г, а время полураспада нуклида составляет 8,1 суток.

*Решение:*

$$m(I) = 8,9 \cdot 10^{-14} M(I) \cdot A \cdot \tau_{1/2};$$

$$A = 10^{-3} / 8,9 \cdot 10^{-14} \cdot 131 \cdot 8,1 \cdot 24 \cdot 3600 = 122,6 \text{ ки}$$

**Задача 6.9.** Рассчитать количество однозарядных ионов одного знака заряда, которое образует в  $1 \text{ м}^3$  воздуха при нормальных условиях фотонное излучение экспозиционной дозой в  $1 \text{ мР}$ ?

**Задача 6.10.** При  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5 \text{ Па}$  в  $1 \text{ м}^3$  воздуха образовано  $2 \cdot 10^{12}$  однозарядных ионов одного знака заряда. Рассчитать экспозиционную дозу, вызвавшую этот эффект.

**Задача 6.11.** Какова величина эквивалентной дозы, если поглощенная энергия в результате протонного излучения с энергией протонов  $7 \text{ МэВ}$  составила  $1,4 \text{ Дж}$  в массе вещества, равной  $28 \text{ кг}$  (использовать приложение 6)?

**Задача 6.12.** Какова величина поглощенной энергии массой  $10 \text{ кг}$ , если в результате нейтронного излучения с энергией нейтронов  $18 \text{ КэВ}$  величина эквивалентной дозы составила  $0,3 \text{ Зв}$ ?

**Задача 6.13.** Радиационный фон в воздухе составляет  $12 \text{ мкР/час}$ . Какое количество однозарядных ионов одного знака заряда образуется в помещении объемом  $100 \text{ м}^3$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5 \text{ Па}$  за счет фотонного излучения? Какой эквивалентной дозе в год это соответствует?

**Задача 6.14.** Радиационный фон в воздухе составляет  $15 \text{ мкР/час}$ . Какому количеству Кл/(кг·час) это соответствует?

**Задача 6.15.** В координатах «снижение радиоактивности (число раз) – время от начала процесса» построить график зависимости распада радиоактивного изотопа I, время полураспада которого составляет  $8,1$  суток. Для построения графика использовать время, за которое масса изотопа уменьшится в  $10$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ , и  $10^4$  раза.

**Задача 6.16.** Время полураспада изотопов  $^{90}_{38}\text{Sr}$  и  $^{137}_{55}\text{Cs}$  равно соответственно  $19,9$  и  $33$  года. Какой из этих радиоактивных изотопов присутствовал, если за  $46,2$  года исходная масса изотопа уменьшилась в  $5$  раз?

**Задача 6.17.** Найти время полураспада изотопов  $^{132}_{53}\text{I}$  и  $^{133}_{53}\text{I}$ , если за 24 часа исходная масса первого уменьшилась в 1024 раза, а второго – в 2,295 раза.

**Задача 6.18.** В организме человека содержится 0,3 г ионов  $\text{Sr}^{2+}$ . Рассчитать активность, создаваемую стронцием, если принять, что в его составе имеется радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  со временем полураспада 19,9 лет, составляющий 0,01 мас. % атомов элемента.

**Задача 6.19.** Найти активность насыщенного раствора оксалата стронция, если произведение растворимости соли  $5,6 \cdot 10^{-8}$  и в составе металла находится  $10^{-2}$  мас. % изотопа  $^{90}\text{Sr}$ , время полураспада которого 19,9 лет.

**Задача 6.20.** Имеется 1 г радиоактивного йода, содержащего поровну (по массе) изотопы  $^{132}_{53}\text{I}$  и  $^{133}_{53}\text{I}$ , время полураспада которых соответственно равно 2,4 часа и 20,8 часа. Какова масса йода, оставшегося через сутки?

**Задача 6.21.** Исходная масса смеси изотопа  $^{90}_{38}\text{Sr}$  со временем полураспада 19,9 года и одного из радиоактивных изотопов цезия, равная 1 г, за 25 лет уменьшилась до 0,505 г. Первоначальные массы изотопов в смеси были равны. Найти время полураспада изотопа цезия.

**Задачи 6.22.** Рассчитать массы радиоактивных изотопов, время полураспада и атомные массы которых приведены в таблице, необходимые для создания радиоактивности в 10 кюри.

Изотоп	$^{133}_{54}\text{Xe}$	$^{131}_{53}\text{I}$	$^{129}_{53}\text{I}$	$^{133}_{53}\text{I}$	$^{141}_{58}\text{Ce}$
$\tau_{1/2}$ , сутки	5,3	8,1	$6,2 \cdot 10^9$	0,87	33

**Задача 6.23.** Найти радиоактивность, создаваемую смесью изотопов  $^{131}\text{I}$  и  $^{132}\text{I}$  общей массой 1 г со временем полураспада соответственно 8,1 суток и 2,4 часа, если массовая доля первого изотопа в смеси в исходный момент составляет 0,3.

**Задача 6.24.** Радиоактивность смеси изотопов  $^{133}\text{I}$  и  $^{132}\text{I}$  массой  $10^{-3}$  г равна 1996 кюри. Массовая доля первого изотопа в смеси в исходный момент равна 0,1, а время его полураспада 2,4 часа. Найти время полураспада второго изотопа.

**Задача 6.25.** Может ли существовать изотоп, смесь которого с  $^{133}\text{I}$  (время полураспада 20,8 часа) общей массой  $10^{-5}$  г создаст



радиоактивность 1,5 кюри, если его массовая доля в смеси равна 0,1, а время полураспада – 10 часов? Ответ обосновать.

**Задача 6.26.** Рассчитать время полураспада изотопов  $^{90}_{38}\text{Sr}$  и  $^{132}_{53}\text{I}$ , если их массы, равные  $10^{-3}$  г, создают радиоактивность соответственно 9833 и 0,199 кюри.

**Задача 6.27.** Найти радиоактивность, создаваемую смесью изотопов  $^{132}_{53}\text{I}$  и  $^{133}_{53}\text{I}$  с исходной массой 0,1 г и временем полураспада соответственно 8,1 суток и 2,4 часа, если массовая доля первого изотопа в исходной смеси составляет 0,3.

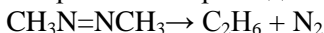
**Задача 6.28.** Предельно допустимые концентрации ряда радиоактивных изотопов в воде открытых водоемов приведены в таблице. Найти массу этих изотопов в 1 л воды при известном времени их полураспада.

Изотоп	ПДК, кюри/л	$\tau_{1/2}$ , годы	Масса (ответ)
$^{14}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-7}$	5568	
$^{55}\text{Fe}$	$3 \cdot 10^{-8}$	2,9	
$^{90}\text{Sr}$	$3 \cdot 10^{-11}$	19,9	
$^{137}\text{Cs}$	$1 \cdot 10^{-9}$	33	

**Задача 6.29.** В момент измерения уровень радиоактивности по  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  составил соответственно 0,18 и 0,016 ки/км<sup>2</sup>. Рассчитать массу изотопов этих металлов на площади 1 км<sup>2</sup>, входящих в состав химических соединений и создающих найденную радиоактивность, если время полураспада изотопа цезия 33 года, а стронция – 19,9 лет.

**Задача 6.30.** Рассчитать массовую долю изотопа  $^{200}\text{Po}$  ( $\tau_{1/2} = 8$  мин) в его смеси с изотопом  $^{201}\text{Po}$  ( $\tau_{1/2} = 18$  мин) через 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 часа от начала фиксации радиоактивного превращения, если в исходный момент массовая доля изотопа  $^{200}\text{Po}$  равна 0,6.

**Задача 6.31.** Диазометан представляет собой высокотоксичное вещество, которое самопроизвольно распадается по уравнению

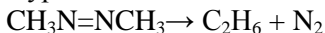


необратимой реакции первого порядка. Константа скорости процесса разложения подчиняется полуэмпирическому уравнению

$$k = 1,1 \cdot 10^{16} e^{-209000/RT}$$

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ,  $T$  – абсолютная температура. Рассчитайте константу скорости реакции при 27, 100, 200, 300, 400 и 500°C.

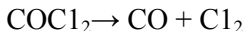
**Задача 6.32.** Константа скорости ( $k$ ) разложения диазометана, протекающего по уравнению



как необратимая реакция первого порядка, при некоторой температуре равна  $0,01 \text{ с}^{-1}$ . Исходная концентрация диазометана в долях ПДК равна 20. Через какое время его концентрация станет равной ПДК?

**Задача 6.33.** По условиям предыдущей задачи рассчитать, через какое время концентрация азометана уменьшится вдвое.

**Задача 6.34.** Константа скорости разложения фосгена, протекающего по уравнению



как необратимая реакция 1-го порядка, при некоторой температуре равна  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Какова исходная концентрация фосгена в единицах ПДК, если за 4 суток она стала равной ПДК?

**Задача 6.35.** Концентрация фосгена в результате самопроизвольного разложения уменьшилась в 10 раз. За какой период времени это произошло при условиях предыдущей задачи?

**Задача 6.36.** В реакционном сосуде протекают две параллельные реакции. Одна – контролируемая, характеризующаяся энергией активации 5 кДж/моль и константой скорости при 20°C, равной 5 условным единицам. Энергия активации второй реакции, неконтролируемой, ведущей к образованию очень токсичного вещества, – 80 кДж/моль, и при той же температуре ее константа скорости равна 1 условной единице (размерности констант скоростей обеих реакций одинаковы). При какой температуре величины констант скоростей реакций станут равны?

**Задача 6.37.** В реакционном сосуде протекают две параллельные реакции. Одна – контролируемая, характеризующаяся энергией активации 10 кДж/моль и константой скорости при 20°C в 5 условных единиц. Энергия активации второй – неконтролируемой реакции, ведущей к образованию очень токсичного вещества, – 100 кДж/моль, и при той же температуре ее кон-

станта скорости равна одной условной единице (размерности констант скоростей обеих реакций одинаковы).

При какой температуре константа скорости второй реакции станет в 10 раз больше константы скорости первой реакции?

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### *Приложение 1*

#### Предельно допустимые концентрации ряда индивидуальных веществ в воздухе рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>) и в воде водоемов (ПДК<sub>в</sub>)

Вещество	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/л
Легкие C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> , где n = 2m + 2, 2m	100	-
Метанол, CH <sub>3</sub> OH	5	3
Этанол, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1000	-
1-пропанол, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	-
2-пропанол, CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	980	0,25
1-бутанол, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH	10	11
2-бутанол, CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	450	-
1-октанол, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	1
Этиленгликоль C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,1	-
Этаналь, CH <sub>3</sub> CHO	5	0,2
Пропаналь, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	5	-
Метановая, HCOOH	1	-
Этановая, CH <sub>3</sub> COOH	5	-
Пропановая, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2	-
Бутановая, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	1	-
Октановая, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	10	-
Метиламин, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1	1
Этиламин, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	18	-
Пропиламин, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5	0,5
Бутиламин, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	10	4,0
Фракции предельных алифатических аминов C <sub>7</sub> – C <sub>9</sub>		0,07
C <sub>10</sub> – C <sub>16</sub>	-	0,038
C <sub>16</sub> – C <sub>20</sub>	10	0,026
<b>Ароматические соединения</b>		
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5	0,5
Толуол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	50	0,5
Ксилолы, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	-
Метантиол, CH <sub>3</sub> SH	0,8	0,0002
Бутантиол, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	35	0,006

Вещество	ПДК <sub>рз</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/л
<b>Неорганические соединения</b>		
Кадмия	0,05	-
Меди	0,5	-
Свинца	0,01	-
Ртут	0,2	-
Хрома (VI)	0,01	-
Марганца	0,03	-
Никеля	0,05	-
Хлор, Cl <sub>2</sub>	1	-
Сероводород, H <sub>2</sub> S	10	-
Оксид углерода (II), CO	20	-
Оксид серы (IV), SO <sub>2</sub>	10	-
Оксиды азота, NO <sub>x</sub>	2	-
Серная кислота, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	-
Оксид ванадия, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	-
Синильная кислота, HCN	0,3	-
<b>Пестициды</b>		
Дактал	1 (мг/л)	3 (мг/кг)
Промстрин	3	0,15
2,4-Д-аминная соль	0,2	не допуск.
Карбофос	0,05	1,0
Хлорофос	0,05	0,1
Симазин	0,1	0,05
Гексахлорбутадиен, C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	0,01	не допуск.
Мстафос	0,02	не допуск.
Гептахлор, C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>	0,05	не допуск.
γ-ГХЦГ	0,02	0,2
Гранозан, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClHg	0,0001	не допуск.
Ацетон, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	200	-
Фенол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,3	-
Бенз/а/пирен, C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	-
<b>Ионы тяжелых металлов в водоемах рыбохозяйственного назначения</b>		
Олово (II)	-	0,56
Железо (II)	-	5 · 10 <sup>-3</sup>
Алюминий (III)	-	0,04
Марганец (II)	-	0,01
Кобальт (II)	-	0,01
Цинк (II)	-	0,01
Никель (II)	-	0,01
Ртуть (II)	-	10 <sup>-5</sup>
Медь (II)	-	10 <sup>-3</sup>
Кадмий (II)	-	5 · 10 <sup>-3</sup> (к природно- му фону)

Вещество	ПДК <sub>рз</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/л
Вещество	ПДК <sub>рз</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>в</sub> , мг/л
Mo <sup>+6</sup> (MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )		1,2·10 <sup>-3</sup> (к природ- ному фону)
W <sup>+6</sup> (WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-	3·10 <sup>-4</sup> (к природному фону)
Cr <sup>+6</sup> (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	-	0,02
<b>Металлы в воде орошения</b>		
Стронций		7,0
Алюминий	-	5,0
Литий	-	2,5
Железо	-	5,0
Цинк	-	1,0
Марганец	-	0,2
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	-	0,5
Молибден	-	0,01
Ванадий	-	0,1
Вольфрам	-	0,05
Висмут	-	0,1
Никель	-	0,2
Медь	-	0,2
Хром (Cr <sup>+6</sup> )	-	0,1
Кобальт	-	0,05
Свинец	-	0,03
Кадмий	-	0,01
Ртуть	-	0,005
<b>Неметаллы в воде орошения</b>		
Бериллий	-	0,1
Мышьяк	-	0,005
Фтор	-	1,0
Бор	-	0,3
Селен	-	0,02

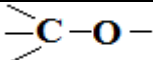
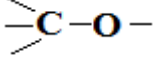
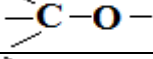
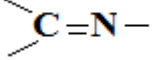
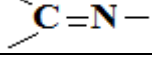
## Приложение 2

### Биологическая активность химической связи

Характер химической связи	$j_i$	Класс соединения
	0,8	Предельные, непредельные, циклические, нециклические углеводороды
	51,4 173,7	Предельные циклические соединения Предельные нециклические соединения
	2097,1	Непредельные углеводороды с тройной связью
 сопряженная связь	242,4	Непредельные нециклические соединения
 обычная связь	451,8	Непредельные нециклические соединения
	1126,5	Незамещенные ароматические углеводороды
	507,9	Замещенные ароматические углеводороды с одной боковой или двумя боковыми цепями
	7057,9	Замещенные ароматические углеводороды с непредельными боковыми цепями
	2230,3	Оксиды азота
	4460,6	Оксиды азота
	-6242,7	Нитросоединения алифатического ряда
	119027,8	Циклические нитросоединения Циклические моонитрососдинния

Характер химической связи	j <sub>i</sub>	Класс соединения
	27970,0	Ароматические мононитросоединения
	77851,5	Ароматические динитросоединения
	66442,0	Ароматические тринитросоединения
	283,8	Аммиак
	97856,8	Цианиды
	6113,5 1565,7 3266,2 35914,6 33302,0 97551,4	Первичные алифатические амины Вторичные алифатические амины Третичные алифатические амины Алифатические диамины Ароматические амины Циклические амины
	318864,8	Неорганические амины
	4817,6	Гетероциклические соединения
	9635,2	Гетероциклические соединения
	1400	Оксид углерода
	213,8 8753,8	Предельные кетоны Циклические предельные кетоны
	21273,9	Предельные альдегиды (у карбонильной группы)
	-12517,8	Предельные альдегиды (у карбонильной группы)
	21987,7 2465,7	Нециклические оксиды, карбоновые кислоты, гетероциклические оксиды
	8507,9 -21648,2 100223,6 -5214,5	Органические кислоты Одноатомные предельные спирты Непредельные спирты Ароматические спирты



Характер химической связи	j <sub>i</sub>	Класс соединения
	68,1	Алифатические простые эфиры
	6535,3	Сложные эфиры предельных спиртов
	10306,9	Сложные эфиры непредельных спиртов
	1644538,3	Алифатические изоцианиды
	139778,4	Ароматические изоцианиды

### Приложение 3

#### Константы ряда индивидуальных химических соединений, необходимые для расчета относительной интегральной опасности

Вещество	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>с.с.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	$a_3$	$\gamma_3$	$\delta_3$	$\beta_3$	$\lambda_3$	$A_3$
CO	20	3	1	1	1	1	1	1
SO <sub>2</sub>	10	0,05	11	1	2	1	1	54,8
H <sub>2</sub> S	10	0,008	27,4	1	2	1	1	49
NO <sub>x</sub>	2	0,04	27,4	1	1,5	1	1	41,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,1	24,5	1	2	1	1	10,4
Легкие C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	100	1,5	0,63	1	1	2	1	1,26
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	200	0,35	0,93	1	1	2	1	2,22
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,3	0,003	258	1	1,2	1	1	310
бенз/а/пирен	1,5·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>	6,3·10 <sup>5</sup>	2	2	1	1	1,26·10 <sup>6</sup>
HCN	0,3	0,01	141	1	2	1	1	282
Cl <sub>2</sub>	0,03	0,01	447	2	1,2	1	1	1073
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	0,002	245	5	1	1	1	1225
Соединения Cr(VI)	0,01	1,5·10 <sup>-3</sup>	2000	5	1	1	1	10 <sup>4</sup>
Соединения Mn	0,03	10 <sup>-3</sup>	1414	5	1	1	1	7070
Соединения Ni	0,05	10 <sup>-3</sup>	1095	5	1	1	1	5475
ZnO	0,5	0,05	49	5	1	1	1	245
Соединения Hg	0,01	3·10 <sup>-4</sup>	4472	5	1	1	1	22400
Соединения Pb	0,01	3·10 <sup>-4</sup>	4472	5	1	1	1	22400

#### Приложение 4

### Величины констант уравнения Ван-дер-Ваальса ряда газов

Природа газа	$a, \text{м}^6 \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b^f \cdot 10^5, \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
H <sub>2</sub>	0,025	2,66
N <sub>2</sub>	0,141	3,91
O <sub>2</sub>	0,138	3,18
Cl <sub>2</sub>	0,658	5,62
NO	0,136	2,79
NO <sub>2</sub>	0,535	4,42
H <sub>2</sub> O	0,554	3,05
CH <sub>4</sub>	0,228	4,28
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,556	0,65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,878	8,44
CO	0,150	3,98
CO <sub>2</sub>	0,364	4,42

<sup>f</sup> увеличено в 10<sup>5</sup> раз

## *Приложение 5*

### **Ионное произведение воды при различных температурах**

T, °C	$K_w$	$\sqrt{K_w}$	T, °C	$K_w$	$\sqrt{K_w}$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	$0,36 \cdot 10^{-7}$	30	$1,899 \cdot 10^{-14}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$
5	$0,21 \cdot 10^{-14}$	$0,45 \cdot 10^{-7}$	35	$2,71 \cdot 10^{-14}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$0,60 \cdot 10^{-7}$	40	$3,80 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$
15	$0,58 \cdot 10^{-14}$	$0,76 \cdot 10^{-7}$	50	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$2,87 \cdot 10^{-7}$
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	60	$12,6 \cdot 10^{-14}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	70	$21,0 \cdot 10^{-14}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$
25	$1,27 \cdot 10^{-14}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	80	$34,0 \cdot 10^{-14}$	$5,83 \cdot 10^{-7}$

## *Приложение 6*

### **Коэффициенты качества К различных видов излучения**

Частица	К
$\beta^+$ , $\beta^-$ , $\gamma$ - кванты	1
Нейтроны с энергией менее 20 КэВ	3
Протоны с энергией менее 10 МэВ	10
Нейтроны с энергией 0,1 – 10 МэВ	10
$\alpha$ -частицы с энергией менее 10 МэВ	20

Учебное электронное издание

**Цыганкова Людмила Евгеньевна**  
**Вигдорович Владимир Ильич**  
**Урядникова Марина Николаевна**  
**Урядников Александр Алексеевич**  
**Алехина Ольга Владимировна**

**ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИИ.  
СБОРНИК ЗАДАЧ**

*Учебно-методическое пособие*

Текст пособия представлен в авторской редакции

Компьютерная верстка *С.Г. Павловой*

Дизайн обложки *В.А. Ерофеева*

ISBN 978-5-00078-403-7



Подписано к использованию 29.12.2020 г. Заказ № 20301

Объём издания – 1,88 Мб

Комплектация издания – 1 pdf-файл

Издательский дом «Державинский»  
392008, г. Тамбов, ул. Советская, 190г  
Телефон: 8 (4752) 45-28-19  
e-mail: izdat\_tsu09@mail.ru

