

ПРЕДИСЛОВИЕ

За время почти 14-летнего преподавания курса «Взаимодействие воды с горными породами» в Кентском государственном университете и Университете Нотр-Дам у меня возникла идея написать для студентов пособие, в котором освещался бы весь спектр затрагиваемых в курсе важных тем: от теории поверхностного заряда частиц и вопросов роста и растворения минералов до самых современных тем, таких как наночастицы, геомикробиология и изменения климата. Постепенно в рамках курса я начала обращаться к таким вопросам, как роль поверхности и межфазных границ в окружающей среде. Поэтому и название у книги такое пространное.

Мой курс всегда был междисциплинарным. Он рассчитан на студентов самых разных специальностей: геология, биология, химия, физика, охрана окружающей среды, химическая технология и электротехника. За эти годы мне посчастливилось обучать не только студентов, от первокурсников до дипломников, но и соискателей ученой степени. Я никогда не знала заранее, кому я буду читать курс, но мне всегда нравилось адаптировать учебный материал к конкретному начальному уровню подготовки и к интересам тех, кто входил в аудиторию в начале семестра. Преподавать в такой «разношерстной» аудитории было очень интересно: я больше узнала от студентов, чем они от меня. Многие из моих учеников вошли в команды научных проектов лабораторных и полевых исследований. По некоторым из этих проектов опубликованы исследовательские работы. В рамках других проектов были поставлены экспериментальные или аналитические задачи, которые до сих пор не удалось решить. Но благодаря им мы многому научились.

Эклектичность самого курса наложила отпечаток на содержание и стиль этой книги. Изучение роли поверхности и межфазных границ в окружающей среде требует применения междисциплинарных подходов и участия специалистов из разных областей, поэтому я не учитывала начального уровня подготовки студентов. Преподаватель может и опустить некоторые главы, в зависимости от уровня подготовки студентов и их будущей специализации. Кроме того,

я постаралась одновременно дать базовые знания и информацию из междисциплинарных областей, чтобы студенты заинтересовались разными темами и самостоятельно изучили их. Я глубоко убеждена в том, что главная задача учителей — научить студентов учиться всю жизнь. Поощряйте в ваших студентах критическое отношение к приведенной здесь информации и ее современным интерпретациям! Даже камни в этом мире не вечны, все развивается.

Любая информация, предназначенная для студентов, основана на результатах научных исследований. Важно, чтобы учащиеся понимали, откуда берутся приведенные в книге факты, как они анализируются и осмысливаются и как научное «знание» изменяется со временем. Поэтому я привожу и практические примеры, ссылаюсь на статьи, исследования последних десятилетий и недавние публикации. Нужно, чтобы студенты отслеживали новости в своей области, причем пользовались ресурсами как Интернета, так и библиотек. Для чего проводилось это исследование? К чему оно привело? Какие новые вопросы были поставлены при этом? Ставились ли под сомнение подход, интерпретация или выводы из него?

Многие термины в книге выделены курсивом — либо когда они появляются в тексте впервые, либо когда очень важны для понимания сути текста. Кроме того, в конце книги приведен словарь терминов и выражений.

Эта книга никогда не появилась бы на свет, если бы мои друзья и коллеги не помогали мне своими критическими замечаниями, предложениями. Каждый, к кому я обращалась (просила просмотреть раздел или предоставить нужную иллюстрацию), немедленно мне помогал. Таким образом, сам процесс написания этого учебника — отличное подтверждение преданности научного и инженерного сообщества делу обучения следующих поколений. Хотелось бы особо поблагодарить некоторых представителей этого сообщества. Стив Кабанисс (Университет Нью-Мексико) сподвиг меня на написание учебника и дал много полезных предложений по главе 8. Боб Бернер (Йельский университет), один из «классиков» этой области, напомнил мне о важности растений и внес коррективы в разделы, касающиеся изменения климата. Майк Очелла (Виргинский политехнический институт) поддержал меня и убедил продолжать работу, когда я уже было засомневалась, смогу ли когда-нибудь закончить ее. Доменик Грассо (Университет Вермонта) рассказал о расширенной модели ДЛВО. Лесли Уоррен (Университет Макмастера) помогла мне в написании разделов, посвященных хорошо известной ей области: связи кислотного дренажа горных пород с деятельностью сообществ микроорганизмов. Стивен Лоуэр (Университет штата Огайо) многократно на протяжении многих лет помогал мне разобраться в механизмах действия поверхностных сил и постоянно напоминал о том, что наши лучшие студенты — наши лучшие учителя. Джерри Шнур (Айовский университет) прислал мне в подарок на День благодарения подборку статей и иллюстраций по теме фиторемедиации. Алексей Навроцкий (Калифорнийский университет в Дэвисе) рассказал мне много интересного и полезного о наночастицах. Большинство авторов, чьи работы

описаны в разбираемых примерах, дали свои комментарии, которые помогли улучшить эти разделы. Фрэнк Инкропера (Университет Нотр-Дам) порекомендовал мне разнообразить количественные задачи в конце каждой главы и увеличить их число.

Конечно, ответственность за недостатки и ошибки в тексте лежит исключительно на мне.

Издатель Боб Эспозито и редакция *Wiley* оказали мне профессиональную помощь в публикации этой книги.

Я благодарна моему мужу Грегу Мэйди и сыну Александру за любовь, поддержку и дружбу. И большое спасибо Грегу за поддержание моего компьютера в рабочем состоянии и за терпеливые ответы на множество моих вопросов. Я благодарю жителей Плайя Фламинго, Коста-Рика, за их гостеприимство. Они помогли мне оставаться в здравом уме на финишной прямой.

¡Pura Vida!

Плайя Фламинго, Коста-Рика
Июль 2008 г.

Патриция А. Морис

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И СООТНОШЕНИЯ ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЙ

Постоянная	Единицы СИ	Внесистемные единицы
Число Авогадро (N_A)	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	
Постоянная Больцмана (k_B)	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$	
Постоянная Фарадея (F)	96 485 Кл/моль	
Постоянная Планка (h)	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	
Постоянная Планка приведенная ($\hbar$)	$1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	
Ускорение свободного падения (g)	9,807 м/с ²	
Универсальная газовая постоянная (R)	$8,3145 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	1,99 кал $\cdot$ моль ⁻¹ $\cdot$ град ⁻¹
Заряд электрона (e)	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	$4,803 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}$
Диэлектрическая постоянная (ϵ_0)	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	
Гравитационная постоянная (G)	$6,670 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$	$6,670 \cdot 10^{-8} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-2}$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-1} \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ дин/см} = 1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ мН/м} = 1 \text{ мДж/м}^2$$

$$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2 = 1,103 \text{ бар} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$$

$$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м/с}^2$$

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$$

1 H 1,008	2 He 4,0026																
3 Li 6,941	4 Be 9,0122																
11 Na 22,990	12 Mg 24,305																
19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,64	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,96	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,7	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57–71 Lanth. 88,9–103	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Actin. (226)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (270)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)							

Lanthanide series	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
Actinide series	89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Перевод с англ. С. А. Бусева

Хотя содержание этой книги охватывает многие естественнонаучные дисциплины — от химии водных растворов до минералогии, микробиологии и гидрологии, — в наибольшей степени оно все же касается *химии* поверхности и межфазных границ. Именно поэтому в данной главе читателю предлагаются некоторые концепции, уравнения, термины и методы, ключевые для биогеохимии окружающей среды. Эта базисная информация весьма существенна для понимания более сложных концепций, идей и соотношений, представленных в остальных частях книги. Данная глава начинается с представления некоторых широко используемых химических терминов и определений. Затем обсуждаются различия между термодинамическим и кинетическим подходами к описанию физико-химических систем. В конце главы дан более детальный термодинамический и кинетический анализ различных явлений.

Способы выражения концентрации

При расчетах, связанных с определением химического состава природных вод и описанием взаимодействий вода–горная порода, используются различные способы выражения концентрации компонентов. Перечислим некоторые наиболее важные из них.

Моляльность раствора MI представляет собой количество растворенного вещества n_i (количество вещества в системе СИ измеряется в молях), приходящееся на 1 кг растворителя:

$$MI = \frac{n_i}{m_{\text{solv}}} = \frac{m_i}{M_i m_{\text{р-ль}}}, \quad (1.1)$$

где m_i — масса растворенного вещества, m_{solv} — масса растворителя (1000 г) и M_i — молярная масса компонента (все значения — в г).

Молярность M — это количество вещества, содержащееся в 1 л раствора*:

$$M = \frac{n_i}{V_{\text{р-р}}}, \quad (1.2)$$

здесь $V_{\text{р-р}}$ — объем раствора (1 л).

Для разбавленных водных растворов при стандартных условиях (при давлении $p = 101,33$ кПа и температуре $T = 298$ К) в общем случае можно считать, что $Ml = M$.

Нормальность раствора N — это эквивалентное количество растворенного вещества, приходящееся на 1 литр раствора [г-экв/л]. Для ионных реакций обмена эквивалентное количество ионов равно мольной массе иона, деленной на абсолютную величину его заряда в электронных единицах z . Таким образом, чтобы преобразовать молярность в нормальность, необходимо просто умножить молярность на z :

$$N = M z; \quad (1.3)$$

для Na^+ , например, z составляет 1, для Ca^{2+} она равна 2.**

Мольная доля, X_i — это отношение количества данного компонента к суммарному количеству всех компонентов системы:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}, \quad (1.4)$$

где k — число компонентов системы. Мольная доля — величина безразмерная.

Массовая доля компонента, помимо привычных массовых процентов

$$C_i = \frac{m_i}{100 \text{ г}} \% \text{ (масса — в граммах)}, \quad (1.5)$$

может выражаться в частях на тысячу (промилле: ‰ или *pt*)

$$C_i = \frac{m_i}{1000 \text{ г}} \text{ pt}, \quad (1.6)$$

на миллион (*ppm*)

$$C_i = \frac{m_i}{10^6 \text{ г}} \text{ ppm} \quad (1.7)$$

и на миллиард (*ppb*)

$$C_i = \frac{m_i}{10^9 \text{ г}} \text{ ppb}. \quad (1.8)$$

* Совершенно очевидно, что молярность раствора численно равна мольной концентрации растворенного вещества C_i . Поэтому выражение *1 M раствор (одномолярный раствор)* означает всего лишь то, что $C_i = 1$ моль/л. — Прим. ред.

** То есть 1 М (одномолярный) раствор CaCl_2 является 2 N (двухнормальным). — Прим. ред.

Несколько примеров вычислений концентраций

1. Необходимо приготовить 0,1 М раствор NaCl. Сколько NaCl (в г) нужно добавить к 1 л воды?

Мольная масса NaCl составляет $22,99 + 35,45 = 58,44$ г. В 1 л 0,1 М раствора должно содержаться 0,1 моль NaCl. Если не учитывать изменения объема при взаимном растворении веществ (для столь разбавленного раствора им можно пренебречь), то на 1 л воды следует взять 5,844 г NaCl.

2. Какую величину составляет мольная доля NaCl в его 0,1-молярном водном растворе?

На 1 кг, т. е. на $1000/18 = 55,56$ моль, воды приходится 0,1 моль NaCl. Таким образом

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{0,1}{0,1 + 55,56} = 0,0018.$$

Сопоставление термодинамического и кинетического методов

Рассмотрим изменения в изолированной системе при переходе ее из состояния **A** в состояние **B**, как это схематично показано на рис. 1.1. Если речь идет об обратимой химической реакции превращения вещества **A** в **B**, то это изменение можно представить стехиометрическим уравнением:

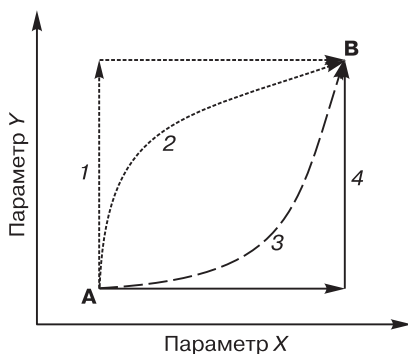


Рис. 1.1. Схема перехода системы из состояния **A** в состояние **B**. Параметры X и Y могут быть, соответственно, температурой и давлением или же иными параметрами состояния системы. Вещество, например, может переходить из твердого в жидкое агрегатное состояние или может изменяться его кристаллографическая модификация и т. п.

*Химическая термодинамика** — это учение об энергии и ее превращениях. Химическая термодинамика описывает общие энергетические эффекты, происходящие при переходе системы из состояния **A** в состояние **B**, причем их значения не зависят от пути перехода (1, 2, 3 или 4 на рис. 1.1). *Химическая кинетика* является учением о скоростях и механизмах реакций. Химическая кинетика концентрируется на детальных скоростях и механизмах реакций при переходе из состояния **A** в состояние **B** вдоль различных возможных путей. Каждый путь может включать различные последовательности элементарных реакций или процессы. Химическая термодинамика утверждает, что общее изменение энергии при переходе из состояния **A** в состояние **B** не зависит от выбранного пути. Кинетика же рассматривает конкретный путь, фокусируясь на временной зависимости параметров процесса и на совокупности элементарных реакций (на механизме процесса).

Введение в термодинамику

В исследованиях границ раздела минерал–вода химическая термодинамика используется в следующих целях:

1. Для описания всех компонентов, присутствующих в воде и на границе раздела в условиях равновесия. Например, в каких формах химический элемент Са распределен в воде? Каковы количества в ней ионов Ca^{2+} и CaHCO_3^+ ? Чему равна *активность*, или *эффективная концентрация* (см. стр. 20), ионов H^+ в растворе или на границе раздела?
2. Для установления, находится ли рассматриваемый раствор в *состоянии равновесия, пересыщения или недосыщения* по отношению к данному минералу или группе минералов и, следовательно, будут ли какие-либо минералы осаждаться или растворяться в данных условиях.
3. Для предсказания направления самопроизвольных изменений в системе. Если система не находится в состоянии равновесия, то в каком направлении будут происходить эти изменения? Основываясь на химическом анализе образцов воды, исследователь с помощью термодинамических методов может определить, какие минералы должны растворяться или осаждаться.
4. Для определения, находится ли данная система в состоянии равновесия. Если нет, то необходимо выяснить, заключается ли ошибка в представленных данных или же в построении используемой термодинамической модели. Если результаты анализов корректны, то тогда какой процесс не позволяет системе достигнуть равновесия?

* Строго говоря, термодинамика является разделом физики, изучающим энергетику различных процессов. Когда речь идет о химических реакциях, говорят о *термодинамике химических процессов*. Однако термин *химическая термодинамика* — устоявшийся и общепринятый — используется чаще всего. Из тех же соображений вместо термина *кинетики химических реакций* здесь используется термин *химическая кинетика*. — *Прим. ред.*

5. Поскольку скорости процессов, таких как формирование и растворение минералов, в конце концов связаны со степенью насыщения относительно состояния равновесия, термодинамика может дать возможность разобратся и в кинетике процессов.

Энергия Гиббса

Рассмотрим показанный на рис. 1.1, переход системы из состояния **A** в состояние **B**. В каждом из этих состояний система обладает свободной энергией (ее убыль в процессе определяет совершаемую полезную работу), величина которой определяется конкретным состоянием. Мерой этой энергии при постоянных температуре T и давлении P является *энергия Гиббса* G (обычно ее называют *свободной энергией Гиббса*). Энергия G связана с теплосодержанием (*энтальпией*) H и *энтропией* S (т. е. мерой неупорядоченности системы) соотношением:

$$G \equiv H - TS, \quad (1.10)$$

где G и H в системе СИ выражаются в джоулях, Дж (или, по устаревшей традиции, в килокалориях, ккал), S в системе СИ выражается в Дж/К (или в кал/град), а T — абсолютная температура в кельвинах ($t\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15$).

Для изменений величин в результате процесса при постоянных P и T можно написать:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.11)$$

Для самопроизвольного процесса величина ΔG отрицательна; при равновесии, по определению, $\Delta G = 0^*$.

Химический потенциал и активность

Химический потенциал μ_i является мерой того, насколько изменяется энергия Гиббса при добавлении бесконечно малого количества данного компонента (при неизменных количествах всех других компонентов) в условиях постоянных температуры и давления. Для компонента i :

$$\mu_i \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i} = \text{const}}. \quad (1.12)$$

Химический потенциал μ_i является *интенсивным параметром состояния системы*. Это означает, что его величина не зависит от количества вещества в системе, в то время как энергия Гиббса G является *экстенсивной величиной*, ее значение пропорционально количеству вещества.

* Правильнее сказать, состояние термодинамического равновесия системы соответствует минимуму свободной энергии, при этом $G = \text{const}$. Следовательно, понятие ΔG для равновесия теряет физический смысл. — *Прим. ред.*

[. . .]