

07, июль 2017

УДК 546

**Аналитическое выявление априорных физико-химических параметров
влияющих на состав природных поверхностных вод
(на примере реки Яуза)**

*Кизилова А.С., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Экология и промышленная безопасность»*

*Цуркан М.А., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Технологии сварки и диагностики»*

*Научный руководитель: Волков А.А., к.х.н., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедры «Химия»
bauman@bmstu.ru*

Природные воды являются открытыми термодинамическими системами. Термодинамическая система (ТДС) – это объект изучения термодинамики, совокупность физических тел, которые могут взаимодействовать энергетически между собой и с другими телами, а также обмениваться с ними веществом. ТДС состоит из большого числа частиц, что их состояние можно охарактеризовать макроскопическими параметрами: плотность, давление, концентрация веществ, образующих ТДС, и т.д. ТДС находится в равновесии, если параметры системы с течением времени не меняются и в системе нет каких-либо стационарных потоков (теплоты, вещества и др.). [1]

В состав ТДС включаются все частицы, имеющиеся в изучаемой области пространства, это приводит к тому, что в рассматриваемом объеме могут находиться две или более квазинезависимые парциальные подсистемы частиц. Тогда, например, газовую смесь характеризуют парциальными давлениями, составляющих ее газов.

Каждая ТДС имеет границы, которые отделяют ее от окружающей среды. Границей ТДС р. Яуза являются подстилающие дно породы и воздушное пространство. Как и любая открытая ТДС, р. Яуза обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Поверхностные природные воды сильно подвержены колебаниям температуры из-за теплообмена с воздухом, поэтому при выявлении факторов, влияющих на состав

природных поверхностных вод, следует рассмотреть, как изменение температуры отражается на свойствах растворимости. Для этого воспользуемся принципом Ле-Шателье: *если изменить одно из условий, при котором система находится в состоянии равновесия – концентрацию, давление или температуру, — то равновесие сместится в направлении той реакции, которая противодействует этому изменению.* Из него следует, что при увеличении температуры направление реакции будет смещаться в сторону ее уменьшения. То есть при увеличении температуры в реакциях с выделением энергии растворимость веществ уменьшается [2].

Рассмотрим более подробно изучаемый водный объект – реку Яуза.

Яуза начинается за МКАДом в районе Национального парка «Лосиный остров», течет через Мытищи и северные районы Москвы, пересекает Ярославское направление железной дороги и впадает в Москву возле сталинской высотки – Дома на Котельнической набережной.

В реку Яуза впадает большое число московских речек, в том числе и подземных. Под Яузой проходят три ветки метро и Лефортовский тоннель; над рекой - 5 железнодорожных, 22 автомобильных и 2 метромоста.

Что касается состава вод Яузы, то здесь можно проследить явную тенденцию к загрязнению взвешенными веществами, труднорастворимой органикой (по ХПК) и нефтепродуктами. Все они поступают в водный объект с поверхностным и производственным стоком предприятий. В 2010 году превышения среднегодовых концентраций в соответствии с нормативами культурно-бытового водопользования отмечены по содержанию в воде

- взвешенных веществ до 5,32 ПДКк-б (57,2 мг/л),
- железа до 2,28 ПДКк-б (0,68 мг/л),
- марганца до 2,82 ПДКк-б (0,28 мг/л),
- ХПК до 1,9 ПДКк-б (56 мгО/л),
- нефтепродуктов до 2,98 ПДКк-б (0,89 мг/л).

В черте города происходит дополнительное загрязнение реки за счет сбросов производственных, ливневых и талых вод. В связи с этим к устью реки качество воды значительно ухудшается. Наибольшее увеличение содержания в реке Яуза в черте города отмечено по нефтепродуктам (в 11,3 раза) и металлам (цинк, алюминий, никель, кобальт – в 3-6 раз).

Среднегодовая концентрация железа и значение показателя ХПК по длине реки существенно не изменяется, концентрация меди и марганца к устью реки даже снижается

(0,6-0,8 раз). Это свидетельствует о том, что основное загрязнение по данным показателям поступает в реку Яузу с территории Московской области [3].

Проведем математический анализ изменения состава природных поверхностных вод реки Яуза. Сделаем аппроксимацию данных линейной зависимостью ($y = ax + b$)

методом наименьших квадратов.

Для вычисления коэффициентов a и b необходимо решить систему:

$$\begin{cases} a = \frac{n \sum_{i=0}^n x_i y_i - \sum_{i=0}^n x_i \sum_{i=0}^n y_i}{\sum_{i=0}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=0}^n x_i)^2}{n}} \\ b = \frac{\sum_{i=0}^n y_i - a \sum_{i=0}^n x_i}{n} \end{cases}$$

Рассмотрим, как менялась концентрация компонентов природных вод, и выявим тенденции. В таблице 1 приведены данные об изменении взвешенных веществ в реке Яуза за период 2006-2010гг. На основе них проведены расчеты, согласно которым за 5 лет наблюдения была выявлена тенденция к уменьшению содержания взвешенных веществ в воде.

Таблица 1

Изменение концентрации взвешенных веществ в р. Яуза за период 2006-2010гг.

	1	2	3	4	5
X_i (год)	2006	2007	2008	2009	2010
Y_i (концентрация взвешенных веществ, г/м ³)	17,27	80,99	27,26	38,18	28,37
$X_i Y_i$	34643,62	162546,93	54738,08	76703,62	57023,7
X_i^2	4024036	4028049	4032064	4036081	4040100
Y_i^2	298,253	6559,38	743,108	1457,71	804,857

Произведем расчеты:

$$a = \frac{5 \cdot 385655,95 - 192,07 \cdot 10040}{5 \cdot 2016330 - 100801600} = -2,056$$

$$b = \frac{192,07 + 2,056 \cdot 10040}{5} = 4176,902$$

То есть

$$y = -2,056x + 4176,902$$

Продолжим анализировать изменение состава природных поверхностных вод на примере р. Яуза. Аналогично рассмотрим изменение концентрации железа, марганца и ХПК.

Таблица 2

Изменение концентрации железа в р. Яуза за период 2006-2010гг.

	1	2	3	4	5
X_i (год)	2006	2007	2008	2009	2010
Y_i (концентрация железа, г/м ³)	0,80	2,32	1,08	0,91	0,52
$X_i Y_i$	1604,8	4656,24	2168,64	1828,19	1045,2
X_i^2	4024036	4028049	4032064	4036081	4040100
Y_i^2	0,64	5,3824	1,1664	0,8281	0,2704

$$a = \frac{5 \cdot 11303,07 - 5,63 \cdot 10040}{5 \cdot 2016330 - 100801600} = -0,197$$

$$b = \frac{5,63 + 0,197 \cdot 10040}{5} = 396,702$$

$$y = -2,056x + 4176,902.$$

Таблица 3

Изменение концентрации марганца в р. Яуза за период 2006-2010гг.

	1	2	3	4	5
X_i (год)	2006	2007	2008	2009	2010
Y_i (концентрация марганца, г/м ³)	0,21	0,28	0,28	0,27	0,21
$X_i Y_i$	421,26	561,96	562,24	542,43	422,1
X_i^2	4024036	4028049	4032064	4036081	4040100
Y_i^2	0,0441	0,0784	0,0784	0,0729	0,0441

$$a = \frac{5 \cdot 421,26 - 1,25 \cdot 10040}{5 \cdot 2016330 - 100801600} = -0,001$$

$$b = \frac{1,25 + 0,001 \cdot 10040}{5} = 2,258$$

$$y = -0,001x + 2,258.$$

Изменение концентрации ХПК в р. Яуза за период 2006-2010гг.

	1	2	3	4	5
$X_i(\text{год})$	2006	2007	2008	2009	2010
$Y_i(\text{концентрация ХПК, г/м}^3)$	39,94	79,91	40,20	46,77	44,53
$X_i Y_i$	80119,64	160379,37	80721,6	93960,93	89505,3
X_i^2	4024036	4028049	4032064	4036081	4040100
Y_i^2	1595,204	6385,608	1616,04	2187,433	1982,921

$$a = \frac{5 \cdot 504686,84 - 251,35 \cdot 10040}{5 \cdot 2016330 - 100801600} = -2,396$$

$$b = \frac{251,35 + 2,396 \cdot 10040}{5} = 4861,438$$

$$y = -2,396x + 4861,438$$

Из расчетов мы делаем вывод о том, что концентрации взвешенных веществ, железа, марганца и ХПК за период с 2006 по 2010 год уменьшались. То есть тренд в каждом из случаев описывает убывающую линейную функцию.

По остальным веществам анализ результатов мониторинга показал, что в реке Яуза в целом по ее длине происходит равномерное ухудшение качества, что свидетельствует о негативном влиянии на качество воды всех имеющихся источников. Наиболее неблагоприятная ситуация по большинству показателей складывается в районе Ярославского ж/д и Электрозаводского моста.

На рисунке 1 показана зависимость растворимости некоторых газов от температуры, из которого можно сделать вывод, что при увеличении температуры способность газов к растворению в воде уменьшается.

Так как температура воды зависит от температуры воздуха, то закономерности химических процессов при изменении температуры воздуха и воды можно не разбивать на отдельные случаи.

Приведем численные данные по растворимости газов в зависимости от температуры (таблица 5) [5].

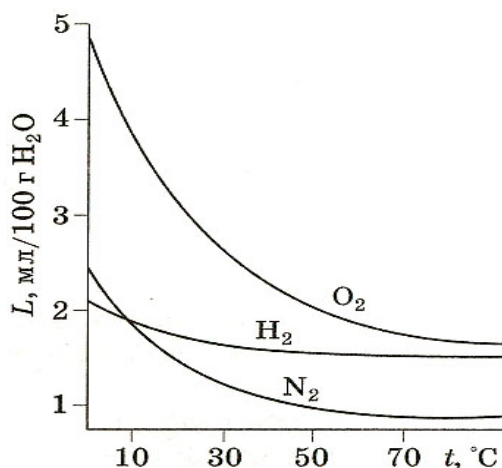


Таблица 5

Растворимость газов в зависимости от температуры

Газ	Растворимость см ³ /л при температуре °С		
	5	20	30
Воздух	0,25	0,19	0,16
CO ₂	14,24	8,78	6,65
O ₂	0,43	0,31	0,26

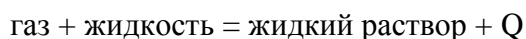
Данная закономерность объясняется с помощью уже упомянутого принципа Ле-Шателье.

Растворение газа в жидкости всегда сопровождается выделением тепла, потому что происходит соединение молекул газа с молекулами жидкости (сольватация) за счет в основном сил физического взаимодействия (иногда и химического), энергия при соединении освобождается, тепло выделяется. Следовательно, растворение газа в жидкости всегда является экзотермической реакцией, поэтому при увеличении температуры окружающего пространства система будет стремиться вернуться в состояние с наименьшим теплом, то есть направление реакции сместится влево, что уменьшит способность газа к растворению в жидкости.

Растворимость – это такой баланс, при котором количество растворенного газа пропорционально парциальному давлению в газообразной фазе над поверхностью воды. Чтобы рассмотреть зависимость растворимости газов в воде от давления, воспользуемся законом Генри: *растворимость газа в жидкости (при постоянной температуре) прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью. $N = kp$, где p – парциальное*

давление газа над жидкостью, N – концентрация (молярная доля) растворенного газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри).

Растворение газа в жидкости можно формально представить уравнением реакции:

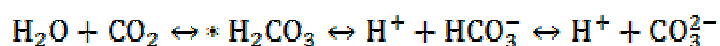


Формула закона Генри может быть представлена как уравнение закона действия масс для этой реакции, где коэффициент Генри – константа равновесия.

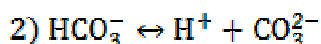
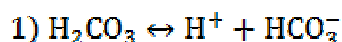
Согласно закону Генри, при росте давления газа над растворителем повышается и растворимость газа, при этом растворимость жидкостей и твердых тел зависит от давления несущественно [6].

Среди компонентов, содержащихся в атмосфере в значительном количестве, углекислый газ наиболее активно реагирует с водой: его растворимость в воде при обычных условиях в десятки раз выше, чем у кислорода (в 60 раз) и у азота (в 30 раз). В целом, растворимость газов в воде зависит от природы самого газа и его способности взаимодействовать с водой. Так же растворимость зависит и от таких внешних факторов, как температура и давление.

Для удобства расчетов принято считать, что углекислый газ полностью взаимодействует с водой. При растворении CO_2 образуется угольная кислота, которая диссоциирует на H^+ и CO_3^{2-} , при этом устанавливается равновесие между угольной кислотой, бикарбонатом и карбонатом:



Расчёт константы ионизации в данном случае по нижеследующей схеме:



Константа первой стадии ионизации: $\text{pK}_{a1} = 4,4 \times 10^{-7}$,

Константа второй стадии ионизации: $\text{pK}_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$,

Поскольку в растворе угольной кислоты обе стадии ионизации находятся в состоянии равновесия, можно скомбинировать первую и вторую константы ионизации, умножив их друг на друга:

$$\text{pK}_{a1} \times \text{pK}_{a2} = 4,4 \times 10^{-7} \times 5,6 \times 10^{-11} = 2,46 \times 10^{-17}$$

Баланс между углекислым газом, бикарбонатом и карбонатом зависит от pH.

Углекислый газ влияет на гидрохимические параметры воды (жесткость, pH, содержание различных веществ).

В результате диссоциации угольной кислоты в воде концентрация ионов H^+ становится больше, чем OH^- , и среда приобретает кислую среду ($pH < 7$) [4].

Таким образом, аналитически было выявлено влияние гидрометеорологических параметров на состав природных поверхностных вод. Большое внимание было уделено взаимодействию углекислого газа с водой, так как он является постоянным компонентом в атмосфере и находится в ней в значительном количестве. Данная работа рассматривает возможные априорные факторы, влияющие на состав воды.

Список литературы

- [1]. Большая советская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1969-1978.
- [2]. Глинка Н.Л. Общая химия / под ред. В.А. Рабиновича. 20-е изд, испр. М.: Металлургия, 1979. 240 с.
- [3]. ГУП «Мосводосток». Режим доступа: <http://www.mosvodostok.com/objects/rivers/> (дата обращения 11.05.2017).
- [4]. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия: пер. с англ. М.: Мир, 1979. 552 с.
- [5]. Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Госхимиздат, 1963. 717 с.
- [6]. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1988. 400 с.