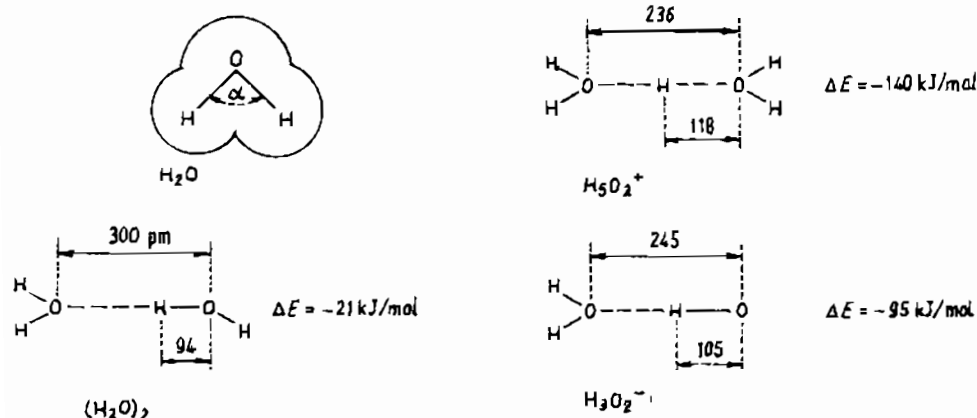


Hóa học của thủy quyển

IV.1. NƯỚC VÀ VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NƯỚC

IV.1.1. Hóa học của nước

Nước có công thức hóa học là H_2O , trong phân tử nước có hai nguyên tử hydro và một nguyên tử oxy. Các phân tử nước thường không tồn tại riêng rẽ mà tạo thành từng nhóm phân tử như trình bày dưới đây:



Nước có thể tồn tại ở thể rắn, thể lỏng hoặc thể hơi. Ở áp suất khí quyển 1 at, nước đông đặc ở 0°C , sôi ở 100°C . Ở nhiệt độ thường nước tồn tại ở thể lỏng. Phân tử nước có mômen lưỡng cực cao, hằng số điện môi cao, tỷ trọng 1 kg/l, nhiệt dung riêng 1 cal/g $^\circ\text{C}$, nhiệt bay hơi cao (540 cal/g), sức căng bề mặt của nước bằng 73 dyn/cm 3 và độ nhớt bằng 0,01 poise ở 20°C .

Nước có những tính chất đặc biệt như sau:

- Nước sôi ở 100°C , trong khi đó các phân tử có cấu trúc tương tự lại có nhiệt độ sôi khác xa nhiệt độ sôi của nước. Thí dụ, H_2S sôi ở $-60,75^\circ\text{C}$; H_2Se sôi ở $-41,5^\circ\text{C}$ còn H_2Te sôi ở $-1,8^\circ\text{C}$.
- Nước có khả năng hòa tan một số chất rắn, nó là dung dịch điện ly

với các anion, cation và các chất không điện ly có cực có thể hòa tan trong nước với nồng độ cao. Khi nồng độ chất tan càng lớn thì nhiệt độ sôi của dung dịch càng cao và nhiệt độ đóng băng càng thấp.

- Độ hòa tan của khí trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. Thường độ hòa tan của khí tăng khi nhiệt độ giảm và áp suất tăng. Giá trị của các thông số hòa tan có thể xác định theo định luật Henry:

$$P_i = H \cdot a_i$$

trong đó:

H- hằng số Henry;

P_i - áp suất riêng phần chất i;

a_i - nồng độ chất i trong chất lỏng.

- Sức căng bề mặt của nước lớn hơn sức căng bề mặt của nhiều chất lỏng khác, tính chất này giúp ta kiểm tra các yếu tố về mặt vật lý, điều chỉnh giọt và hiện tượng bề mặt.

- Nước không có màu, trong suốt, cho ánh sáng và sóng dài đi qua, như vậy quá trình tổng hợp quang học có thể thực hiện được ở độ sâu trong lớp nước.

- Nước có tỷ trọng tối đa ở 4°C do vậy mà băng nổi trên mặt nước, tuần hoàn nước theo phương thẳng đứng và giảm hiện tượng phân tầng.

- Nhiệt bay hơi của nước lớn hơn nhiệt bay hơi của các chất khác, cho nên nước có thể được sử dụng rộng rãi trong các quá trình truyền nhiệt.

Bảng IV.1. Phân bố trữ lượng nước trong môi trường

Thành phần môi trường	Trữ lượng nước, 10^6 km^3
Nước biển	1370
Băng tuyết ở hai cực	29
Nước ngầm	9,5
Nước bề mặt	0,13
Khí quyển	0,013
Sinh quyển	0,0006

- Nhiệt hòa tan của nước cao hơn các chất lỏng khác (trừ amôniac) và tạo điều kiện giữ nhiệt độ ổn định ở điểm kết tinh của nước.

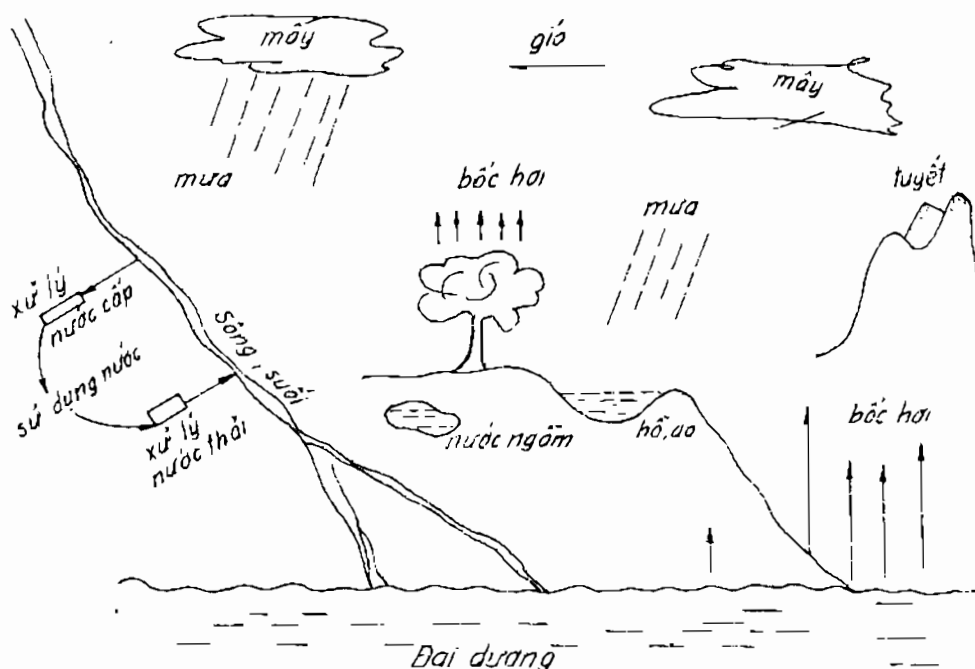
- Nhiệt dung riêng của nước cao hơn nhiệt dung riêng của các chất lỏng khác (trừ amôniac) nên có thể ổn định nhiệt độ ở các vùng địa lý khác nhau.

Khoảng 3/4 bề mặt Trái đất được che phủ bởi nước nhưng nếu phân loại nước theo độ muối tan thì ta có nước biển (ở các đại dương), nước lợ (ở các cửa sông và ven biển) và nước ngọt (ở sông ngòi, ao hồ...). Sự khác biệt về hàm lượng muối trong nước ảnh hưởng mạnh tới các quá trình sinh học và hóa học xảy ra trong nước.

IV.1.2. Vòng tuần hoàn của nước trong môi trường

Lịch sử phát triển nền văn minh nhân loại đã chứng minh sự gắn bó chặt chẽ giữa nước và nhân loại. Một số thành phố và nền văn minh đã biến mất vì thiếu nguồn nước do những thay đổi của khí hậu. Hàng triệu người trên thế giới (đặc biệt ở những nước đang phát triển) đang mất dần đi cuộc sống vì những bệnh lây lan do nước uống, do hạn hán và do bão lụt... Sự hiểu biết về nước là rất cần thiết và là kiến thức cơ sở của hóa học môi trường, nó bao gồm nguồn nước, thành phần, những phản ứng và sự vận chuyển của nước.

Vòng tuần hoàn của nước mô tả quá trình vận động của nước trong tự nhiên, xem hình IV-1.



Hình IV-1. Vòng tuần hoàn tự nhiên của nước

Khoảng 1/3 năng lượng mặt trời được hấp thụ trên bề mặt Trái đất được sử dụng để vận chuyển vòng tuần hoàn nước - bốc hơi một lượng khổng lồ nước bề mặt từ các đại dương, sông, hồ... tạo thành mây. Quá trình thoát hơi nước từ các loài thực vật làm tăng độ ẩm của không khí. Khi gặp lạnh, hơi nước ngưng tụ rơi xuống thành mưa, tuyết và tỏa ra lượng nhiệt đã hấp thụ trong quá trình bay hơi, sưởi ấm bầu khí quyển. Một phần

nước mưa thấm qua các lớp đất thành nước ngầm và nước bề mặt đều hướng ra biển để tuần hoàn trở lại. Đó là vòng tuần hoàn tự nhiên của nước (hình IV-1).

Ngoài ra con người sử dụng nước ngầm và nước bề mặt cho nhu cầu sinh hoạt và phát triển, sau đó nước thải được tập trung lại để xử lý rồi thải trả lại vào nguồn nước, vì vậy phần nước này coi như không mất đi. Lượng nước mà con người sử dụng ước tính cho sinh hoạt 2%, tưới tiêu 8%, công nghiệp 2% và sản xuất điện năng 12%.

Nước ngầm và nước bề mặt có đặc tính khác nhau. Nước ngầm có chứa các muối khoáng hòa tan từ những lớp chất rắn mà nó chảy qua. Trong quá trình thấm qua các lớp đất nó bị khử phần lớn các vi khuẩn sinh ra trong nước thải sinh hoạt. Thành phần các muối hòa tan trong nước có thể thay đổi tùy theo cấu tạo địa chất khác nhau của từng khu vực. Nước bề mặt thường chứa nhiều chất hữu cơ và các chất dinh dưỡng làm thức ăn cho các loài tảo và một số lớn các vi khuẩn.

Nước theo các dòng sông chảy ra biển có các thành phần khác với nước biển. Song do quá trình trao đổi tích cực giữa lớp nước biển sâu và lớp nước bề mặt mà sự sai khác về thành phần chủ yếu chỉ ở xảy ra khu vực cửa sông và có làm ảnh hưởng đôi chút tới thành phần lớp nước bề mặt của biển. Nước theo các dòng sông phần lớn bị ô nhiễm, thải ra ở vùng thềm lục địa gây ô nhiễm vùng ven bờ.

IV.1.3. Nước biển

a. Thành phần của nước biển

Nước biển là sản phẩm của sự kết hợp những khối lượng khổng lồ các axit và bazơ từ những giai đoạn đầu của sự hình thành Trái đất. Các axit HCl , H_2SO_4 và CO_2 sinh ra từ trong lòng Trái đất do sự hoạt động của núi lửa kết hợp với các bazơ sinh ra do quá trình phong hóa các đá thời nguyên thủy tạo thành muối và nước.

Thành phần chủ yếu của nước biển là các anion như Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{2-} ... và các cation như Na^+ , Ca^{2+} ... Nồng độ muối trong nước biển lớn hơn nước ngọt 2000 lần. Vì biển và các đại dương thông nhau nên thành phần các chất trong nước biển tương đối đồng nhất. Hàm lượng muối (độ mặn) có thể khác biệt nhiều nhưng tỷ lệ về những thành phần chính thì hầu như không đổi.

Trong nước biển ngoài H_2 và O_2 ra thì Na, Cl, Mg chiếm 90%; K, Ca, S (dưới dạng SO_4^{2-}) chiếm 3%; các chất còn lại chiếm 7% tổng lượng các chất.

Ở Đại Tây dương tỉ lệ $\text{Na/Cl} = 0,55 - 0,56$, ở Thái bình dương và Địa trung hải tỉ lệ $\text{Mg/Cl} = 0,06 - 0,07$ và $\text{K/Cl} = 0,02$

Đại dương là nơi lắng đọng cuối cùng của nhiều vật thể, sản phẩm của nhiều quá trình hóa địa cũng như các chất thải do hoạt động của con người thải vào. Đại dương chấp nhận quá trình tuần hoàn lại từ các lục địa, sự hòa tan và bay hơi của các chất trong khí quyển. Đại dương là môi trường sống quan trọng của nhiều sinh vật trên Trái đất.

Diễn đạt theo ngôn ngữ hóa học thì "nước biển là dung dịch của 0,5 mol NaCl, 0,05 mol MgSO_4 và vi lượng của tất cả các nguyên tố có mặt trong toàn cầu"

Thành phần của nước biển với các dạng cơ bản có thể thấy ở bảng IV.2.

Bảng IV.2. Thành phần chủ yếu của nước biển [8]

Nguyên tố	Hàm lượng: g/m ³	Dạng phổ biến	Thời gian lưu năm
Li	0,17	Li^+	$2 \cdot 10^6$
Na	$10,5 \cdot 10^3$	Na^+	$7 \cdot 10^7$
K	380	K^+	$7 \cdot 10^6$
Rb	0,12	Rb^+	$4 \cdot 10^6$
Cs	0,0005	Cs^+	$6 \cdot 10^5$
Be	0,00005		
Mg	1270	Mg^{2+} , $[\text{MgSO}_4]$	$1 \cdot 10^7$
Ca	400	Ca^{2+} , CaSO_4	$1 \cdot 10^7$
Sr	8	Sr^{2+} , SrSO_4	
Ba	0,03	Ba^{2+} , BaSO_4	
B	20	$\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$1 \cdot 10^7$
Al	0,01	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1 \cdot 10^2$
Ga	0,0005		
In	0,02		
Tl	0,00001		
C	28	HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-}	
Si	3	$\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$	$2 \cdot 10^4$
Ge	0,0001		
Sn	0,003		
Pb	0,003	Pb^{2+} , $[\text{PbSO}_4]$, $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$4 \cdot 10^2$
N	0,6	NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , N_2	
P	0,07	HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , MgPO_4^-	$2 \cdot 10^5$
As	0,003		
Sb	0,0005		
Bi	0,0002		
S	2460	SO_4^{2-} , $[\text{MgSO}_4]$, NaSO_4^-	
Se	0,004		
Te	0,0001		
F	1,3	F^- , MgF^+	$5 \cdot 10^5$
Cl	18980	Cl^-	$1 \cdot 10^9$
Br	65	Br	$1 \cdot 10^8$
I	0,06	I^- , IO_3^-	$4 \cdot 10^5$

Bảng IV-2 (tiếp theo)

He	0.00001		
Ne	0.0003		
Ar	0.6	dạng nguyên tố	
Kr	0.0003		
Xe	0.0001		
Fe	0.01	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	2.10^2
Zn	0.01	Zn^{2+} , ZnOH^+ , $[\text{ZnSO}_4]$	2.10^4
Mo	0.01	MoO_4^{2-}	2.10^5
Cu	0.003	Cu^{2+} , CuOH^+ , $[\text{CuSO}_4]$	2.10^4
U	0.003	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	
V	0.002		
Mn	0.002	Mn^{2+} , $[\text{MnSO}_4]$	1.10^4
Ti	0.001		
Th	0.0007		
Co	0.0005		
Ni	0.0005		
Ce	0.0004		
Ag	0.0003		
Cd	0.0001	Cd^{2+} , CdCl^+	
W	0.0001		
Cr	0.00005		
Hg	0.00003	HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}	8.10^4

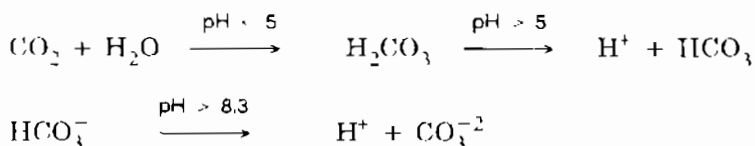
b. Cân bằng trong nước biển

Người ta ước đoán rằng trong khoảng 500 triệu năm, đại dương đã trải qua 0.5 triệu lần quay vòng, nghĩa là chu kỳ 1 vòng quay là 1000 năm và do đó pha lỏng đã bị xáo trộn mạnh.

Cân bằng nước biển rất phức tạp vì đó là hỗn hợp của một hệ thống các nguyên tố với những thông số độc đáo như: nhiệt độ trung bình: 5°C ($0-30^\circ\text{C}$); áp suất trung bình: 200 at (1 at ở bề mặt và 1000 at ở dưới đáy).

Độ pH trong nước biển dao động ổn định trong khoảng $8,1 \pm 0,2$ có thể được giải thích như sau:

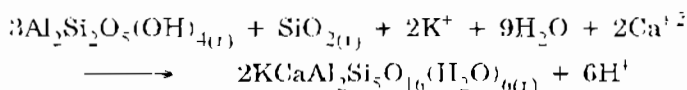
1) Do có sự tồn tại của hệ $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ qua các quá trình phản ứng sau:



2) Do có sự tồn tại của hệ $\text{B}(\text{OH})_3 - \text{B}(\text{OH})_4^-$ theo phản ứng:



3) Do cơ sở tồn tại của hệ rắn trầm tích dưới đáy biển, các cation hòa tan tác dụng với silicat trong chất lắng cặn của biển:



Sự tồn tại của các hệ trên chính là yếu tố đệm chủ yếu trong nước biển.

Độ pE trong nước biển dao động trong khoảng 12.5 ± 0.2 .

Độ pE được định nghĩa là logarit âm của hoạt độ điện tử trong dung dịch nước:

$$\text{pE} = \log (a_{e^-})$$

Về mặt nhiệt động học dựa trên phản ứng:



Năng lượng tự do đối với phản ứng này thực chất bằng không khi tất cả các thành phần tham gia phản ứng đều ở trạng thái hoạt hóa

Phản ứng này quan trọng ở chỗ nó tạo nên cơ sở đối với năng lượng tự do tạo thành tất cả các ion trong dung dịch nước cũng như xác định sự thay đổi năng lượng tự do đối với quá trình khử trong nước.

pE khó xác định hơn là pH. Ở 25°C trong nước nguyên chất $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ ta có pH = 7 (cường độ ion = 0) nhưng $a_{e^-} = 1,0$ và pE = 0 khi H^+ cân bằng với H_2 ở áp suất 1 at.

Nếu mức hoạt tính điện tử tăng 10 lần, nghĩa là $a_{e^-} = 10$ thì pE = -1,0.

Cung cần phải lưu ý rằng: pE không phải là logarit âm của thế điện cực mà là logarit âm của hoạt tính điện tử.

Quan hệ giữa pE, thế điện cực $E_{[1]}$ và pH được trình bày ở hình IV-2, trong đó có chỉ rõ phạm vi bền vững của nước trước khả năng bị khử thành H_2 (khí áp suất riêng phần của hydro bằng áp suất bên ngoài) hoặc bị oxy hóa thành O_2 (khí áp suất riêng phần của oxy bằng áp suất bên ngoài) ở nhiệt độ bình thường. Ta thấy:

- Tại đường giới hạn $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$E = 0 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{hoac} \quad \text{pE} = -\text{pH}$$

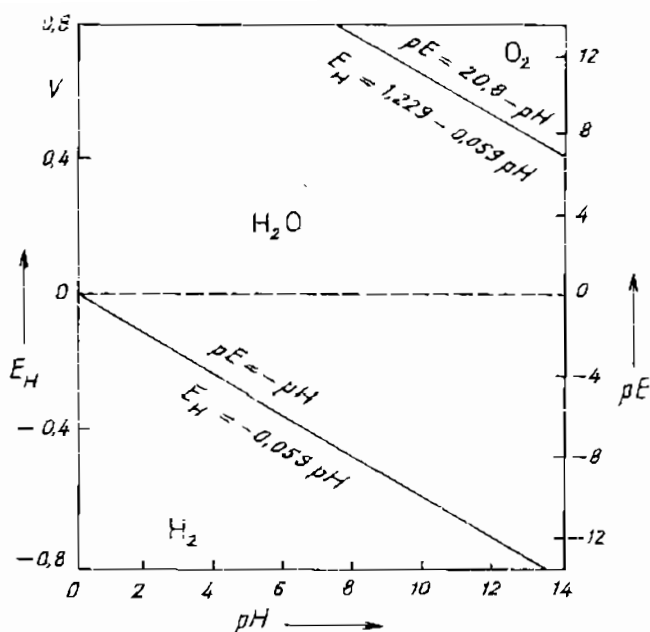
- Tại đường giới hạn $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$:

$$E = 1,229 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{hoac} \quad \text{pE} = 20,8 - \text{pH}.$$

Đây là đặc điểm rất cơ bản của nhiều hệ thống khử trong nước, đặc biệt trong nước biển và đặc tính này đã ngăn cản các quá trình tiến tới trạng thái cân bằng.

Để xác định pE người ta dựa trên phản ứng khử hydro trong nước dưới đây:





Hình IV-2. Sự phụ thuộc pE vào thế năng E_H và pH

Với hằng số cân bằng nhiệt động K - hằng số này đặc trưng cho quá trình chuyển giao điện tử và biểu thị qua phương trình sau:

$$-RT \ln K = \Delta G = nFE^{(*)}$$

trong đó:

n - số điện tử trao đổi;

F - hằng số Faraday;

E - điện thế điện cực

Điện thế điện cực này có thể tính theo phương trình Nernst:

$$E_{II} = E_{II}^{(0)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{oxh}}}{\prod a_{\text{khử}}} = E_{II}^{(0)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oxh}}}{a_{\text{khử}}}$$

Theo định nghĩa : $pE = -\lg a_e$ - và đối với phản ứng (*), ta có:

$$K = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+} \cdot a_e^2}$$

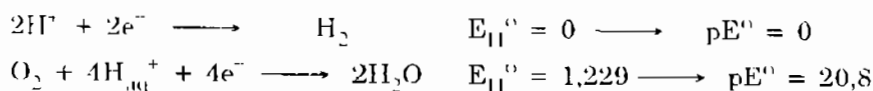
Từ phương trình (**), kết hợp với định nghĩa pE ta có:

$$pE = \frac{F}{2.303RT} E = pE^{(0)} + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}}$$

với:
$$pE^{(0)} = -\frac{F}{2.303RT} E_{II}^{(0)}$$

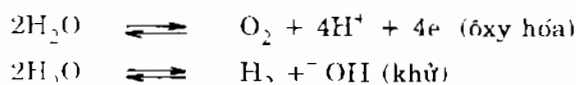
$$\text{Ở nhiệt độ } 25^{\circ}\text{C} \quad pE^0 = \frac{E_{H^+}^0}{0,059} \quad \text{và} \quad pE = \frac{E_{H^+}}{0,059}$$

Vì nước có cả tính oxy hóa và tính khử, biểu thị qua các phương trình sau:

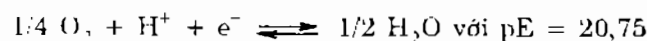


Như vậy ta có thể kết luận rằng, giá trị pE càng nhỏ thì trạng thái khử càng mạnh, hoạt tính điện tử cao. Ngược lại, pE càng cao thì trạng thái oxy hóa càng mạnh.

Xét trong hệ thống nước tự nhiên, giới hạn của pE trong nước được đưa ra bởi phản ứng sau:



Giới hạn oxy hóa của độ bền nước được xác định bởi phản ứng:



$$\text{như vậy} \quad pE = pE^0 + \log(O_2^{1/4})(H^+) = pE^0 + \log(H^+)$$

$$\text{hay} \quad pE = pE^0 - pH = 20,75 - pH$$

Trong nước trung hòa $pH = 7$ thì $pE = 13,75$

- Trong nước ở điều kiện yếm khí còn có cả CH_4 và CO_2 là sản phẩm của quá trình phân hủy bởi vi sinh. Giả thiết là nước có $pH = 7$ và $p_{CO_2} = p_{CH_4}$ thì $pE = -4,13$ và $p_{O_2} = 10^{-7,2}$ at.

- Trong nước biển $pH = 8,2$ nên:

$$pE = pE^0 - pH = 20,5 - 8,2 = 12,3$$

Người ta cũng có thể xác định pE trong nước biển theo cách khác:

Dựa vào cân bằng:



$$\text{ta có:} \quad K = \frac{H_2O}{O_2^{1/2}(H^+)^2(e^-)^2}$$

$$\lg K = \lg[H_2O] - \frac{1}{2} \lg[O_2] - 2\lg[H^+] - 2\lg[e^-]$$

$$= 0,01 + \frac{1}{2} \lg 0,21 + 2pH + 2pE$$

$$41,55 = 0,01 + 0,34 + 2 \times 8,2 + 2pE$$

$$\text{Như vậy: } pE = \frac{1}{2} \times 25 = 12,5.$$

IV.1.4. Nước tự nhiên

IV.1.4.1. Thành phần nước tự nhiên

Nước tự nhiên chiếm 1% tổng lượng nước trên Trái đất, gồm nước ở các sông hồ, nước bề mặt và nước ngầm.

Đặc điểm của loại nước này là phụ thuộc nhiều vào địa phương, địa hình mà nó đi qua. Các nguồn nước tự nhiên không nối liền với nhau nên không có sự hòa trộn để có một thành phần tương tự như nước biển và thành phần của nó lại có thể thay đổi ngay cả trên một dòng sông, dòng chảy.

Thành phần hóa học trung bình của nước sông hồ có thể thấy ở bảng IV.2

Bảng IV.2. Thành phần hóa học trung bình của nước sông hồ [6]

Thành phần	% trọng lượng	Thành phần	% trọng lượng
CO_3^{-2}	35,2	Ca^{+2}	20,4
SO_4^{-2}	12,4	Mg^{+2}	3,4
Cl^-	5,7	Na^+	5,8
SiO_2	11,7	K^+	2,1
NO_3^-	0,9	$(\text{FeAl}_2)\text{O}_3$	2,7

IV.1.4.2. Sự phân lớp của nước bề mặt

Đặc trưng chất lượng nước phụ thuộc nhiều vào các tương tác vật lý, hóa học và sinh học. Chúng có thể biến động do các quá trình biến đổi địa chất, địa hóa thể hiện qua sự lưu thông, vận chuyển, chuyển hóa, tích tụ vật chất và năng lượng, thông qua hoạt động của cơ thể sống và môi trường sống của nó.

Quan sát việc phân bố lớp của một hồ nước ngọt ta thấy chất lượng nước thay đổi theo độ sâu như sau:

a. *Lớp bề mặt* có bề dày từ 50 đến 500 μm . Ở đây xảy ra cân bằng động giữa không khí và nước. Nước ở lớp bề mặt có nhiều tính chất vật lý và hóa học đặc biệt mà hiện nay chưa rõ cơ chế.

b. *Lớp chính*: tùy theo độ sâu có thể phân chia lớp này theo sự phân bố nhiệt độ:

- Lớp trên: chịu ảnh hưởng của tia sáng mặt trời, ở đây xảy ra phần