

Siiri Velling (Tartu Ülikool), 2010



Euroopa Liit
Euroopa Sotsiaalfond



Eesti tuleviku heaks

E-kursuse "Keskkonnakeemia üldised alused II" õppematerjalid

Siiri Velling (Tartu Ülikool), 2010

Keskkonnakeemia üldised alused II

LOKT.04.075

Loengukonspekt

Sisukord

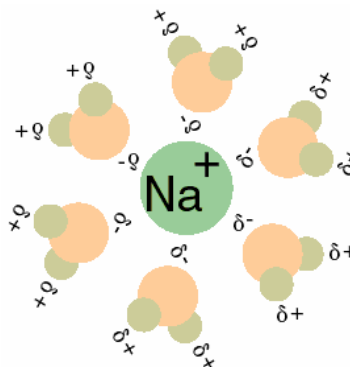
Orgaaniliste ainete lahustuvus vees	2
Kaassolventide efektid orgaaniliste ühendite lahustumisel	3
Temperatuuri mõju lahustuvusele	4
Lahustunud soolade mõju	4
Orgaaniliste ühendite lahustuvus vees. Probleeme ja küsimusi	5
Aururõhk.....	7
Henry seadus ja konstant	10
Vesi-õhk jaotus	12
Orgaanilise aine jaotumine orgaanilise lahusti ja veefaasi vahel	14
n-Oktanool-vesi jaotuskoefitsient K_{OW}	14
Orgaanilised happed ja alused	19
Lahustuvus vees.....	24
pH mõju kahefaasilisele süsteemile vesi-õhk	24
Kahefaasilisele süsteemi org. lahusti-õhk sõltuvus pH-st	25
Redoksprotsessid	26
Redoksreaktsioon, standardpotentsiaal ja Nernsti võrrand	27
Poolreaktsioonidest kogu reaktsioon. Reaktsiooni suund	28
pE väärtused vees	29
pE looduslikus vees	29
pE-pH diagrammid	31
Väärlivormide pE-pH diagramm	33
Biolagunemine.....	39
Michaelis-Menteni võrrand – biolagunemise protsesside kiirus	41
Lämmastikuringe	44

Kirjandus:

Rene P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend, Dieter M. Imboden. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, 1993

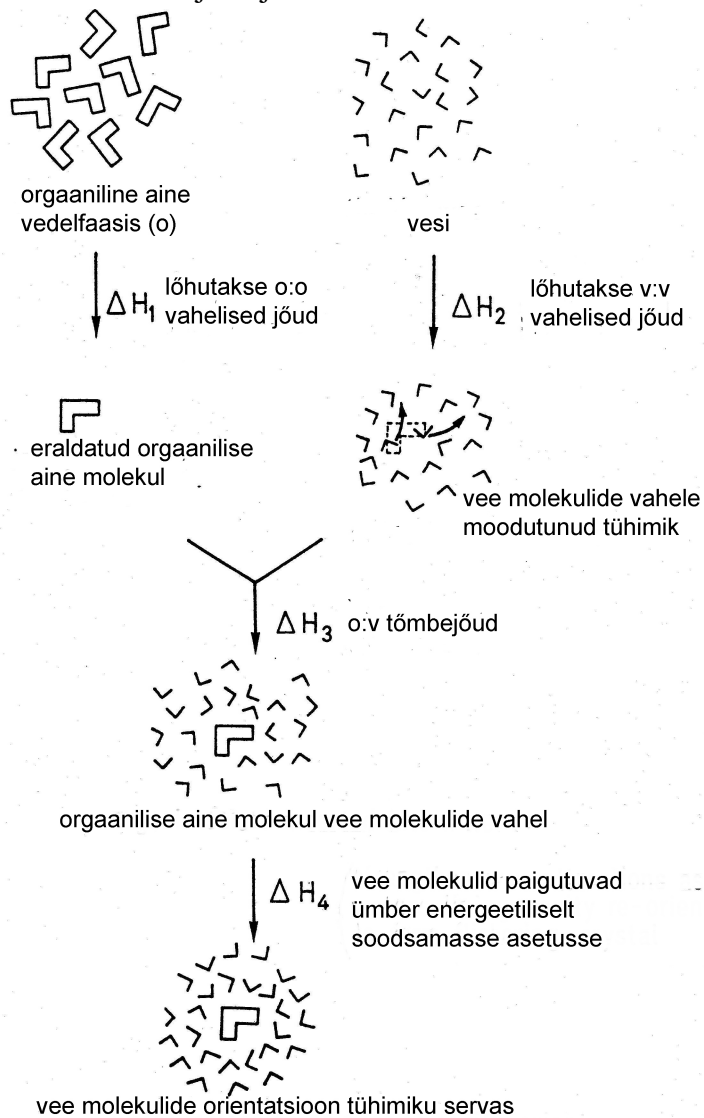
Orgaaniliste ainete lahustuvus vees

Orgaanilise ühendi "teekonnal" keskkonnas on võtmesõnaks lahustuvus vees – kas orgaanilisele ainele meeldib või ei meeldi veemolekulide seltskonnas.



Polaarne vs mittepolaarne ja orgaaniliste ühendite lahustumine vees

Van der Waalsi jõud ja vesinikside



Kaassolventide efektid orgaaniliste ühendite lahustumisel

Orgaanilised ühendid

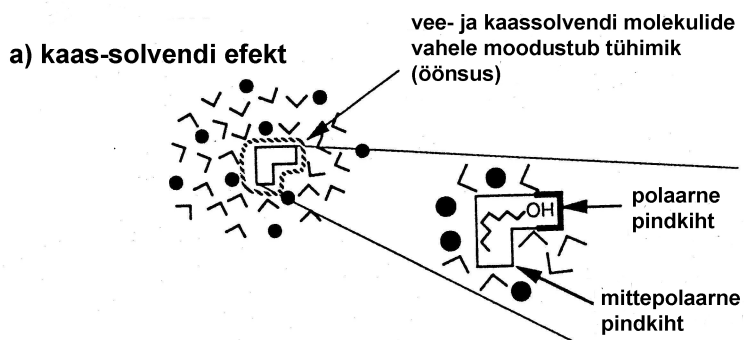
a) kaas-solvent (rohkem kui 10 mahu%)

b) kaas-solvent või kaas-analüüt (lahustunud aine)

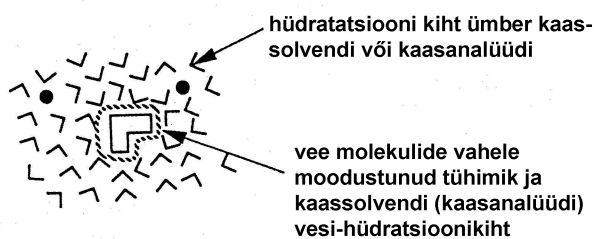
Kas lahustuvus võib ka suurenda? Miks?

Nt n-oktanol vees küllastuskontsentratsioonil – suureneb heksaklorobenseeni (2x) ja DDT (3x) lahustuvus

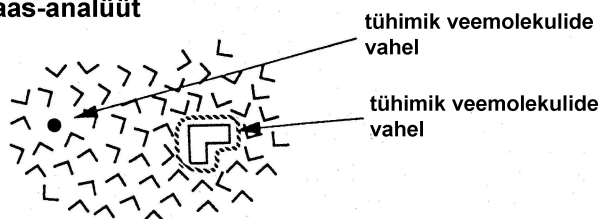
c) kaas-analüüt (vähem kui 10^{-3} ruumi osa e 10^{-1} vol%)



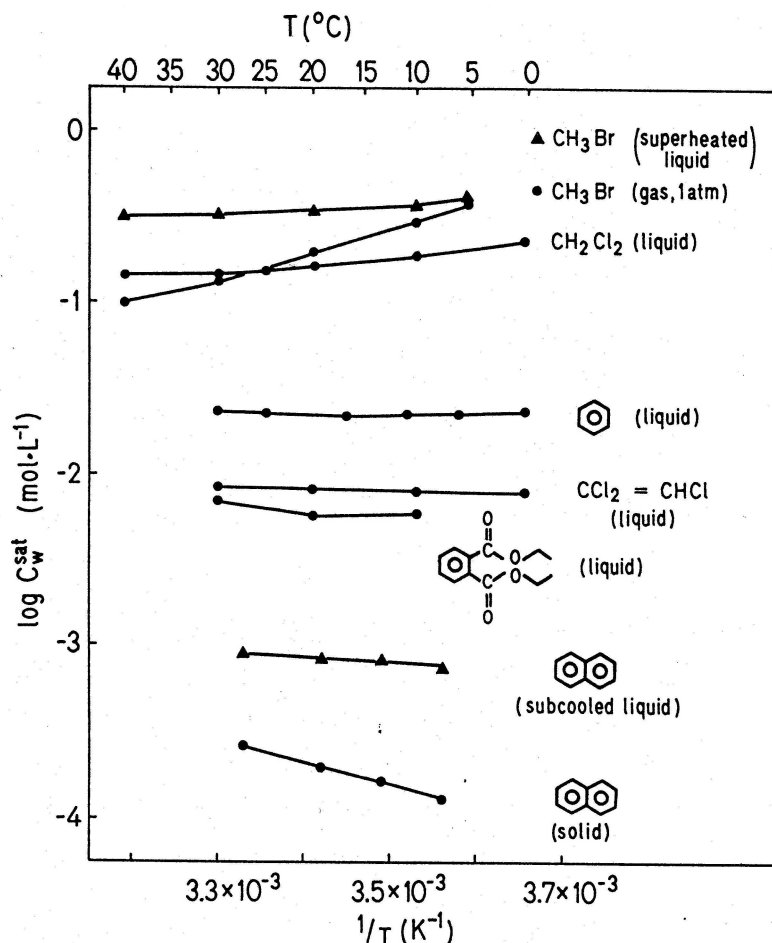
b) kaas-solvent või kaas-analüüt



c) kaas-analüüt



Temperatuuri mõju lahustuvusele



Kuidas üldiselt iseloomustada?

Millisel ühendil temperatuuri kasvades küllastuskontsentratsioon vees väheneb?

Millisel ühendil küllastuskontsentratsioon kasvab?

Kuidas saaks protsesse seletada?

Lahustunud soolade mõju

Väljasoolamine: kas erinevad ioonid võivad mõjutada erinevalt?

Setschenovi koefitsient

Setschenovi empiiriline valem (1889)

$$\log \left[\frac{C_w^{sat}}{C_{w,salt}^{sat}} \right] = K^S \cdot C_{salt}^{total}, \text{ kus}$$

Mida näitab K^S väärtus?

C_w^{sat} - küllastuskontsentratsioon vees

$C_{w,salt}^{sat}$ - küllastuskontsentratsioon soolases vees

K^S - Setschenovi koefitsient

C_{salt}^{total} - soolade üldkontsentratsioon (merevees on see ligikaudu 0,5M)

Orgaaniliste ühendite lahustuvus vees. Probleeme ja küsimusi

Tabel 1. Merevee koostis ja benseeni, naftaleeni ja 1-naftooli K^S väärtus temperatuuril 25 °C

Sool	Molaarmass (g/mol)	Soola moolosa merevees X_{sool}	Setchenovi või soolsuse konstant K^S		
			Benseen (l/mol)	Naftaleen (l/mol)	1-naftool (l/mol)
NaCl	58,5	0,799	0,19	0,22	0,21
MgCl ₂	95,3	0,104		0,30	0,33
Na ₂ SO ₄	142	0,055	0,53	0,72	
CaCl ₂	110	0,020		0,32	0,35
KCl	74,5	0,017	0,16	0,19	0,18
NaHCO ₃	84	0,0005		0,32	
KBr				0,13	0,13
CsBr				0,01	

Merevee soolsus antakse sageli 30‰-lise soolsusega või kui 35‰-lise soolsusega.

Millisele molaarsele kontsetratsioonile need vastavad **ehk kui suur on tabelis toodud sooladest koosneva merevee soolsus moolides liitri kohta (molaarse**

kontsentratsioonina)? Oletades, et tabelis on toodud merevee koostis, tuleb leida sellise lahuse 1 mooli mass ehk molaarmass.

Orgaanilise ühendi summarse K^S leidmiseks merevees: $K_{merevees}^S = \sum K_{sool}^S \times x_{sool}$

Ülesanne 1

Leida kloroformi, lindaani ja vinüülkloriidi lahustuvus merevees 25 °C juures, arvestades 30‰-list soolsust.

K^S (kloroform) = 0,2 l/mol, lahustuvus vees $6,5 \cdot 10^{-2}$ M

K^S (lindaan) = 0,3 l/mol, lahustuvus vees $2,6 \cdot 10^{-5}$ M

K^S (vinüülkloriid) = 0,1 l/mol, lahustuvus vees $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

$$\log \left[\frac{C_w^{sat}}{C_{w,salt}^{sat}} \right] = K^S \cdot C_{salt}^{total}$$

Ülesanne 2

Võrdle fenantreeni lahustuvust merevees soolsusega 30‰ ja NaCl lahuses, mis sisaldab 117 g soola 1 liitris lahuses temperatuuril 25 °C.

Fenantreeni $K^S = 0,3$ l/mol (merevees),

$K^S = 0,28$ l/mol (NaCl lahuses),

NaCl küllastuskonts. $C_{sool}^{sat} = 6,3 \times 10^{-6} \frac{mol}{l}$

sulamistemperatuur 101 °C

Küsimus

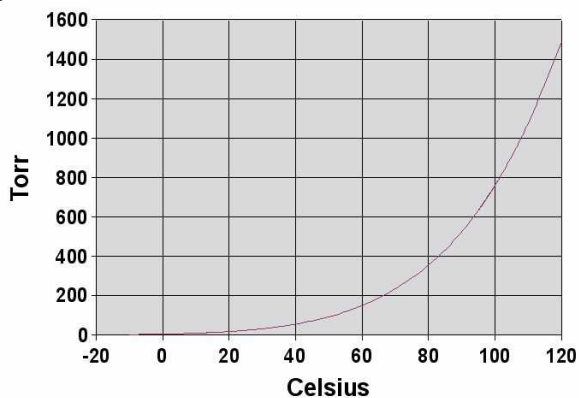
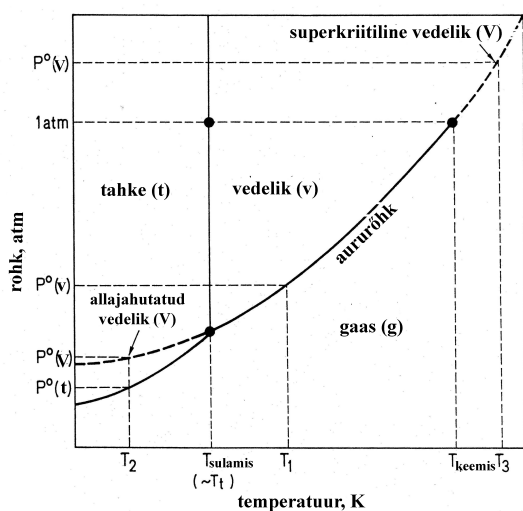
Selgitage *n*-heksanooli ($C_{\text{vees}}^{\text{kiillastatud}} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) ja di-*n*-propüüleetri ($C_{\text{vees}}^{\text{kiillastatud}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) kahe suurusjärgu võrra suuremat lahustuvust vees võrreldes *n*-hekseeniga ($C_{\text{vees}}^{\text{kiillastatud}} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$).

Tabel 2. Orgaaniliste ühendite Setchenovi koefitsiendi K^S väärtus merevees

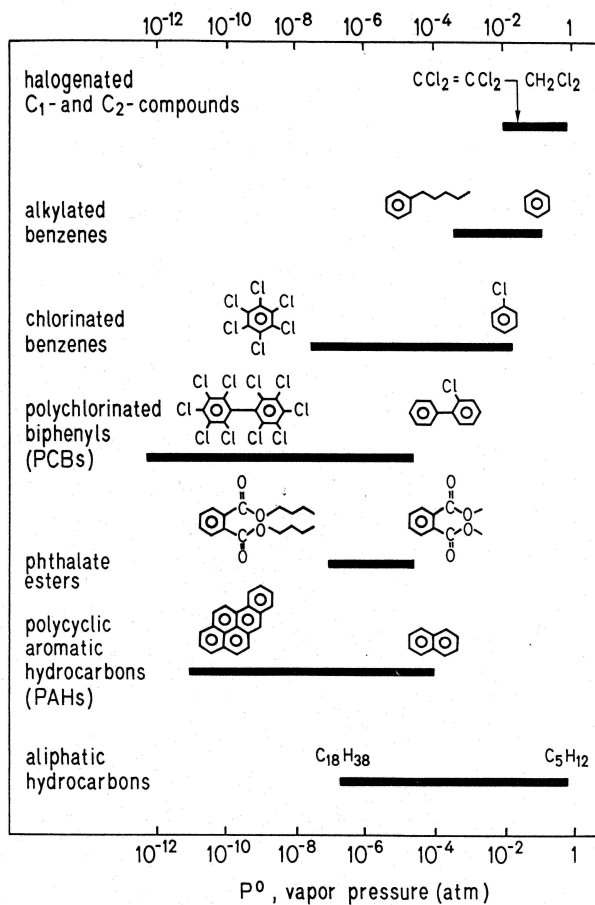
Ühend	K^S , l/mol	Ühend	K^S , l/mol
Halogeenitud C₁- ja C₂-ühendid		Asendatud benseenid ja fenoolid	
Triklorometaan	0,2	benseen	0,2
Tetraklorometaan	0,2	tolueen	0,24
Metüülbromiid	0,15	etüülbenseen	0,29
Diklorodifluorometaan	0,29	1,2-dimetüülbenseen	0,3
Triklorofluorometaan	0,30	1,3-dimetüülbenseen	0,29
1,1-dikloroetaan	0,2	1,4-dimetüülbenseen	0,30
1,2-dikloroetaan	0,2	<i>n</i> -propüülbenseen	0,28
1,1,1-trikloroetaan	0,25	klorobenseen	0,23
Trikloroeteen	0,21	1,4-diklorobnseen	0,27
tetrakloroeteen	0,24	bensaldehüüd	0,20
Alifaatsed ühendid		fenool	0,13
		2-nitrofenool	0,13
Pentaan	0,22	3-nitrofenool	0,15
Heksaan	0,28	4-nitrofenool	0,17
1-butanaal	0,3	4-nitrotolueen	0,16
1-pentanaal	0,3	4-aminotolueen	0,17
1-heksanaal	0,4	Polütsüklilised aromaatsed ühendid	
1-heptanaal	0,5		
1-oktanaal	0,6	Naftaleen	0,28
1-nonanaal	1,0	Fluoreen	0,27
1-dekanaal	1,0	Fenantreen	0,30
Dimetüülsulfiid	0,17	Angratseen	0,30
2-butanoon	0,2	Fluoranteen	0,34
PCB		Püreen	0,30
		Krüseen	0,34
Bifenüül	0,32	Bens(a)püreen	0,34
Erinevad PCB (dikloro – heksakloro)	0,3-0,4	Bens(a)antratseen	0,35
		1-naftool	0,23

Aururõhk

P° - aine faasi (vedela või tahke) kohal sellega tasakaalus olev osarõhk.



Joonis 1. Kolmikpunkt. Vee aururõhk erinevatel temperatuuridel. Vee keemistemperatuuri juures on aururõhk lahuse kohal 760 mmHg

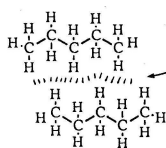


Mis võib põhjustada kõrvaltoodud orgaaniliste ühendite aineklasside aururõhkude erinevust mitmeid suurusjärke?

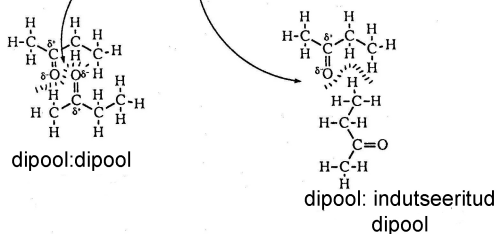
Joonis 2. Näiteid orgaaniliste ainete aururõhu väärtusest lahuse kohal 25 °C juures.

Molekulidevahelised jõud:

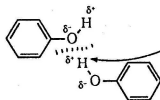
(a) ainult van der Waalsi jõud



(b) van der Waalsi jõud ja polarisatsioon



(c) van der Waalsi jõud ja polarisatsioonjõud ja vesinikside



(a) mittespetsiifilised van der Waalsi jõud

Molekulide vahel esinevad on hetkelised tõmbe-tõukejõud ehk toimub hetkeline elektronide ümberpaiknemine (seega muutub ka laengujaotus).

Mida pikem on süsivesinikahel, seda suuremad on summaarsed van der Waalsi jõud molekulide vahel. seega seda on auruõhk vedelfaasi kohal.

(b) van der Waalsi jõud ja dipool-dipool

dipool põhjustab teisele molekulil ka laengu pöördumise - indutseeritud dipool

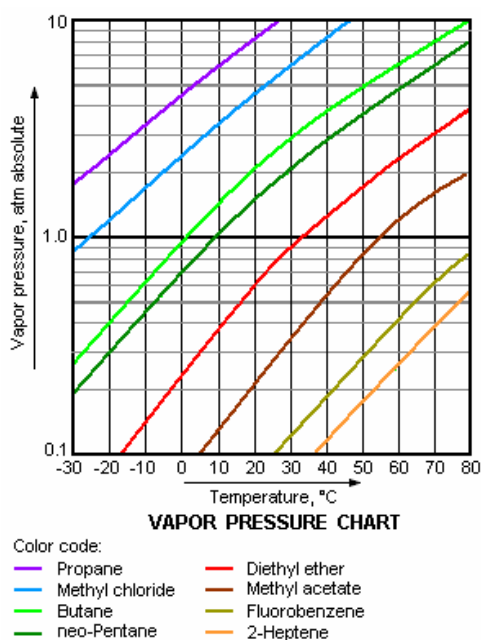
Kuidas mõjutab dipool asendatud benseeni aurustamisentalpiaid (lk 9 tabel 3). Miks aurustamiseks vajalik energia kasvab?

(c) van der Waalsi jõud, dipool-dipool ja vesinikside

H ja O väga erinev elektronegatiivsus
Kuidas mõjutavad asendusühendid $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ ja $-\text{NH}_2$ basendatud benseeni aururõhu väärtust?

Elektronegatiivsus kasvab reas $\text{H}, \text{C}, \text{S}, \text{I} < \text{N}, \text{Br} < \text{Cl} < \text{O} < \text{F}$. Kuidas mõjutab aururõhu väärtust? Miks?

Leia seos aurustamiseks vajaliku energia ja keemistemperatuuri vahel!



Ainete auruõhu väärtus erinevatel temperatuuridel

Keemispunkt on $P^\circ = 1$ atm juures.

Võrreldes erinevaid aineid, mida kõrgem on ühendi aururõhk vedelfaasi kohal teatud temperatuuril, seda

..... on selle keemispunkti temperatuur.

Tabel 3. Asendatud benseenide aurustamisenergiate väärtused normaaltingimustel keemistäpi juures

Ühend	Asendusrühm(ad)	T_b (K)	$\Delta H_{vap}(T_b)$ (kJ·mol ⁻¹)	$\mu(D)$
Benze	— H	353	30.8	0
Methylbenzene (toluene)	— CH ₃	384	33.2	0.4
Ethylbenzene	— CH ₂ CH ₃	409	35.6	0.6
<i>n</i> -Propylbenzene	— (CH ₂) ₂ CH ₃	432	38.2	
<i>n</i> -Pentylbenzene	— (CH ₂) ₄ CH ₃	479	41.2	
<i>n</i> -Heptylbenzene	— (CH ₂) ₆ CH ₃	519	45.2	
<i>n</i> -Nonylbenzene	— (CH ₂) ₈ CH ₃	555	49.0	
Isopropylbenzene	— CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	439	37.5	
Vinylbenzene (styrene)	— CH=CH ₂	418	37.0	
Fluorobenzene	— F	358	31.2	1.57
Chlorobenzene	— Cl	405	36.5	1.73
Bromobenzene	— Br	429	37.9	1.71
Iodobenzene	— I	462	39.5	1.42
1,2-Dichlorobenzene	2 x Cl	454	40.6	2.5
1,4-Dichlorobenzene	2 x Cl	447	39.7	0
Nitrobenzene	— NO ₂	484	40.8	4.2
Aminobenzene	— NH ₂	458	44.5	1.5
Hydroxybenzene	— OH	455	40.7	1.5
Benzylalcohol	— CH ₂ OH	478	50.6	1.7
Benzoic acid	— COOH	522	50.6	

ΔH_{vap}
Aurustamiseks vajalik energia

Henry seadus ja konstant

William Henry, 1801: Konstantsel temperatuuril on gaasi lahustuvus vees proportsionaalne selle osarõhuga lahusefaasi kohal tasakaalulise süsteemi korral

$$e^P = e^{K_H C_w} \quad (1)$$

kus e – naturaallogaritm alus

Seega $P = K_H \cdot C_w$ ehk

Orgaanilise ühendi lahustumisel vees (lahjad lahused) väljendab Henry konstant aine tasakaalulist jaotumist vedel- ja gaasifaasi vahel:

$$K_H = \frac{P_i}{C_w} (\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

kus P_i on aine osarõhk lahuse kohal ja C_w konts. vees

Henry seaduse muud vormid

Friedrich Wilhelm Ostwald (2. september 1853 – 4. aprill 1932). Alma mater on Tartu Ülikool, PhD 1878

Uuris muuhulgas ka gaaside lahustuvust vedelikes ja leidis vastava Ostwaldi lahustuvuse koefitsiendi, mis näitab vedeliku ruumalaühikus lahustuva gaasi ruumala kindlal temperatuuril ja rõhul.

Tabel 4. Erinevate gaaside Henry konstandi väärtuseid

	õhk-veesi jaotus $P = K_H \cdot C_w$	vesi-õhk jaotus $C_w = K_{H,inv} \cdot P$
K_H ühik	L*atm/mol	mol/L*atm
O ₂	796,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$
H ₂	1282,05	$7,8 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	29,41	$3,4 \cdot 10^{-2}$
N ₂	1639,34	$6,1 \cdot 10^{-4}$
He	2702,7	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Ne	2222,22	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Ar	714,28	$1,4 \cdot 10^{-3}$
CO	1052,63	$9,5 \cdot 10^{-4}$

Pöördväärtused!

Dimensioonita Henry konstant: kui väljendame aine rõhku lahuse kohal ühikutes mooli ainet liitri lahuse kohta, saame dimensioonita Henry konstandi:

$$K_{H,suht} = \frac{C_{\text{õhus}} (\text{mol/l})}{C_{\text{vees}} (\text{mol/l})} \quad (3)$$

Rakendades ideaalse gaasi seadust [pV=nRT] ja asendades valemisse (2), saame K_H ja $K_{H,suht}$ omavahelise suhte:

$$K_{H,suht} = \frac{K_H}{RT} \quad (4)$$

Tabel 5. Dimensioonita Henry konstandi $\left(\frac{\text{mol} / L_{\text{õhus}}}{\text{mol} / L_{\text{vees}}} \right)$ väärtused temperatuuril 25 °C

Ühend	$K_{H,\text{suht}}$ dest. vees	$K_{H,\text{suht}}$ merevees
CCl ₃ F (F-11)	3,6	5,0
CCl ₄	0,98	1,5
CH ₃ CCl ₃	0,53	0,94
Heksaklorobenseen	0,054	0,07
2,4'-diklorobifenüül	0,00713	0,079, 0,0102
2,4,4'-triklorobifenüül	0,00595	0,00885
2,5,3,4'-tetraklorobifenüül	0,00357	0,00461
Dimetüülsulfiid	0,075	0,089
tiofeen	0,095	0,11

Ülesanne 3

Kasvuhoones kasutatakse (25 °C) putukatõrjeks metüülbromiidi (CH₃Br), mille osarõhk õhus on pritsimise tagajärjel 0,01 atm. Kui suur on metüülbromiidi kontsentratsioon kasvuhoone seintel ja laes olevates veetilkades arvestades, et metüülbromiidi lahustuvus vees on $1,6 \cdot 10^{-1}$ mol/L (25 °C ja 1 atm juures)?

Vesi-õhk jaotus

Keskkonnas toimuvad reaktsioonid sageli faasiülekanodega

Vesi –õhk: kuidas on ühend jaotunud gaasifaasi ja sellega kontaktis oleva veefaasi vahel.

Lahjades lahustes kehtib Henry seadus, ühendi suhtelist jaotust vesi-õhk faaside vahel iseloomustab Henry konstant K_H

Gaasi lahustuvus on võrdeline gaasi osarõhuga lahuse kohal

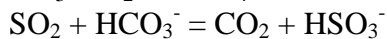
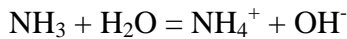
$$L = K_H \times p_g, \quad \text{kus } L\text{-lahustuvus}$$

1 pascal = a force of 1 newton per square meter = 10 dyn/cm² = 0.01 mbar
= 0.0075 mmHg = 0.00000969 atm = 0.00014 psi

Milline saab olla Henry konstandi ühik?

Millest sõltub gaaside lahustuvus vees?

Kas vees võib lahustuda rohkem gaasi, kui on määratud Henry konstandiga?



Kas Henry konstant sõltub **temperatuurist**?

Gaaside lahustuvust vees kirjeldab Clausius-Clapeyroni võrrand:

$$\log \frac{C_1}{C_2} = \frac{\Delta H}{2,303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],$$

kus C_1 ja C_2 on gaasi konts vees temperatuuridel T_1 ja T_2 ,

ΔH on lahustumise entalpia

Kui lahustumine sõltub temperatuurist, siis peaks ka Henry konstandi väärtus sõltuma temperatuurist. Seda kirjeldab van't Hoffi võrrand

$$K_H(T) = K_H(T_{s \text{ tan dard}}) \cdot \exp \left[-const \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s \text{ tan dard}}} \right) \right],$$

$$\ln \left(\frac{K_H(T)}{K_H(T_{s \text{ tan dard}})} \right) = -const \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s \text{ tan dard}}} \right)$$

kus $K_H(T)$ - Henry konstandi väärtus otsitaval temperatuuril

$K_H(T_{\text{standard}})$ - Henry konstandi väärtus standardtemperatuuril (25 °C)

const – temperatuuri parandustegur

Kokkuvõtlikult: temperatuuri tõustes gaaside lahustuvus vees.....

ja seega gaasi osarõhk lahuse kohal

Seega peab muutuma ka K_H väärtus. Kas see kasvab või kahaneb?

Tabel 6. Näiteid kergeltlenduvate org. ühendite K_H väärtustest erinevatel temperatuuridel dest. vees

Ühend	$K_H(25\text{ °C}) \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol}}$	$K_H(5\text{ °C}) \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol}}$
klorobenseen	3,6	1,3
fluoreen	0,078	0,024
brommetaan	6,3	3,1

Kergeltlenduvate orgaaniliste ühendite sisaldus

Kuidas muutub Henry konstant, kui lahuse kontsentratsioon kasvab oluliselt?

Vähelahustavate org. ühendite korral erineb lahja lahuse korral määratud K_H ja küllastatud lahuses määratud $K_H^{\text{küll}}$ kuni 5%.

Nt benseen: lahustuvus 0,023 mol/L, K_H ja $K_H^{\text{küll}}$ erinevus 4%. On leitud, et org. ainete kontsentratsioonini vees kuni 1,5 mol/L võib K_H ja $K_H^{\text{küll}}$ lugeda võrdseks

Ülesanne 4

Leida hapniku kontsentratsioon (mg/l) õhuga küllastatud vees temperatuuril 25 °C ja õhurõhu 1 atm juures. Sellistel tingimustel on vee auruõhk lahuse kohal 0,0313 atm ja kuiv õhk sisaldab 20.95% hapnikku. $K_H = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$.

Ülesanne 5

Milline on lahustunud hapniku kontsentratsioon vees, kui see on küllastatud seguga koostisega 50% O₂ ja 50% N₂ rõhul 1 atm?

Ülesanne 6

Millises suunas liigub benseen – kas õhust vette või vastupidi hästisegunenud väikeses tiigis suurlinna keskel suvel, kui temperatuur on 25 °C ja sügisel-kevadepõhutemperatuuril 5 °C? Mõlemal aastaajal on benseeni kontsentratsioon õhus 0,05 mg/m³ ja vees 0,4 mg/m³. Temperatuur õhus ja vees on sama.

$K_{H,\text{suht}}(25\text{ °C}) = 0,22$, $K_{H,\text{suht}}(5\text{ °C}) = 0,05$

Orgaanilise aine jaotumine orgaanilise solvendi ja veefaasi vahel

1900. a märkasid teadlased, et orgaaniliste ühendite akumuleerumise määr organismides on proportsionaalne nende lahustuvusega orgaanilistes solventides.

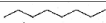







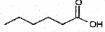
Orgaanilise aine molekulid jaotuvad orgaanilise solvendi ja veefaasi vahel:

$$K_{sw} = \frac{C_s \text{ mol } l_w}{C_w \text{ mol } l_s}$$

$$K_{\text{vesi-solvent-jaotus}} = \frac{C_{\text{solvent}}}{C_{\text{vesi}}}$$

Temperatuuri ja anorgaaniliste soolade lahustumise mõju aine jaotusele orgaaniline solvent-vesi süsteemis väheoluline.

Tabel 7. Erinevate ühendite jaotuskoeffitsiendid süsteemis solvent-vesi 25 °C juures

Ühend/solvent	Struktuur	n-heksaan	metüül-benseen	dietüül-eeter	trikloro-metaan	n-oktaanool
		logK	logK	logK	logK	logK
n-oktaan		6,08	5,98	6,03	6,01	5,53
klorobenseen		2,91			3,40	2,78
metüülbenseen		2,83	3,14	3,07	3,43	2,66
püridiin		-0,21	0,29	0,08	1,43	0,65
atsetoon		-0,92	0,31	-0,21	0,72	-0,24
aniliin		0,01	0,78	0,85	1,23	0,90
1-heksanool		0,45	1,29	1,80	1,69	2,03
fenool		-0,89	0,12	1,58	0,37	1,49
heksaanhape		-0,14	0,48	1,78	0,71	1,95

n-Oktaanool-vesi jaotuskoeffitsient K_{ow}

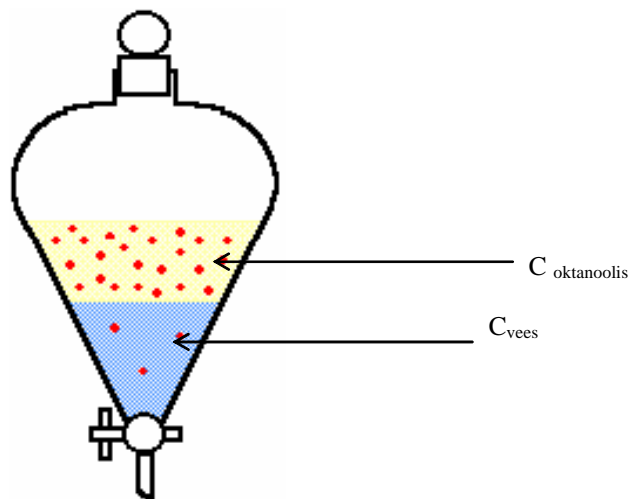
Enimkasutatav orgaaniline solvent orgaaniliste ühendite jaotumise uurimisel.

Mille poolest erineb oktaanool-vesi süsteem vastavatest puhastest ainetest?

Oktaanool-vesi tasakaalustatud süsteem:

- Orgaanilises osas – 1 vee molekul iga 4 oktaanooli molekuli kohta
- Veefaasis – 8 oktaanooli molekuli 100 000 vee molekuli kohta

$$K_{OW} = P_{OW} = \frac{C_{oktanoolis}}{C_{vees}}$$



Millised omadused on *n*-oktanooli molekulil? Mille poolest erinevad heksaani ja oktanooli jaotuskoefitsendid erinevate orgaaniliste ainete puhul?

Ühend	Log P _{ow}
2-fenoksüetanol	1,16
dimetüülftaal	2,11
2-nitrotolueen	2,30
dietüülftaal	3,15
bensofenoone	3,18
bifenüül	4,09
dibensofuraan	4,12
metoksükloor	4,20
dibutüülfenüül	4,27
antratseen	4,45
trifenüül	4,63
dibutüülftaal	5,15
isodetsüüldifenüül	5,44
2,3-diklorobifenüül	5,49
p,p'-DDE	5,69
2-etüülheksüüldifenüül	5,73
p, p'-DDT	6,19
2,4,5-triklorobifenüül	6,19

Jaotuskoefitsiendi väärtus sõltub peamiselt lahustuvusest – mida väiksem lahustuvus vees, seda.....K_{OW}

PCB ja PAH korral võib oktanooli kasutada ka ko-solventina (nt heksaklorobenseeni ja DDT puhul). Sellisel juhul lahustuvus vees.....vastavalt 1,9 ja 2,8x.

K_{OW} määramine

- Termodünaamiliselt - arvutuslik
- Vees lahustuvuse alusel

$\log K_{OW} = -a \log C_w^{sat} + b$, regressioonikonstandid *a* ja *b* sõltuvad aine

aktiivsuskoeffitsiendist oktanoolis ja põhimõtteliselt aine ja oktanooli omavahelistest interaktsioonidest ja ka lahustuvusest ja selle eksperimentaalse määramise täpsusest

○ Kromatograafiliselt

Uuritakse ühendi jaotumist polaarset ja mittepolaarset faasi vahel, leitakse mobiilset ja statsionaarset faasi iseloomustav koefitsient K_{SM} , mis korreleerub K_{OW} ja kuna K_{SM} on proportsionaalne retensioonitajaga t , saame:

$$\log K_{OW} = a \log t + b$$

○ Asendusrühmade või molekuli fragmentide järgi

Asendusrühmad: mittepolaarsed rühmad (C,H) - K_{OW} suureneb

polaarset rühmad (sisaldavad N, O) - K_{OW} väheneb. MIKS?

Molekuli fragmentide järgi

Molekulisisesed mõjud – steriilsed efektid, elektronide paiknemine, H-side.

Erinevate fragmentide või rühmade mõju molekuli K_{OW} väärtusele summeerub:

$$\log K_{OW} = \sum_k n_k \cdot f_k + \sum_j n_j \cdot c_j + 0,23$$

kus n - on fragmendi esinemise hulk, f - fragmendi iseloomustav näitaja (vt tabel) ja c - parandusliige (correction factor).

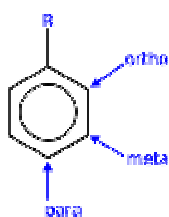
Tabel 8. Orgaaniliste ühendite fragmentide f_k väärtusi K_{OW} määramisel

Ühend/komponent	fragment f_k	Ühend/komponent	fragment f_k
Süsivesinikud		Karbonüülsed ühendid	
-CH ₃	0,55	alif. – CHO	-0,94
-CH ₂ -	0,49	arom. - CHO	-0,28
-CH<	0,36	alif. – CO – alif.	-1,56
>C<	0,27	olef. – CO – alif.	-1,27
=CH ₂	0,52	arom. – CO – alif.	-0,87
=CH- või =C<	0,28	arom. – CO – arom.	-0,20
C _{aromaatne}	0,39	alif. – COO (ester)	-0,95
		arom. – COO (ester)	-0,71
Halogeenid		alif. – CON< (amiid)	-0,52
alif. – F	0,00	arom. – CON< (amiid)	0,16
arom. –F	0,21	>N-COO- (karbamaat)	0,13
alif. – Cl	0,30	>N-CO-N- (uurea)	1,05
olef. - Cl	0,49	alif. - COOH	-0,69
arom. - Cl	0,64	arom. - COOH	-0,12
alif. – Br	0,40		
arom. – Br	0,89	Lämmastikku sisaldavad rühmad	
alif. – I	0,81	alif. – NH ₂	-1,41
arom. –I	1,17	alif. -NH	-1,50
		alif. – N<	-1,83
Alifaatsed hapnikuühendid		arom. – NH ₂ , arom. – NH - , arom. – N<	-0,92
alif. – O – alif.	-0,26	alif. – NO ₂	-0,81
alif. – O – arom.	-0,47	arom. – NO ₂	-0,18
arom. – O – arom.	0,29	arom. - N=N – arom.	0,35
alif. - OH	-1,41	alif. – C ≡ N	-0,92
olef. - OH	-0,89	arom. – C ≡ N	-0,45
arom. - OH	-0,48		
alif. – O – (P)	0,02	Väävlit sisaldavad rühmad	
arom. – O – (P)	0,53	alif. – S – alif.	-0,40
		arom. – S – alif.	0,05
Heteroaatomid aromaatses süsteemides		alif. – SO – alif.	-2,55
Hapnik	-0,04	arom. – SO – alif.	-2,11
Lämmastik 5- liikmelises tsüklis	-0,53	alif. – SO ₂ – alif.	-2,43
Lämmastik 6- liikmelises tsüklis	-0,73	arom. – SO ₂ – alif.	-1,98
Väävel	0,41	alif. – SO ₂ N<	-0,44
		arom. – SO ₂ N<	-0,21
		arom. – SO ₃ H	-3,16

Tabel 9. Orgaaniliste ühendite parandusliikme c_j väärtusi K_{OW} määramisel

Kirjeldus	c_j väärtus	Kirjeldus	c_j väärtus
Aromaatse tuuma asendusrühmad*			
<i>o</i> -OH/-COOH	1,19	<i>o</i> -N</kaks arom. N	1,28
<i>o</i> -OH/-COO-(ester)	1,26	<i>o</i> -CH ₃ /-CON<(amiid)	-0,74
<i>o</i> -N/-CON<(amiid)	0,62	2 × <i>o</i> -CH ₃ /-CON<(amiid)	-1,13
<i>o</i> -OR/arom.N	0,45	<i>p</i> -N/-OH	-0,35
<i>o</i> -OR/kaks arom. N	0,90	<i>o,m,p</i> -NO ₂ /-OH või -N<	0,58
<i>o</i> -N</arom.N	0,64	<i>p</i> -OH/COO-(ester)	0,65
Muud			
Rohkem kui 1 alif. -COOH	-0,59	Sümm. triasiin tsükkel	0,89
Rohkem kui 1 alif. -OH	0,41	α- aminohape	-2,02

*aromaatse tuuma asendusrühmade juures peetakse silmas mõlemaid rühmi, nt *o*-OH/-COOH tähendab, et aroomaatse tuuma asendusrühmadeks on orto asendis OH- ja COOH-rühm.



Mida tähendavad parandusliikme juures *o*, *m* ja *p*?

Orto-, meta- ja para-asend aroomaatse tuuma asendusrühmale

K_{OW} kasutamine

Bioakumuleeruvuse (BCF) kvantitatiivne iseloomustamine

$$\log BCF_{organism} = 0,79 \log K_{OW} + 0,4$$

$$C_{organism} = BCF \cdot C_{vees}$$

$$\text{Üldisemalt } \log BCF_{organism} = a \log K_{SW} + b$$

Bioakumuleeruvuse määr:

- kõrge $BCF > 1000$
- keskmine $1000 > BCF > 250$
- madal $250 > BCF$

Ülesanne 7

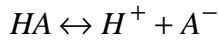
Arvutage molekuli fragmentide järgi K_{OW} järgmistele ainetele: eüülatsetaat, 2,3,7,8-tetraklorodibensodioksiin, taimekaitsevahend 2-butüül-4,6-dinitrofenool (Dinoseb) ja putukatõrjevahend Paration 25 °C juures.

Ülesanne 8

Arvuta 1,2,4-triklorobenseeni maksimaalne sisaldus vikerforellis, kes elab veekogus, kus 1,2,4-TCB kontsentratsioon vees on 10nM. ($M=181,5$ g/mol, $K_{OW} = 10^4$). Mittepolaarsete orgaaniliste ainete kontsentratsiooni hindamiseks vikerforellides tuleb arvestada nende rasvkoe eripära, mille põhjal on leitud, et $\log BCF \left(\frac{\text{mol} / \text{gmärgkala}}{\text{mol} / \text{mlvett}} \right) = 0,85 \log K_{OW} - 0,70$

Orgaanilised happed ja alused

Hape:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{või} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{pK} = -\log K, \text{ seega } \mathbf{pK_a = -\log K_a} \quad (5)$$

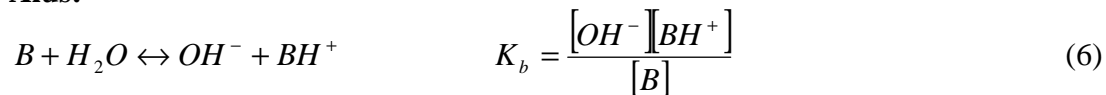
Tabelites sageli just pK_a , kuidas see väärtus näitab happe tugevust?

Mida pK_a , seda.....happelisus

Mõtle sellele, kui $pK_a=1$, siis $K_a = 10^x$ Mis on x väärtus
 $pK_a=2$, siis 10
 $pK_a=3$, siis 10

Leia tabelis 10 tugevad happed!

Alus:



Kuidas saaks võrrelda happed ja aluseid?

Arvestame, et alus on prootoni aktseptor $H^+ + B \leftrightarrow BH^+$

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \quad (7)$$

Kuidas arvutada? Vee ioonkorutus $K_w = K_a \times K_b = 10^{-14}$, seega $pK_a = pK_w - pK_b$

Leia tabelist 11 tugevad alused!

Neutraalsete molekulide suhtelise hulga α määramine. Mida see võiks iseloomustada?

$$\alpha = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad \text{seega, happe dissotsieerumise määr lahuses sõltub pH-st} \quad (9)$$

Tabel 10. Näiteid orgaaniliste hapete ja aluste pK_a ja neutraalsete molekulide suhtelise hulga α väärtustest

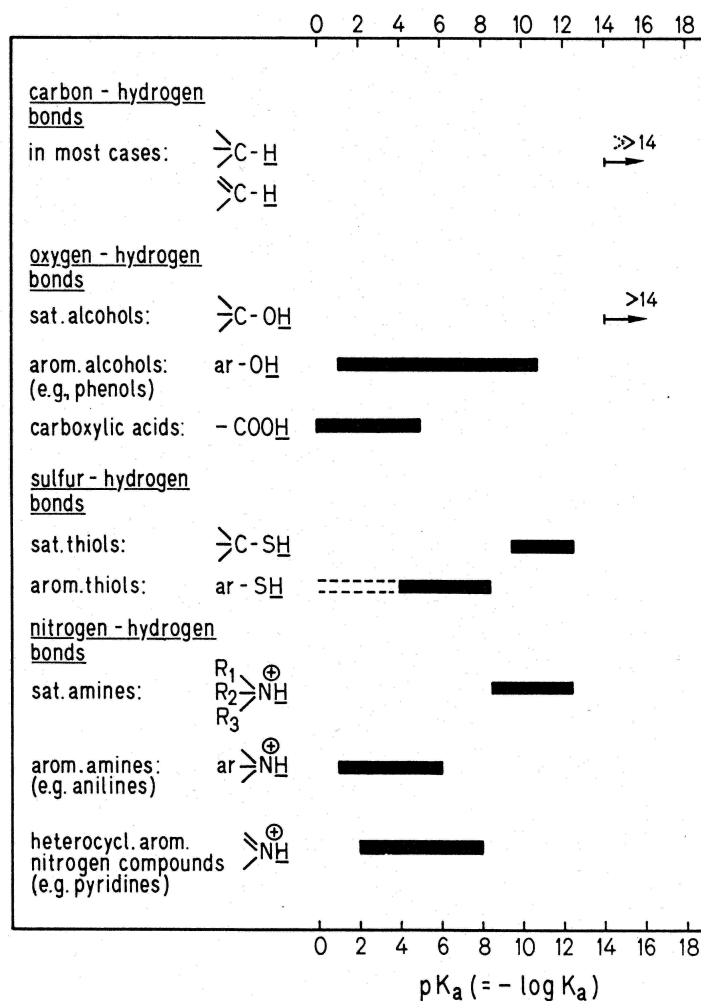
Name	Acid i (HA) Structure	pK _{ia} ^a (25°C)	Fraction in Neutral (Acid) Form at pH 7 α _{ia} ^b
<i>Carboxylic Acids (R-COOH ⇌ R-COO⁻ + H⁺)</i>			
Trifluoroacetic acid (TFA)		0.40	< 0.001
2,6-Dinitrobenzoic acid		1.14	< 0.001
4-Nitrobenzoic acid		3.44	< 0.001
Benzoic acid		4.19	0.002
Acetic acid		4.75	0.006
Hexanoic acid		4.89	0.008
<i>Phenolic Groups (Ar-OH ⇌ Ar-O⁻ + H⁺)</i>			
2,4,6-Trinitrophenol		0.38	< 0.001
Pentachlorophenol		4.75	0.006
2-Nitrophenol		7.20	0.613
2-Naphthol		9.51	0.997
Phenol		9.90	0.998
2,4,6-Trimethylphenol		10.90	> 0.999
<i>Miscellaneous Groups (AH ⇌ A⁻ + H⁺)</i>			
1-Naphthalene-sulfonic acid		0.57	< 0.001
p-Toluenesulfonic acid		0.70	< 0.001
Thioacetic acid		3.33	< 0.001
Thiophenol		6.50	0.240
Ethanethiol		10.61	> 0.999
Aliphatic alcohols		> 14	>> 0.999

Tabel 11. Näiteid orgaaniliste hapete ja aluste pK_a ja neutraalsete molekulide suhtelise hulga α väärtustest

Name	Base <i>i</i> (B) Structure	pK_{ia}^a (= pK_{BH^+}) (25°C)	Fraction in Neutral (Base) Form at pH 7 ($1-\alpha_{ia}$) ^b
<i>Aliphatic and Aromatic Aminogroups</i> ($Ar - \text{or } R - \overset{ }{\underset{ }{N^+}}H \rightleftharpoons Ar - \text{or } R - \overset{ }{\underset{ }{N}}: + H^+$)			
4-Nitroaniline		1.01	< 0.999
1-Naphthylamine		3.92	0.999
4-Chloroaniline		3.99	0.999
Aniline		4.63	0.996
N,N-Dimethylaniline		5.12	0.987
Trimethylamine		9.81	0.002
n-Hexylamine		10.64	< 0.001
Piperidine		11.12	< 0.001
<i>Heterocyclic Nitrogen</i> ($\text{N}^+-H \rightleftharpoons \text{N}: + H^+$)			
4-Nitropyridine		1.23	> 0.999
4-Chloropyridine		3.83	> 0.999
Pyridine		5.25	0.983
Isoquinoline		5.40	0.975
Benzimidazole		5.53	0.967
Imidazole		7.00	0.500
Benzotriazole		8.50	0.031

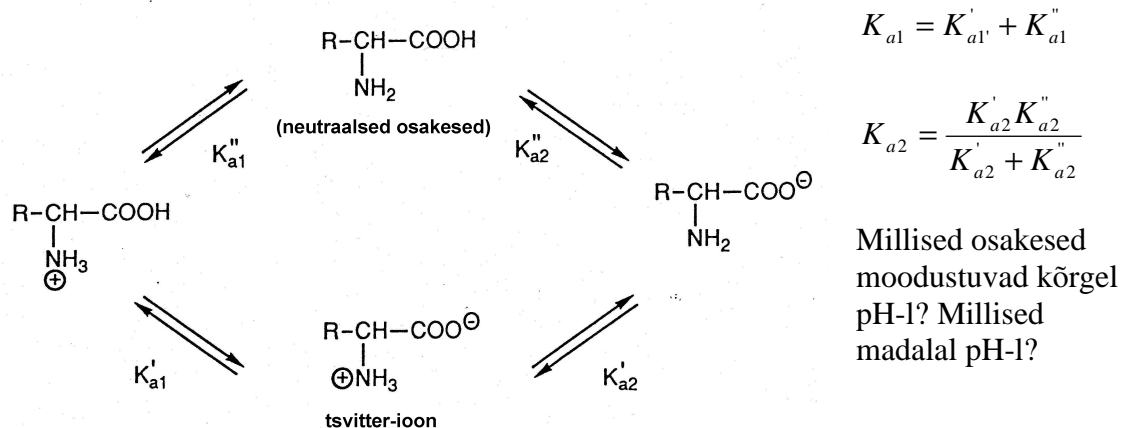
Funktsionaalsete rühmade mõju

Looduskeskkonnas jääb pKa enamasti vahemikku 3...11, vastavat väärtust andvad funktsionaalrühmad on toodud joonisel 1.

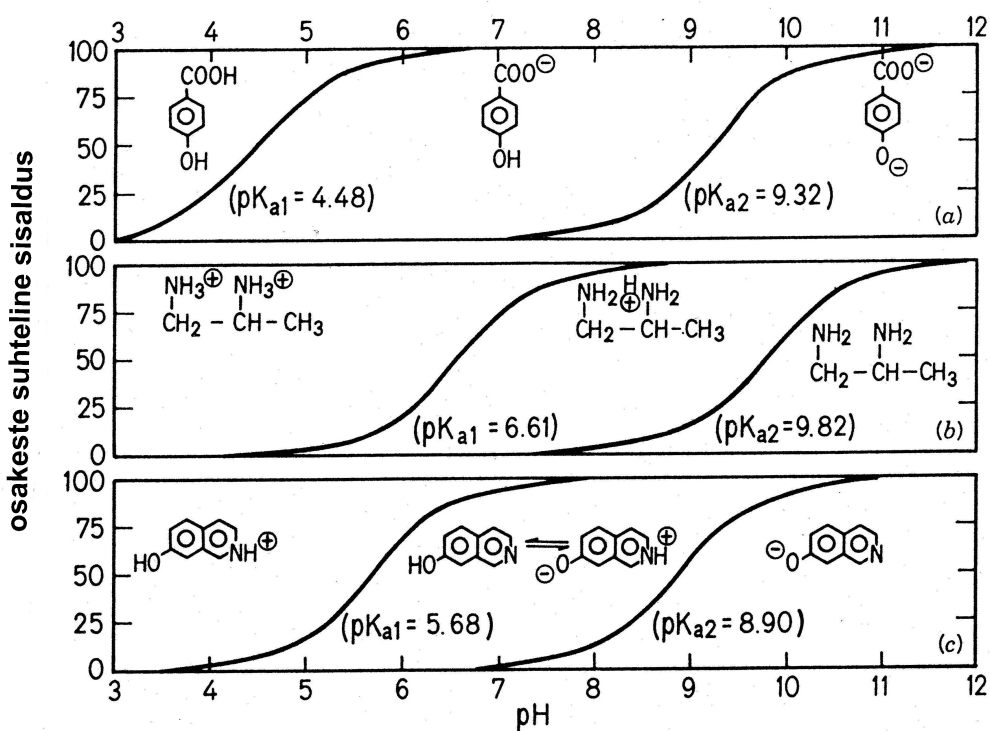


Joonis 3. Tüüpilised happelisust näitava konstandi pKa väärtused enamlevinud funktsionaalrühmade puhul

Kui molekulis on nii happelisust või aluselisust andev rühm, nt see aminohape:



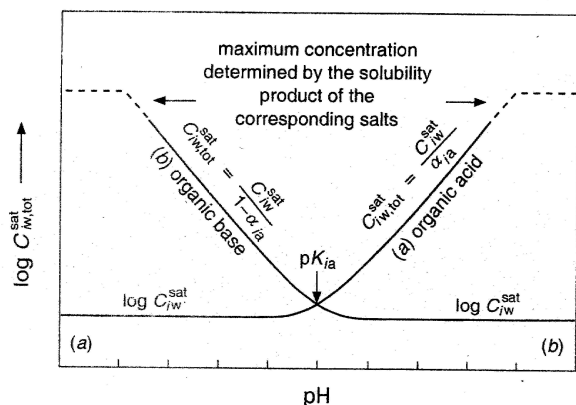
Veel sarnaseid näiteid: konjugeeritud happelis-aluseliste omadustega osakeste suhtelise osakaalu sõltuvus pH-st, kus (a) 4-hüdroksü-bensoehape, (b) 1,2-diaminopropan ja (c) 7-hüdroksüidokiniin.



Sellisel juhul kasutatakse isoelektrilist pH-d: $\text{pH}_{\text{isoelektriline}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$, mille juures on kõikide pH-d määravate osakeste keskmine minimaalne laeng on null.

Lahustuvus vees

Ioonide ja neutraalsete osakeste lahustumine vees võib erineda 10^x korda, seega sõltub orgaaniliste hapete ja aluste lahustumine vees pH-st.



$$\text{hape: } C_{w,tot}^{sat} = \frac{C_w^{sat}(HA)}{\alpha} \quad (10)$$

$$\text{alus: } C_{w,tot}^{sat} = \frac{C_w^{sat}(B)}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Joonis 4. Orgaanilise happe ja aluse lahustuvuse sõltuvus pH-st. Happe korral madalatel pH väärtustel määrab lahustumise küllastuskontsentratsiooni $C_{w,tot}^{sat}$ neutraalsete osakeste lahustumine, kõrge pH-l sõltub lahustuvus aga mittedissotsieerunud osakeste hulgast α .

pH mõju kahefaasilisele süsteemile vesi-õhk

Vesi-õhk jaotus: mida enam on vähelahustuv orgaaniline aine (alus või hape) dissotsieerunud, seda.....on selle lahustuvus vees ja seega võiks eeldada, et seda.....neutraalseid osakesi gaasifaasis.

Orgaanilise happe jaotustegurit õhk-vesi süsteemis võib väljendada:

$$D_{\text{õhk-vesi}} = \frac{[HA]_{\text{õhk}}}{[HA]_{\text{vesi}} + [A^-]_{\text{vesi}}} \cdot \frac{[HA]_{\text{vesi}}}{[HA]_{\text{vesi}}}$$

Seades tulemust ümber, saame

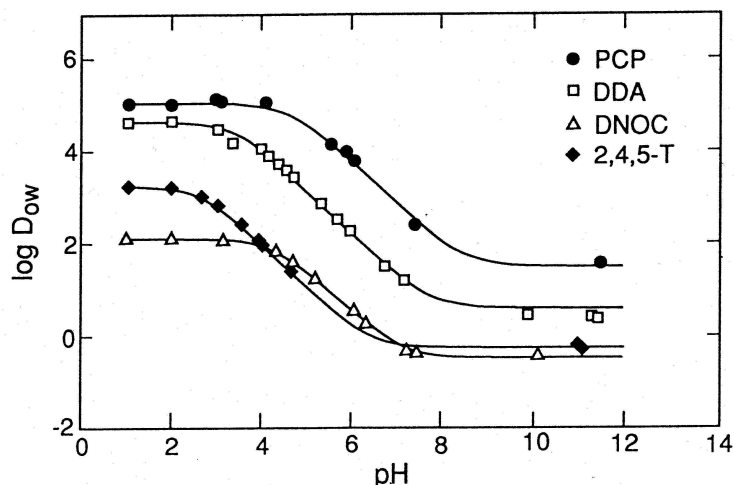
$$D_{\text{õhk-vesi}} = \frac{[HA]_{\text{vesi}}}{[HA]_{\text{vesi}} + [A^-]_{\text{vesi}}} \cdot \frac{[HA]_{\text{õhk}}}{[HA]_{\text{vesi}}}$$

Asendades valemities 8 ja 2, saame

$$D_{\text{õhk-vesi}} \cong \alpha \cdot K_H',$$

kus K_H' väljendab aine jaotumist õhk-vesi faasi vahel ehk näitab suhet $\frac{[HA]_{\text{õhk}}}{[HA]_{\text{vesi}}}$

Kahefaasilisele süsteemi org. solvent-õhk sõltuvus pH-st



Joonis 5. Erinevate orgaaniliste ühendite jaotuse n-oktanol-vesi süsteemis sõltuvus pH-st, kus PCP – pentaklorofenool ($pK_a=4,75$), DDA – 4-kloro- α -(4klorofeniül)benseenatseethape ($pK_a=3,66$), DNOC – 2-metüül-4,6-dinitrofenool ($pK_a=4,46$) ja 2,4,5-T – 2,4,5-triklorofenoksü atseethape ($pK_a=2,83$).

Kokkuvõtlikult:

Happe puhul $D_{\text{õhk-vesi}}(HA, A^-) \cong \alpha \cdot K'_H$ ja aluse puhul $D_{\text{õhk-vesi}}(B, BH^+) \cong (1 - \alpha) \cdot K'_H$

Org.solvent-vesi jaotuse korral

$$D_{\text{õhk-vesi}}(HA, A^-) \cong \alpha \cdot K_{OW}, \quad D_{\text{õhk-vesi}}(B, BH^+) \cong (1 - \alpha) \cdot K_{OW}$$

kus $D_{\text{õhk-vesi}}$ – org. happe õhk-vesi jaotustegur (distribution air-water)

Ülesanne 9

Leidke, kui suure osa (fraktsiooni) moodustavad pentaklorofenooli ($pK_a=4,75$) neutraalsed happe molekulid vihmavee tilgas ($pH=4$) ja järvevees ($pH=8$) 25°C juures! Kas on tegemist nõrgavõi tugeva happega?

Ülesanne 10

Oletame, et veetilk ($V=0,1\text{ml}$), mis on piserdatud 100 l õhku sisaldab a) 4-kloro-2-nitrofenooli ja b) aniliini. Leidke nende molekulide suhteline hulk veetilgas 25°C juures tingimustel, kui $pH=4$ ja kui $pH=7$.

4-kloro-2-nitrofenool: $pK_a=6,44$
 $K'_H=5,2 \cdot 10^{-4}$

Aniliin: $pK_a=4,63$
 $K'_H=1,4 \cdot 10^{-4}$

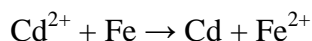
Kui gaasifaasis on ainult neutraalsed osakesed, on ühendi osa (fraktsioon) vedelfaasis

määratud seosega: $f_{\text{vees}} = \frac{1}{1 + D_{\text{av}} \frac{V_{\text{õhk}}}{V_{\text{vesi}}}}$

Redoksprotsessid

Reaktsioonid oksüdatsiooni astme muutumisega

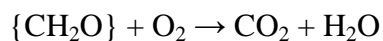
Nt vees lahustunud kaadmiumioon Cd^{2+} eemaldatakse reoveest reaktsioonil metallilise rauaga:



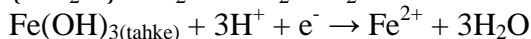
See reaktsioon on kahe poolreaktsiooni summa:



Keskkonnas olulised redoksreaktsioonid



Miks need on redoksreaktsioonid?



Happelisus-aluseliskus ja redoks

H^+ iooni kontsentratsioon \rightarrow happeline või aluseline keskkond

e^- aktiivsus (konts.) \rightarrow oksüdeeriv või redutseeriv keskkond

vähe H^+ \rightarrow aluseline	väike e^- aktiivsus \rightarrow oksüdeeriv keskkond
palju H^+ \rightarrow happeline	suur e^- aktiivsus \rightarrow redutseeriv keskkond

Need protsessid võivad olla omavahel seotud, nt:

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}^+$ *Happeline kaevandusvesi sisaldab hüdreeritud Fe(III)iooni, mis annab kergest H ära*

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ *Sama ioon liidab kergesti elektroni, moodustades lahustuva Fe(II)iooni*

Sageli on elektronide üleminek redoksreaktsioonis seotud H^+ liikumisega

Nt kui Fe(II)-ioon loovutab elektroni pH 7 juures, moodustub vees halvasti lahustuv

Fe(III)

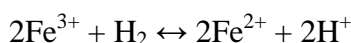


Kui H^+ iooni kontsentratsiooni iseloomustab pH, siis e^- aktiivsust $\mathbf{pE} = -\log \mathbf{a_e}$.

Mida suurem pE väärtus, seda tingimused

Mida madalam pE väärtus, seda tingimused

Redoksreaktsioon, standardpotentsiaal ja Nernsti võrrand

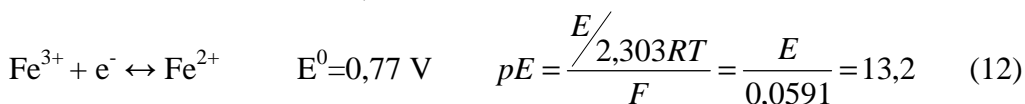


Millised on selle reaktsiooni 2 poolreaktsiooni?

Kui need kaks poolreaktsiooni läbi viia elektrokeemilises rakus, kus mõlemad reaktsioonid kulgevad ruumiliselt eraldatuna, kuid ühendatuna soolasillaga, siis viies neisse elektrodid saame voltmeetriga mõõta voolu tugevust. Viimane iseloomustab reaktsioonide kulgemise suunda. Kuna elektronide loovutamise ja liitmise reaktsioonid on ruumiliselt eraldatud, siis omandab üks elektrod positiivse potentsiaali ja teine negatiivse ning selline potentsiaalide erinevus põhjustab reaktsiooni kulgemise ühes või teises suunas.

Mis on potentsiaal? Töö või energia hulk, mida on vaja rakendada, et viia elektron pinnast lõpmatu kaugele vaakumis. Elektrokeemiline potentsiaal – kui suurt energiat peame rakendama, et viia elektron ühelt elektrodilt teisele.

Potentsiaalide väärtuste võrdlemiseks on võetud H/Pt elektroodi potentsiaal võrdseks 0, seda nimetatakse ka vesiniku standardpotentsiaaliks.



temperatuuril 25° C

Erinevaid elektronide ülemineku tõttu toimuvaid muutusi süsteemis iseloomustab kokkuvõtlikult **Nernsti võrrand**

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{C_{\text{oksideerija}}}{C_{\text{redutseerija}}} = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = E^0 + \frac{0,0591}{n} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (13)$$

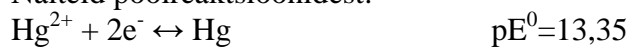
$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \log \frac{C_{\text{oksideerija}}}{C_{\text{redutseerija}}} = pE^0 + \frac{1}{n} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (14)$$

Ülesanne 11

Leidke happelise kaevandusvee pE väärtus, kui selle Fe^{3+} sisaldus on $7,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ja Fe^{2+} kontsentratsioon on $3,71 \cdot 10^{-4} \text{ M}$! (V: 14,5)

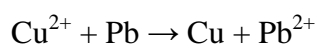
Poolreaktsioonidest kogu reaktsioon. Reaktsiooni suund

Näiteid poolreaktsioonidest:

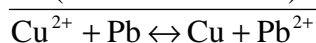
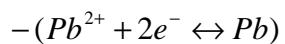
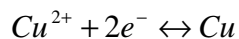


Kuidas saab pE^0 väärtuste järgi hinnata reaktsiooni kulgemise suunda?

Läbi pliidi sisaldavate torude voolab vesi, kus on lahustunud Cu^{2+} ning osa vasest sadeneb torude pinnale. Seega võiks kulgeda selline reaktsioon



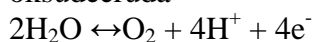
Selline reaktsioon saab toimuda, kuna Cu^{2+} nn soov liita elektrone on suurem kui Pb võime neid loovutada, seega võime poolreaktsioonid lahutada:



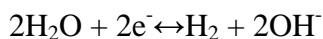
$pE = 5,71 - (-2,13) = 7,84$ → positiivne pE väärtus näitab, et reaktsiooni suund on vasakult paremale

pE väärtused vees

Vees sõltuvad mitmete reaktsioonide pE väärtused keskkonna pH-st. Vesi võib nii oksüdeeruda



kui redutseeruda

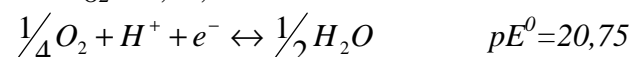


Need reaktsioonid määravad ära vesikeskkonnas toimuvate reaktsioonide pE vahemiku.

Samuti limiteerivad O_2 ja H_2 sisaldused õhus, st 1,00 atm O_2 juures toimuv

poolreaktsiooni pE väärtus on oksüdeerimise limitatsiooniks ja vastav redutseerimise piir on 1,00 atm H_2 juures.

Kui $P_{\text{O}_2} = 1,00$, siis oksüdeerumise limitatsioon on



$$pE = pE^0 + \log\left(P_{\text{O}_2}^{1/4} [\text{H}^+]\right) \quad (15)$$

$$pE = 20,75 - pH \quad (16)$$

Redutseerumise piirang on:



$$pE = pE^0 + \log[\text{H}^+] \quad (17)$$

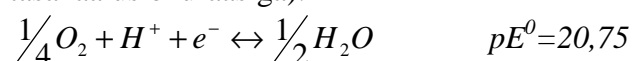
$$pE = -pH \quad (18)$$

Leia neutraalse vee (pH = 7) võimalike pE vahemik!

pE looduslikus vees

Loodusliku vee pE väärtusi saab leida, kui teame seda määravate osakeste tasakaalulisi kontsentratsioone.

Nt pH = 7 ja $P_{\text{O}_2} = 0,21$ juures saame arvutada aeroobse veekogu pE väärtuse (veefaas on tasakaalus õhufaasiga):

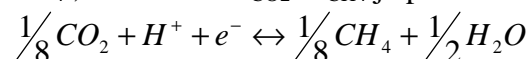


$$pE = pE^0 + \log\left(P_{\text{O}_2}^{1/4} [\text{H}^+]\right)$$

$$pE = 20,75 + \log\left\{(0,21)^{1/4} \cdot 1 \cdot 10^{-7}\right\} = 13,8$$

Kas sellise pE väärtuse juures on oksüdeerivad või redutseerivad keskkonnatingimused?

Milline oleks anaeroobsetes tingimustes veefaasi pE? Mikroorganismid toodavad CO_2 ja CH_4 , oletades et $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CH}_4}$ ja pH 7



Selle Nernsti võrrandi avaldis on

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \log \frac{C_{\text{oksideerija}}}{C_{\text{redutseerija}}} = 2,87 + \log \frac{\left[P_{\text{CO}_2}^{1/8} [\text{H}^+]\right]}{\left[P_{\text{CH}_4}^{1/8}\right]} = 2,87 + \log[\text{H}^+] = 2,87 - 7,00 = -4,13$$

Tabel 12. Veefaasis toimuvate redoksreaktsioonide pE° väärtusi

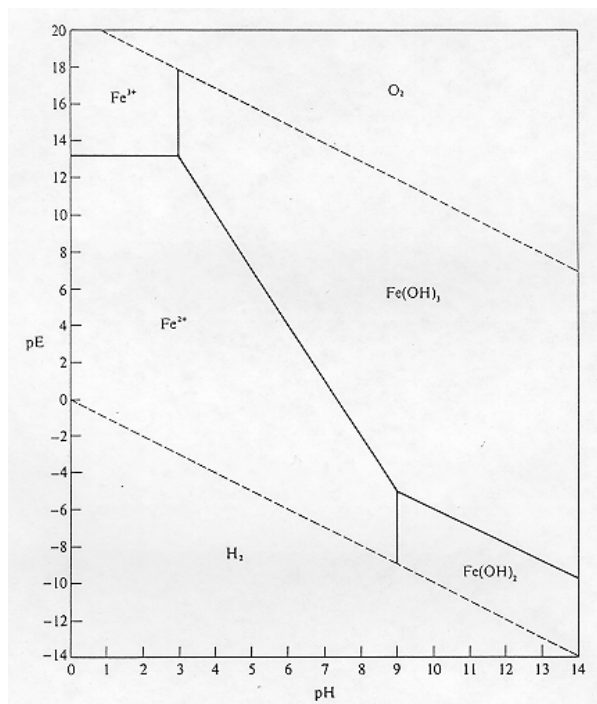
	Reaktsioon	pE°
1	$\frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+20,75
2	$\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{10} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	+21,05
3	$\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+14,15
4	$\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	+14,90
5	$\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	+15,14
6	$\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+9,88
7	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+6,94
8	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	+3,99
9	$\frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{6} \text{S}_{(\text{tahke})} + \frac{6}{3} \text{H}_2\text{O}$	+6,03
10	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{6} \text{S}_{(\text{tahke})} + \frac{6}{3} \text{H}_2\text{O}$	+5,75
11	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+4,13
12	$\frac{1}{2} \text{S}_{(\text{tahke})} + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+2,89
13	$\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+2,87
14	$\frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	+4,68
15	$\text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0,0
16	$\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \text{H}^+(\text{v}) + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{CH}_2(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-1,20

(v) tähistab $a_{\text{H}^+} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

pE-pH diagrammid

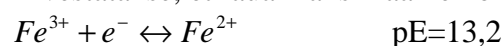
...on tavaliselt väga komplitseeritud.

Fe lihtsustatud pE-pH diagrammi koostamine



1. $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ $pE^0 = +13.2$ volts
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $K = 8 \times 10^{12}$
3. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $K = 9.1 \times 10^3$
4. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$

Arvestatakse, et raua maksimaalne kontsentratsioon vees on 10^{-5} mol/l.



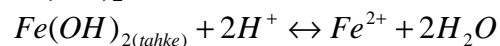
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ vaheline tasakaal

Kui $\text{pH} < 3$, siis on lahuses tasakaal raud (II) ja raud(III) vahel. Neid vorme eristava joone peal on lahuses $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ ja

$$pE = 13,2 + \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right], \text{ seega} \quad (19)$$

$$pE = 13,2 \quad (\text{ei sõltu pH-st})$$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}^{2+}$ vaheline tasakaal

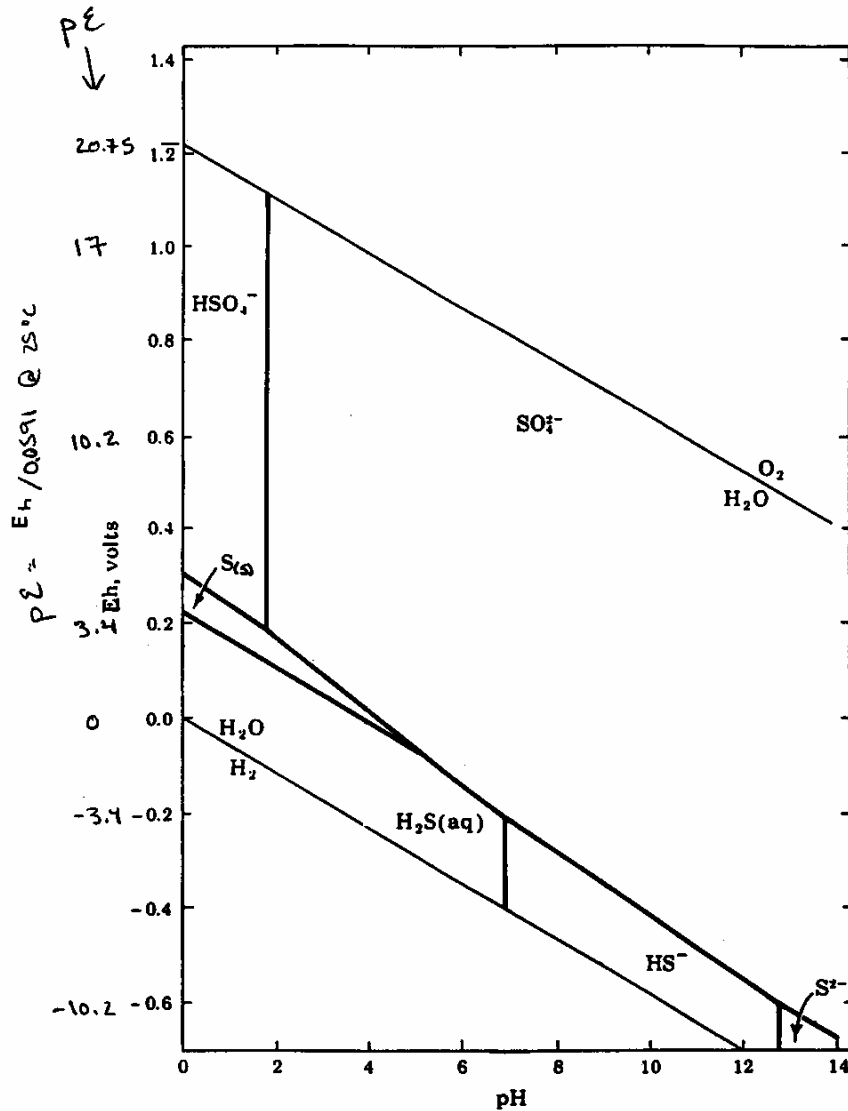


seejuures tasakaalukonstandi avaldis on $K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 8 \cdot 10^{12}$

$$pE = 4,3 - pH \quad (24)$$

Looduslikus vees pH vahemikuga 5...9 ja suhteliselt kõrge lahustunud hapniku kontsentratsiooniga (seega suhteliselt kõrge pE väärtusega) on hüdratiseeritud Fe^{3+} ioonid ($Fe(OH)_3$) ainuke anorgaaniline rauaosake vees, ülejäänud raud on seotud kompleksidesse. Madala pE korral on domineerivaks lahustunud Fe^{3+} .

Väävlivormide pE-pH diagramm



Joonis 6. Erinevate S vormide pE-pH diagram temperatuuril 25 °C ja rõhul 1 atm. Arvestatakse, et lahustunud väävlivormide maksimaalne kontsentratsioon vees on 10^{-3} mol/l.

How to create a pE-pH (or E_h -pH) diagram for the stable sulfur species at 25C and 1atm total pressure. (Total concentration of dissolved sulfur species = 0.001M)

Species to be considered: HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{S}(s)$, $\text{H}_2\text{S}(aq)$, HS^- , S^{2-}

We have 6 species, so we need 5 equations plus our "mass balance" equation (total dissolved S = 0.001M)

Reactions and constants we need to look up:

- 1) $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $pK_a = 1.9$
- 2) $\text{H}_2\text{S}(aq) \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $pK_a = 7.0$
- 3) $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ $pK_a = 12.9$
- 4) Something relating SO_4^{2-} (or HSO_4^-) to $\text{S}(s)$:
 $1/6 \text{SO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/6 \text{S}(s) + 2/3 \text{H}_2\text{O}$ $pE^\circ = 6.03$ (11)
- 5) and $\text{S}(s)$ to $\text{H}_2\text{S}(aq)$ (or HS^- or S^{2-}):
 $1/2 \text{S}(s) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{S}(g)$ $pE^\circ = 2.89$ (14)
 or SO_4^{2-} (or HSO_4^-) to $\text{H}_2\text{S}(aq)$ (or HS^- or S^{2-}):
 $1/8 \text{SO}_4^{2-} + 9/8 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/8 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ $pE^\circ = 4.25$ (13)
 $1/8 \text{SO}_4^{2-} + 5/4 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/8 \text{H}_2\text{S}(g) + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ $pE^\circ = 5.25$ (12)

Only need two of these last 4 equations! Can derive others by combining equations, (including Henry's Law if using $\text{H}_2\text{S}(g)$ rather than $\text{H}_2\text{S}(aq)$), but we'll use them all since we have them

Practical Limits - set by the environment:

1. Oxidation of Water



write as 1 electron reduction:

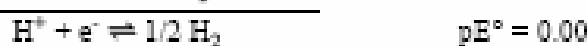


use Nernst equation:

$$pE = pE^\circ + \log (P_{\text{O}_2})^{1/4} (\text{H}^+) \quad (\text{where } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm})$$

$$pE = 20.75 - \text{pH}$$

2. Reduction of Water

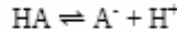


use Nernst equation:

$$pE = pE^\circ + \log (\text{H}^+) / (P_{\text{H}_2})^{1/2} \quad (\text{where } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm})$$

$$pE = - \text{pH}$$

Acid dissociation lines - General Case:



Use equilibrium expression:

$$K_a = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}]$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log [\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

line is where $[\text{A}^-]=[\text{HA}]$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow \text{not pE dependent!}$$

3. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-$ Equilibrium



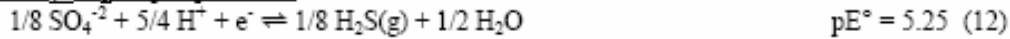
4. $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ Equilibrium



5. $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ Equilibrium



6. $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ Equilibrium



use Nernst equation:

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{5/4} (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})^{1/8}$$

at boundary, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$,

$$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = K_{\text{H}_2\text{S}} \times \text{P}_{\text{H}_2\text{S}}(\text{g}), \text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} = 0.99 \text{ (from table),}$$

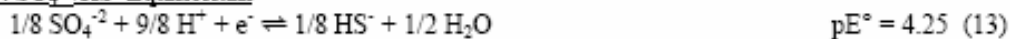
$$\text{therefore } K_{\text{H}_2\text{S}} = 0.10, [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] = 0.10(\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] = 0.10(\text{P}_{\text{H}_2\text{S}}), \text{P}_{\text{H}_2\text{S}} = 9.8 [\text{SO}_4^{2-}]$$

back into Nernst Equation:

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{5/4} + \log (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})^{1/8} \\ &= \text{pE}^\circ - 5/4 \text{pH} + \log ((\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (9.8)^{1/8} (\text{SO}_4^{2-})^{1/8}) \\ &= \text{pE}^\circ - 5/4 \text{pH} + \log (1/(9.8)^{1/8}) = \text{pE}^\circ - 5/4 \text{pH} - 0.12 \\ \text{pE} &= 5.13 - 5/4 \text{pH} \end{aligned}$$

7. $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ Equilibrium



use Nernst equation:

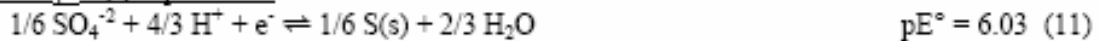
$$\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{9/8} (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (\text{HS}^-)^{1/8}$$

at boundary, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HS}^-]$,

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - 9/8 \text{pH}$$

$$\text{pE} = 4.25 - 9/8 \text{pH}$$

8. $\text{SO}_4^{2-}/\text{S(s)}$ Equilibrium



use Nernst equation: $\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{4/3} (\text{SO}_4^{2-})^{1/6}$ (solid activity = 1)

at boundary, $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{total dissolved S} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$,

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}^\circ - 4/3 \text{pH} + \log(10^{-3})^{1/6} = \text{pE}^\circ - 4/3 \text{pH} + 1/6(-3) \\ &= 5.53 - 4/3 \text{pH} \end{aligned}$$

9. $\text{H}_2\text{S(aq)}/\text{S(s)}$ Equilibrium



use Nernst equation: $\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)/(\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2}$

at boundary, $[\text{H}_2\text{S(aq)}] = \text{total dissolved S} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$,

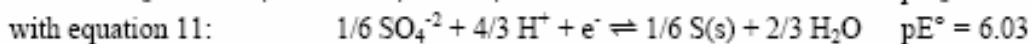
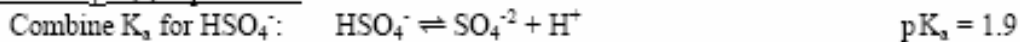
$$\text{H}_2\text{S(aq)} = K_{\text{H}_2\text{S}} \times \text{P}_{\text{H}_2\text{S(g)}}, \text{ where } K_{\text{H}_2\text{S}} = 0.10,$$

$$\text{P}_{\text{H}_2\text{S}} = 9.8[\text{H}_2\text{S(aq)}] = 9.8(10^{-3}) = 9.8 \times 10^{-3}$$

back into Nernst Equation:

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}^\circ - \text{pH} - 1/2 \log(9.8 \times 10^{-3}) = \text{pE}^\circ - \text{pH} + 1 = (2.89 + 1) - \text{pH} \\ &= 3.89 - \text{pH} \end{aligned}$$

10. $\text{HSO}_4^-/\text{S(s)}$ Equilibrium



use Nernst equation: $\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{4/3} (\text{SO}_4^{2-})^{1/6}$

where $(\text{SO}_4^{2-}) = K_a (\text{HSO}_4^-)/(\text{H}^+)$

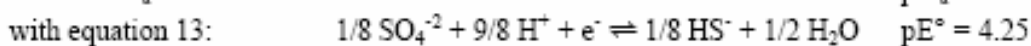
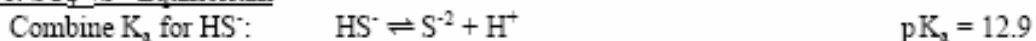
$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - 4/3 \text{pH} + \log (K_a (\text{HSO}_4^-)/(\text{H}^+))^{1/6}$$

at boundary, $[\text{HSO}_4^-] = \text{total dissolved S} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$,

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - 4/3 \text{pH} - 1/6 \text{pH} - 1/6 \text{p}K_a + 1/6 \log(10^{-3}) = 6.03 - 7/6 \text{pH} - 1/6(1.9) + 1/6(-3)$$

$$\text{pE} = 5.25 - 7/6 \text{pH}$$

11. $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ Equilibrium



use Nernst equation: $\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log (\text{H}^+)^{9/8} (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (\text{HS}^-)^{1/8}$

where $(\text{HS}^-) = (\text{S}^{2-})(\text{H}^+)/K_a$

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ + \log ((\text{H}^+)^{9/8} (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} (K_a)^{1/8}) / ((\text{S}^{2-})^{1/8} (\text{H}^+)^{1/8})$$

$$= \text{pE}^\circ - (9/8 - 1/8)\text{pH} - 1/8(\text{p}K_a) + \log(\text{SO}_4^{2-})^{1/8} / (\text{S}^{2-})^{1/8}$$

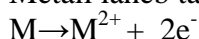
at boundary, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{S}^{2-}]$,

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - 1/8(\text{p}K_a) - \text{pH} = (4.25 - 1.61) - \text{pH}$$

$$\text{pE} = 2.64 - \text{pH}$$

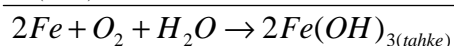
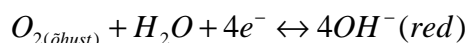
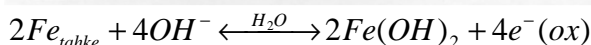
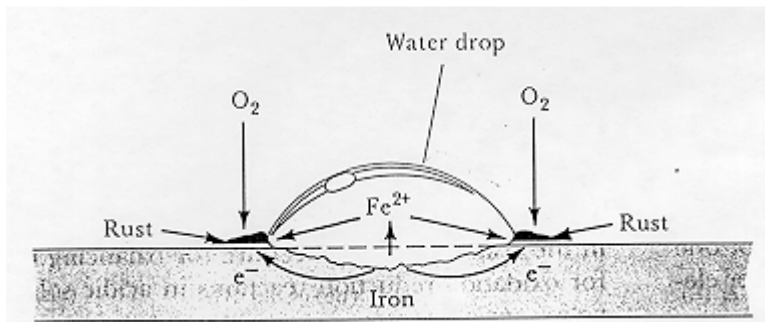
Korrosioon-enim tuntud redoksprotsess

Metall läheb tahkest faasist veefaasi:

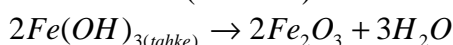


Miks on korrosioon ebasoovitav?

Kuidas Fe hakkab roostetama?



Fe^{2+} oksüdeerub õhuhapniku toimel Fe^{3+} iooniks ehk $Fe(OH)_{3(\text{tahke})}$ ja see laguneb raudoksiidiks (roosteks)



Ülesanded

1. Leidke pE väärtus õhuga kontaktis olevas lahuses (õhus on 21mahu% O_2), kui selle lahuse pH = 6! (Vastus: pE = 14,57)
2. Leidke O_2 osarõhk kaevandusvees, mille pH=2,00 ja $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$!
(V: $P_{O_2} = 6,2 \cdot 10^{-23}$)
3. Milline on Fe^{2+} iooni kontsentratsioon lahuses pH 6 ja pE väärtuse 2,58 juures, kui uuritav ioon on tasakaalus $Fe(OH)_3$ -ga? (V: $3,8 \cdot 10^{-4}$)
4. Milline on pE väärtus punktis, kus Fe^{2+} on tasakaalus $Fe(OH)_3$ -ga, keskkonnatingimustest on teada, et pH = 6 ja rauda on veefaasis lahustunud 10^{-4} mol/l?
5. Leia vee pH ja pE oksüdeeriva ja redutseeriva piiri omavaheline sõltuvus arvestades, et O_2 osarõhk vees on 0,21 atm. (V: pE = 20,58-pH, pE = -pH)
6. Leia Fe^{3+} -iooni kontsentratsioon, pE ja pH väärtused punktis, kus Fe^{2+} kontsentratsioon on 10^{-5} M ja $Fe(OH)_2 = Fe(OH)_3$. (V: pH=8,93, pE=-4,69, Fe^{3+} konts on $1,27 \cdot 10^{-23}$)
7. Millised järgmistest reaktsioonidest saavad toimuda?

$$Hg^{2+} + Pb^0 \rightarrow Pb^{2+} + Hg^0$$

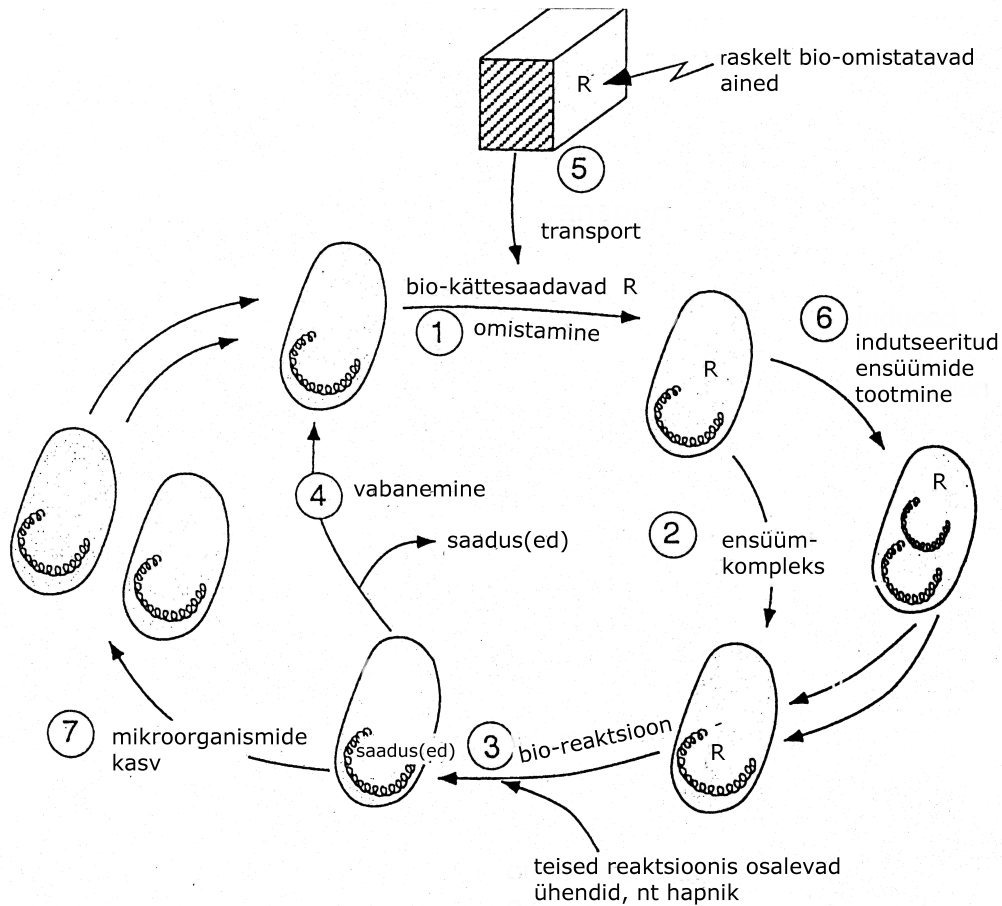
$$Cu^{2+} + Hg^0 \rightarrow Hg^{2+} + Cu^0$$

$$2H^+ + Pb^0 \rightarrow Pb^{2+} + H_2$$
8. Millise vormina on väävel looduslikus vees (pH umbes 6, oksüdeerivates tingimustes)?
9. Millise pH juures läheb sulfaatioon üle vees lahustunud H_2S , kui vee E=-0,2V? V: pH=6,8

10. Kui suur on H_2S osarõhk veekogu kohal ja milline on veekogu pH, kui selle $\text{pE} = -1,2$ V. Lahuse faasis on tasakaal $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ väävlivormide vahel ning veekogu sedimentides leidub rikkalikult FeS ($K_{\text{sp}} = 5,01 \cdot 10^{-18}$). Sulfiidiooni molaarsus vees lugeda võdseks H_2S molaarsusega. Divesiniksulfiidi Henry konstandi väärtus on $1 \cdot 10^{-3}$ M/atm.
V: $\text{pH} = 5,06$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 2,24 \cdot 10^{-6}$ atm/l
11. Leidke kolmikpunkti $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{S}_{(\text{solid})}$ iseloomustavad pE ja pH väärtused!
V: ligikaudselt $\text{pH} = 4,9$, $\text{pE} = 1,05$.

Biolagunemine

Kuidas toimub biolagunemine?



Joonis 7. Biotransformatsiooni protsessid

Biolagunemise kiirus :

*transpordiprotsessid

*ained on mikroorganismidele „võõrad“, rakkude välismembraanidel puuduvad süsteemid ainega interakteerumiseks

ainete omandamine võib olla **aktiivne** – väliste membraanide ja teatud ainete vahel on tugev interaktsioon

passiivsed – ksenobiootilised ained difundeeruvad ja/või lahustuvad sobilike tingimuste olemasolul organismi, nt mittepolaarsed ained lahustuvad lipiididerikkas väliskihis

Erinevates keskkondades on metaboolselt aktiivsed teatud aine suhtes kindlad organismid.

Oulised on keskkonnatingimused – O₂ kontsentratsioon, pE ja pH

Mida tähendab aeroobne, anoksiline ja anaeroobne keskkond?

Mikroorganismide Šveitsi nuga

Looduslikel mikroorganismidel on vaja toime tulla uute ksenobiootiliste ainetega. Tundmatu aine lagundamise esmaseks etapiks on sageli oksüdeerimine – aine muudetakse polaarsemaks. Saadus võib sobida metabolismi (lagunemisprotsessi) või lahustuda kergemini vees kandudes keskkonnast välja.

Selline lagundamine ei ole omane kõikidele organismidele, sest poleks sel juhul energeetiliselt kasulik (sama, kui kannaks 1 asemel 10 Šveitsi nuga kaasas). Siiski on see seletatav olukorraga, kui toimub spetsiifiliste orgaaniliste ainete degradatsioon sobilike organismide lisamiseta keskkonda.

Nt asendatud benseenid oksüdeeritakse katehooliks:

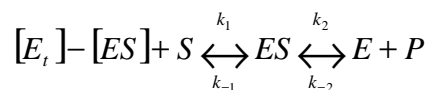
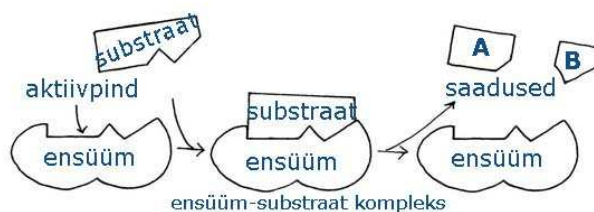
Katehool ja ta derivaadid on mitmete looduslike ainete lagunemise vaheproduktid.

Michaelis-Menteni võrrand – biolagunemise protsesside kiirus

Mikroorganismides toimuvad protsessid substraadi lagundamisel on ensüümatalüütilised reaktsioonid, mis alluvad ensüümikineetikale

Antud ensüümi kontsentratsiooni juures sõltub ensüümreaktsiooni kiirus substraadi kontsentratsioonist. Graafiliselt väljendab reaktsiooni kiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahelist sõltuvust hüperbool - madalatel substraadi kontsentratsioonidel on reaktsioon esimest, kõrgematel aga null - järku.

Seda asjaolu kasutasid Michaelis ja Menten 1913. aastal fundamentaalse fermentatiivse kineetika teooria rajamisel. Teooria aluseks oli eeldus, et ensüümreaktsiooni protsessis tekib ensüüm - substraat kompleks, mis laguneb seejärel vabaks ensüümiks ja produktiks.



$$V_1 = k_1[S]([E_t] - [ES])$$

$$V_2 = k_2[ES] + k_{-1}[ES]$$

kus: E, S, P - tähistavad vastavalt ensüümi, substraati ja produkti

V - reaktsioonide kiirused

k - reaktsioonide kiiruskonstandid

[E_t] - ensüümi summaarne kontsentratsioon

[S_t] ≈ [S], kuna substraadi summaarne kontsentratsioon [S_t] >> [ES].

Ensüümkineetika põhivõrrandi (25) tuletamiseks eeldatakse, et ensüüm-produkt kompleksi tekkimise tõenäosus on nullilähedane. Kompleksi ES tekkekiirus V_1 on tasakaaluolekus võrdne selle lagunemiskiirusega V_2 ning produkti moodustumiskiirus sõltub konstandist k_2 ja ensüüm-substraat kompleksi tasakaalulisest kontsentratsioonist.

$$V = \frac{k_2 [E_t][S]}{K_m + [S]} = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (25)$$

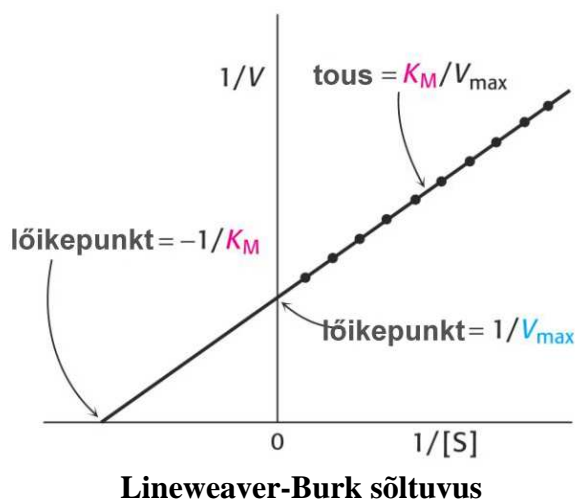
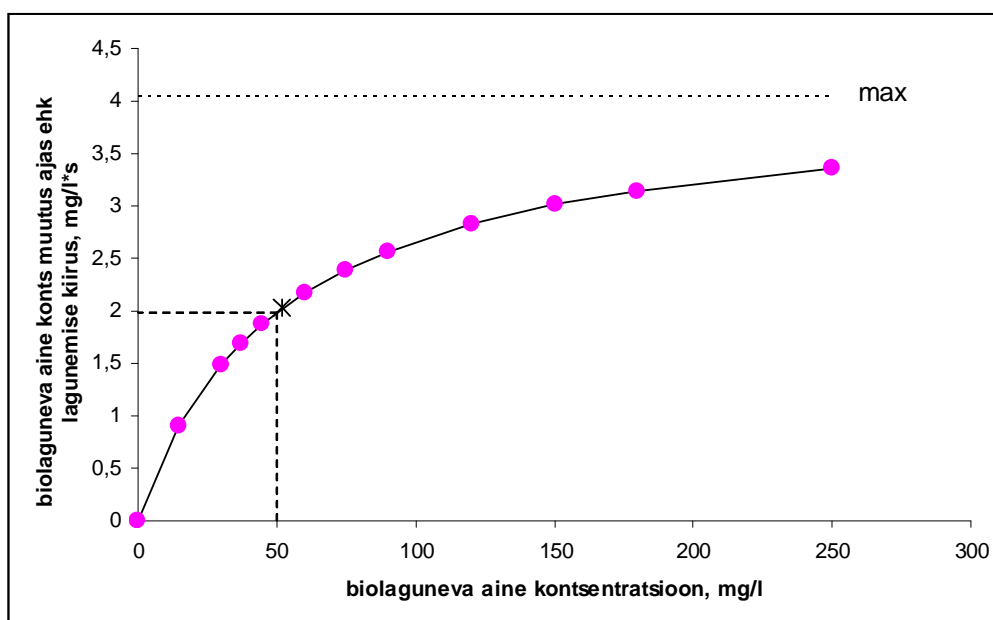
V - reaktsioonide kiirused

k - reaktsioonide kiiruskonstandid

$[E_t]$ - ensüümi summaarne kontsentratsioon

$[S]$ – substraadi kontsentratsioon ehk orgaanilise aine kontsentratsioon

K_m - tasakaalukonstandi pöördväärtus, mida nimetatakse Michaelise konstandiks või poolküllastuskonstandiks



Joonis 8

Reaktsiooni maksimaalne kiirus saavutatakse kõrge substraadi kontsentratsiooni korral kui kõik ensüümsentrid on küllastatud. Suurus K_m sõltub substraadi omadustest, reaktsioonisegu pHst ja temperatuurist. Juhul kui ensüüm on võimeline katalüüsima mitme lähedaste omadustega substraadi muundumist, vastab igale substraadile erinev, individuaalne K_m väärtus. Esimeses lähenduses kulgeb reaktsioon seda kiiremini, mida väiksem on K_m .

Ülesanne 11

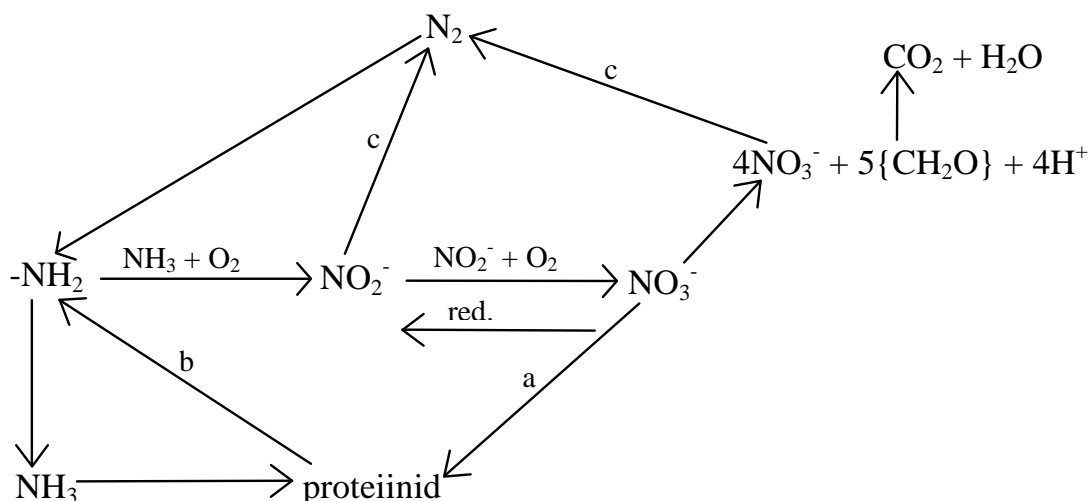
Leidke orgaanilise aine kontsentratsioon poole küllastuse juures, kui reaktsiooni maksimaalne kiirus on $4,054 \text{ mg/(l*s)}$ ja $K_m = 52,14$. Kui palju ainet sellisel juhul lagundatakse 1 liitri lahuse kohta?

Küsimus

Miks lagunemine ei saa toimuda kunagi maksimumkiirusega, ehk miks V ja V_{\max} ei saa olla võrdse väärtusega?

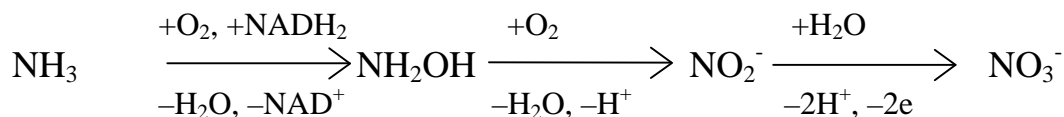
Lämmastikuringe

Lämmastikku esineb nii atmosfääris kui anorgaanilistes ja orgaanilistes ainetes. Lämmastikutsükli (joonis 9) kuuluvad lämmastiku fikseerimine, assimilatsioon, nitrifikatsioon, nitraadi redutseerumine madalama oksüdatsiooniastmega ühendiks ning denitrifikatsioon.

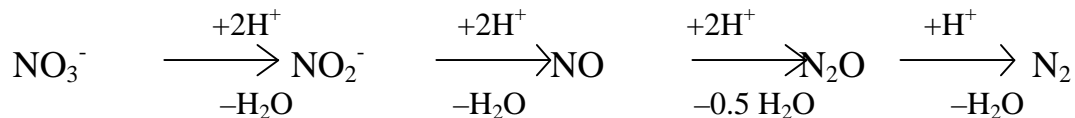


Joonis 9. Lämmastiku esinemine erinevates vormides lämmastikutsükli, kus a - redutseerumine taimedes, b - lagunemine ja c - denitrifikatsioon.

Nitrifikatsioon



Denitrifikatsioon



Nitrifikatsiooni inhibeerimine

Katsenõudes:

- Tsentrifugeeritud aktiivmuda
- Foonilahus $NaHCO_3$ 5.04 g/l ja $(NH_4)_2SO_4$ 2.65 g/l
- Inhibeeriv lahus (reovesi) - sama kogus, kuid erinev kontsentratsioon

Miks lisatakse süsteemi $NaHCO_3$ ja $(NH_4)_2SO_4$?

Kuidas tagatakse piisav lahustunud hapniku kontsentratsioon?

Praktiline ülesanne

Mitu ml peaks võtma $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lahust, et saada 1 liitri foonilahuse kontsentratsiooniks $56 \text{ mgNH}_4\text{-N/l}$?

Denitrifikatsiooni uurimine

Katsenõudes:

- Aktiivmuda
- Süsinikuallikas – kas atsetaadilahus või sissevool
- Nitraadi lahus
- Anoksilised tingimused, kindel temperatuur

Kuidas leitakse denitrifikatsioonikiirus?

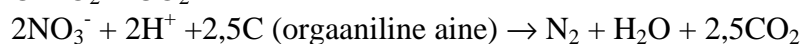
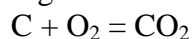
Aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimine

Aktiivmuda suspensioonile lisatakse teadaolevas kontsentratsioonis toksilist ühendit ja uuritakse hapnikutarbe kiiruse vähenemist.

Miks on vajalik pimekatse ja füüsikalise-keemilise hapnikutarbe mõõtmine?
Mida saab selle testi tulemustest järeldada?

Ülesanne 12

Reovett lahustunud hapniku sisaldusega $8 \text{ mg O}_2/\text{l}$, NO_3^- iooni kontsentratsiooniga 10^{-3} M ja lahustunud orgaanilise aine (C) sisaldusega 10^{-2} M säilitatakse kinnises konteineris. Reovesi sisaldab rikkalikult mikroorganisme, seega saab toimuda edukalt orgaanilise aine lagundamine ja denitrifikatsiooniprotsess.



Milline järgmistest väidetest on tõsi:

- a) kogu süsteemis olev orgaaniline aine kasutatakse ära
- b) osa O_2 jääb lahusesse
- c) osa NO_3^- ioone jääb lahusesse
- d) deni kasutab ära rohkem orgaanilist ainet kui aeroobne hingamine
- e) reovee koostis püsib muutumatuna.