**Лекція 3**

***Особливості міграції хімічних забруднювачів на межі розподілу ґрунт-вода***

Речовина адсорбується, якщо її концентрація в граничній області вище ніж в контактуючому об’ємі фази. Для н.п.с. найбільш важливою є адсорбція із розчину на твердому тілі, тому що більшість речовин зрештою опиняються в грунті.

***Вплив на адсорбцію властивостей адсорбенту***

На адсорбцію впливають фізичні та хімічні характеристики адсорбенту такі як:

* Фактична площа поверхні твердого тіла;
* Наявність адсорбційних центрів;
* Природа адсорбційних центрів;
* Реальний розподіл адсорбційних центрів на поверхні;
* Розчинність адсорбата як міра спроможності десорбуватись;
* Спроможність розчинника адсорбуватися (при розгляді адсорбційних процесів поверхню адсорбенту зазвичай вважають насиченою розчинником, тому адсорбцією розчинника нехтують);
* Підвищення температури звичайно призводить до зниження адсорбції, що пов’язано зі специфікою термодинаміки адсорбційного процесу.

***Чинники, пов’язані з адсорбційним процесом***

Для будь-якого рівноважного процесу

А ↔ В + С

можна записати рівняння рівноваги

$$К=\frac{\left[В\right]∙\left[С\right]}{\left[А\right]} (3.1)$$

ВИХОДЯЧИ з цього правила рівновагу в адсорбційному процесі можна записати як

*Поверхня ×* (Н2О)*х* +*адсорбтив* *×*(Н2О)*у*↔*поверхня-адсорбат×*(Н2О)*z* (3.2)

Цей процес не можна розглядати як звичайну рівновагу, тому що деякі його змінні експериментально виміряти неможливо. Тому, щоб описати процес адсорбції ставиться експеримент:

Визначена маса адсорбента приводиться в рівновагу з відомим об’ємом розчину визначеної концентрації і потім вимірюється рівноважна концентрація компонента. Кількість адсорбованої речовини визначають за різницею концентрацій.

***Ізотерми адсорбції***

Результати експеримента подають зазвичай у вигляді *ізотерми адсорбції*, що виражає залежність кількості речовини, адсорбованої одиницею маси адсорбенту, від рівноважної концентрації адсорбата.

Була отримана ціла низка таких залежностей. Розглянемо деякі з них.

ІЗОТЕРМА ЛЕНГМЮРА

Це співвідношення спочатку було призначено для опису адсорбції газів на твердих тілах. Були зроблені такі припущення:

а) енергія адсорбції постійна і не залежить від ступеня заповнення поверхні;

б) адсорбція відбувається на локальних центрах і адсорбовані молекули між собою не взаємодіють;

в) максимально можлива адсорбція відповідає повному заповненню монопрошарку. -

 + +

 -

Число молей речовини, адсорбованої 1г адсорбенту, *Х*, виражається у вигляді функції рівноважної концентрації *С* речовини в розчині:

$$X=\frac{X\_{m}}{1+bC}∙bC (3.3)$$

*Xm –* число молей розчиненої речовини; *С* – рівноважна концентрація речовини в розчині; *b* – константа ізотерми Ленгмюра.

Для грунту це співвідношення виконується вкрай рідко.

ІЗОТЕРМА ФРЕЙНДЛІХА

Це суто експериментальне співвідношення:

$$\frac{X}{m}=K∙C^{{1}/{n}} (3.4)$$

де *X* – кількість адсорбованої речовини; *m* – маса адсорбенту; *С* – рівноважна концентрація речовини в розчині; *K* – константа рівноваги, що характеризує міцність адсорбції (при С=1 $K=\frac{X}{m}$); 1/n - ступінь нелінійності ізотерми (при 1/n=1, що відповідає лінійній залежності між кількістю адсорбованої речовини і рівноважною концентрацією адсорбента в розчині *K=Kd* і називається коефіцієнтом або сталою адсорбційного розподілу.

$$Место для уравнения.$$

Для оцінки адсорбції на органічному матеріалі, що утримується в грунті, застосовують співвідношення

$$\frac{X}{m}=K\_{0G}∙C \left(3.5\right)$$

у якому кількість адсорбованої речовини відноситься не до одиниці маси ґрунту, а до одиниці маси органічного вуглецю, що міститься в ньому.

З усіх складових н.п.с. з позиції оцінки адсорбційних спроможностей грунт має найбільше значення. Розрізняють дві фракції грунту: мінеральну і органічну. Мінеральна фракція представлена шаруватими силікатами і гідроксидами металів. Шаруваті силікати мають дуже велику площу поверхні, можуть набувати дуже високого залишкового від’ємного заряду і нейтралізуватися зовнішніми катіонами.

Заряд «–», катіон – це іон зі знаком «+»

Органічна фракція грунту складається з 3 основних складових:

1. Речовин, що не екстрагуються лужними реагентами, так звані ***гумінові речовини;***
2. Фракцій, що екстрагуються лугом і осаджуються при підкислюванні і називаються ***гуміновими кислотами***;
3. Фракцій, щ залишаються в розчині після осадження гумінової кислоти і називаються ***фульвокислотами***

**Типи адсорбційних взаємодій:**

1. Вандерваальсові сили – тип електростатичної взаємодії між атомами і молекулами, обумовлений флуктуаціями їх електронної густини. (флуктуація – будь-яке випадкове відхилення);
2. Утворення гідрофобних зв’язків. Особливо важливим є те, яким чином структура води діє на молекули, що містять гідрофобні групи.
3. Утворення водневих зв’язків. Як мінеральні, так і органічні компоненти ґрунту завдяки значному вмісту в них кисню мають можливість утворювати водневі зв’язки. -Н+…..О-
4. Обмін лігандами. Ліганди – це молекули або іони, зв’язані з центральним атомом у комплексну сполуку: K [Co(NH3)2(NO2)4] – аніонний тип; [{(NH2)2CS}Pt]Cl2 – катіонний тип ліганду.
5. Електростатичне тяжіння – іонний обмін, основою якого є кулонівські сили міжіонного тяжіння, що характеризується достатньо великою величиною.
6. Диполь-дипольна взаємодія. Нерівномірний розподіл заряду в молекулі зумовлює появу сил тяжіння між молекулою і адсорбентом.
7. Хемосорбція супроводжується утворенням хімічного зв’язку між молекулою адсорбата і адсорбентом.

Класифікація ця деякою мірою довільна. Залежно від типу сполуки і умов навколишнього середовища вплив того чи іншого чинника стає переважним.

Спроможність речовини адсорбуватися на ґрунті та величину адсорбції визначають також характеристики адсорбата:

1. ***Показники кислотності рК.*** Значення рН ґрунту змінюється в межах 4,5-8,5. Зміна адсорбційних властивостей ґрунту очікується тільки при рК адсорбату близького до рН ґрунту. Вплив рН на адсорбцію ґрунтом кислот і лугів наведено в табл. 3.1

Таблиця 3.1.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Речовина**  | **Форма існування молекули при** | **Вплив рН** |
| **низькому рН** | **високому рН** |
| Сильна кислота | Аніон  | Аніон  | Слабкий |
| Слабка кислота | Нейтральна молекула | - | При сильному впливі адсорбція більш слабка рН>рК |
| Сильний луг | Катіон | Катіон | Зменшується при дуже низьких рН |
| Слабкий луг | - | Нейтральна молекула | Адсорбція підвищується до рН=рК |
| Сполука з полярними молекулами | Нейтральна молекула | Нейтральна молекула | Невеличкий |
| Сполука з неполярними молекулами | Нейтральна молекула |  | Слабкий  |

1. ***Розчинність і коефіцієнт розподілу.*** Малорозчинні у воді речовини адсорбуються легше, ніж більш розчинні. Проте ці залежності різні для різноманітних класів сполук.

Адсорбцію речовини ґрунтом можна уявити як ряд таких стадій:

1. Макропереніс; 2) мікропереніс; 3) фізична адсорбція; 4) хемосорбція.

На першій стадії відбувається переміщення водного розчину речовини через ґрунт. Проте, як тільки речовина досягає поверхні ґрунту, адсорбція визначається швидкістю, із якою вона дифундує через пори ґрунту (2 стадія) і потім адсорбується. Фізична адсорбція (3 стадія) має низьку енергію активації і протікає швидко. Утворення хімічного зв’язку, або процес хемосорбції (4 стадія), характеризується значно більш високою енергією активації і відбувається повільніше

Розглянемо більш детально першу стадію. Переміщення речовини в ґрунті відбувається за механізмами ***дифузії і масопереносу***.

**Дифузія** відбувається внаслідок хаотичного молекулярного теплового руху, головним чином у газовій і рідкій фазах. Дифузія описується другим законом Фіка, відповідно до якого зміна концентрації речовини *C* з часом *t* в напрямку потоку *х* є функцією швидкості зміни градієнта концентрації в цьому напрямку

Закон Фіка:

$$\left(\frac{∂C}{∂t}\right)\_{x}=D\frac{∂^{2}C}{∂x^{2}} (3.6)$$

*D* – коефіцієнт дифузії, який можна розглядати як відстань, яку проходить молекула в напрямку потоку через одиницю площі перетину в одиницю часу.

Зменшення швидкості дифузії в ґрунті може бути обумовлена такими його характеристиками як пористість і звивистість пор. Коефіцієнт дифузії зростає з підвищенням температури і зменшенням молекулярної маси. Дуже впливає і полярність молекули. *Спроможність речовини* адсорбуватися перешкоджає дифузії.

**Масопереніс** в ґрунті відбувається за участю носія речовини – води, а переміщення носія обумовлено деякою зовнішньою силою, наприклад, силою тяжіння. Такий процес називають ***вилуговуванням***.

Прямий зв’язок між розчинністю і швидкістю вилуговування спостерігається не завжди.

Найбільш точно вилуговування оцінюється коефіцієнтом адсорбції на досліджуваному ґрунті. На нього також впливає наявність глини у ґрунті, рН, пористість.

Заряд іонів, що утворюються при дисоціації кислот і лугів також є важливим чинником, який багато в чому визначає швидкість їх вилуговування. Спроможність до адсорбції знижує вилуговування до моменту насичення адсорбційних центрів, а потім вилуговування зростає.